

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 7월 3일 (03.07.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/104616 A1

- (51) 국제특허분류:
C08J 5/18 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
C08L 1/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011383
- (22) 국제출원일: 2013년 12월 10일 (10.12.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0156626 2012년 12월 28일 (28.12.2012) KR
- (71) 출원인: (주) 효성 (HYOSUNG CORPORATION)
[KR/KR]; 121-720 서울시 마포구 마포대로 119 효성빌딩 (공덕동), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김영수 (KIM, Young-Soo); 467-761 경기도 이천시 부발읍 경충대로 2050 번길 15-44 304 동 102 호 (현대성우 3 단지 아파트), Gyeonggi-do (KR). 김용원 (KIM, Yong-Won); 137-935 서울시 서초구 남부순환로 2183 201 동 705 호 (방배동, 방배래미안타워), Seoul (KR). 전용현 (JEON, Yong-Hyun); 435-825 경기도 군포시 금정로 42 번길 17 102 동 705 호 (금정동, 금정동 쌍용아파트), Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 김홍균 (KIM, Hong-Gyun); 135-909 서울시 강남구 강남대로 94 길 67, 4 층 (역삼동, 우영빌딩), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

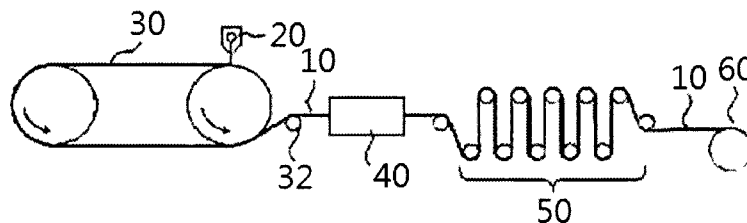
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, 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 제 21 조(3))

(54) Title: FATTY ACID CELLULOSE ESTER FILM HAVING ACETYL GROUP AND BUTYRYL GROUP

(54) 발명의 명칭: 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름



(57) Abstract: The present invention relates to a fatty acid cellulose ester film having an acetyl group and a butyryl group, wherein a degree of substitution can be lowered using CAP and CAB materials and a mixture material mixed of TAC and an additive, as a material for a retardation film, the phase difference expression according to the substitution of butyrate can be improved by low-substituting the functional group of a material with butyrate, compared with a conventional film, it is possible to use no additive for the phase difference expression so as to simplify a preparation method, and it is possible to compensate with excellent visibility when applied to a display in a practical manner.

(57) 요약서: 본 발명은 위상차 필름의 원료로 CAP, CAB 원료 및 TAC에 첨가제를 혼합한 혼합원료를 사용하여 치환도를 낮출 수 있으며, 기존 필름 대비 원료의 기능성 그룹을 부티레이트로 저치환하여 부틸릴 치환에 따른 위상차 발현성을 증대시킬 수 있음은 물론, 위상차 발현을 위한 첨가제의 미사용이 가능하여 제조공법을 단순화 할 수 있고, 실제 디스플레이에 적용 시 우수한 시인성을 보강할 수 있는 아세틸기 및 부틸릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름에 관한 것이다.



WO 2014/104616 A1

명세서

발명의 명칭: 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름

기술분야

- [1] 본 발명은 셀룰로오스 에스테르 필름에 관한 것으로, 보다 상세하게는 위상차 필름의 원료로 셀룰로오스 에스테르에 첨가제를 혼합한 혼합원료를 사용하여 디스플레이에 적용 시 시인성을 보상할 수 있는 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름에 관한 것이다.

배경기술

- [2] IT산업의 급속한 발전에 따라 정보화 기기, 특히 디스플레이 장치의 박막화, 경량화에 대한 요구가 증대되고 있다. 이에 따라 액정표시장치(LCD) 등에 사용되는 편광판 보호 필름도 박막형 제품에 대한 시장의 관심이 높아지고 있다.
- [3] 최근, 액정 표시 장치의 박형 경량화, 대형 화면화, 고정밀화의 개발이 진행되고 있다. 그에 수반하여, 액정표시 장치의 시야각 개선이나 콘트라스트(위상차) 개선에 사용되는 광학 필름에의 광폭화, 박막화, 고품질화의 요구는 급속하게 높아져 오고 있다. 광학 필름이 액정 표시 장치의 시야각이나 콘트라스트를 적절하게 개선하기 위해서는, 고정밀하게 제어된 필름면내 및 필름 두께 방향의 리타레이션이나 배향각의 균일성, 필름 막 두께의 균일성 등이 요구된다. 상기 필름의 리타레이션이나 배향각, 막 두께를 고정밀하게 제어하고, 부여하는 방법으로서, 중형의 순차 연신으로 이루어지는 순차 2축 연신이 일반적으로 이용되고 있다.
- [4] 편광판 보호 필름으로는 주로 셀룰로오스 에스테르 필름을 사용하고 있다. 그러나 이러한 셀룰로오스 에스테르 필름을 박막형으로 성형할 경우 일반적으로 투습성이 취약하여 팽창에 의한 치수안정성에 문제가 발생하고 있으며, 특히 고온 다습한 환경에서의 내구성 저하로 인해 액정표시장치의 기능 저하에 큰 영향을 미치게 된다. 또한 박막화로 인한 필름의 강도와 표면경도 저하의 문제도 있다.
- [5] 이에 일본공개특허 제2002-22956호에서는 폴리에스테르 또는 폴리에스테르 에테르를 함유시켜 필름의 치수 안정성을 개선코자 하였으나 보관 안정성이 떨어지는 단점이 있으며, 일본 공개특허 제2007-84692호에서는 양 말단에 벤젠 카르복실산 또는 페놀 잔기를 가지며, 지방족 환형 글리콜 및 지방족 환형 이염기산을 가지는 에스테르계 가소제를 함유시킨 셀룰로오스 에스테르 필름을 제시하고 있으나 치수 안정성 면에서 만족할 만한 성능을 얻지 못하였다.
- [6] 또한, 이와 관련된 종래기술에 따른 셀룰로오스 에스테르 필름으로서, 한국공개특허 2006-0042257호에서는 아실기 치환도가 1~3 이고, 아세틸기 치환도가 2.2 미만인 것으로 기재되어 있고, 한국공개특허

2007-0022782호에서는 셀룰로오스의 수산기에 대한 아실 치환도가 1.5~2.3으로 기재되어 있는 반면에, NaOH 또는 KOH 용액에 대한 면 위상차와 두께방향 위상차에 대한 성능이 기재되어 있지 않으며, WO공개특허

2008-120595호에서는 포스포나이트 구조를 가지는 인계 화합물을 포함하고 있으나 부티릴 치환도, 하이드록실 치환도에 대해서는 언급이 없으며, WO

2006-073064호에서는 셀룰로오스 수산기의 일부 또는 전부가 아세틸기와 부티릴기로 치환되는 내용이 기재되어 있다.

- [7] 그러나, 종래기술에서도 필름의 셀룰로오스에 대해 부티릴 치환을 수행한 후 사용하였으나, 치환도가 높았기 때문에 필름의 제조 후 부티레이트 고유의 악취가 발생한다는 문제점이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 상기한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 위상차 필름의 원료로 셀룰로오스 에스테르에 첨가제를 혼합한 혼합원료를 사용하여 치환도를 낮출 수 있는 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [9] 본 발명은 기존 필름 대비 원료의 기능성 그룹을 부티레이트로 저치환하여 부티릴 치환에 따른 위상차 발현성을 증대시킬 수 있는 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.
- [10] 본 발명은 기존 필름 대비 원료의 기능성 그룹을 부티레이트로 저치환하여 위상차 발현을 위한 첨가제의 미사용에 따른 제조 공법을 단순화가 가능하고, 실제 디스플레이에 적용 시 우수한 시인성을 보상할 수 있는 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.
- [11] 본 발명은 상기한 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [12] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 일 태양에 따르면, 광학 필름 전중량에 대해서 85 내지 95%의 셀룰로오스 에스테르와 5 내지 15%의 방향족 또는 지방족 폴리머로 구성되고, 그리고 벤젠환을 8 내지 15개 포함하는 첨가제가 함유된 위상차 필름인 것을 특징으로 하는 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 제공된다.
- [13] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 셀룰로오스 에스테르는 하기 식 (1) 및 (2)를 만족한다.
- [14] $2.0 \leq X+Y \leq 2.9$ ----- 식 (1)
- [15] $0.1 \leq Y \leq 0.8$ ----- 식 (2)
- [16] (여기서, X는 아세틸기의 치환도를 나타내고, Y는 부티릴기의 치환도를

나타낸다)

- [17] 또한, 면위상차와 두께 방향 위상차의 총 변화량($R_o + R_{th}$)이 15nm 이하이고, 폭방향 20~50% 연신, 박리 시 필름의 단위 면적당 잔류용매량 10~100%을 가지며, 면방향 위상차(R_o)가 23°C, 55%RH의 조건하에서 20nm 이상 200nm 이하이고, 두께 방향 위상차(R_{th})가 23°C, 55%RH의 조건하에서 70nm 이상 300nm 이하이다.
- [18] 본 발명의 다른 태양에 따르면, 상기 일 태양에 따른 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름이 다이롤 통해 벨트의 표면으로 캐스팅 원액을 압출하여 시이트 형태로 도포하고, 스틸 컨베이어 벨트 및 박리 롤을 통과한 후, 제 1건조구간에서 길이 방향(MD) 및 폭 방향(TD)의 연신이 이루어지고, 제 2건조구간에서 잔류용매를 증발시키는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [19] 이상에서 설명한 바와 같이 상기와 같은 구성을 갖는 본 발명에 따른 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름은, 위상차 필름의 원료로 CAP, CAB 원료 및 TAC에 첨가제를 혼합한 혼합원료를 사용하여 치환도를 낮추어 악취를 줄일 수 있고, 기존 필름 대비 원료의 기능성 그룹을 부티레이트로 저치환하여 부틸릴 치환에 따른 위상차 발현성을 증대시키고, 또한 위상차 발현을 위한 별도의 첨가제 사용이 요구되지 않으며, 실제 디스플레이에 적용 시 우수한 시인성 보상 성능을 갖는다는 등의 효과를 거둘 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 본 발명에 따른 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 개략구조도.
- [21] 도 2는 본 발명에 따른 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 제조에 사용될 수 있는 필름 제조 장치의 전체 개략도.
- [22] 도 3는 도 2에 도시된 필름 제조 장치에 있어서, 다이(Die) 및 벨트(Belt) 부분의 확대 단면도.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [23] 이하, 본 발명에 의한 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하면서 상세하게 설명한다. 또한, 본 실시예에서는 본 발명의 권리범위를 한정하는 것은 아니고, 단지 예시로 제시한 것이며, 그 기술적인 요지를 이탈하지 않는 범위 내에서 다양한 변경이 가능하다.
- [24] 본 발명에 따른 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름은, 광학 필름 전중량에 대해서 85 내지 95%는 셀룰로오스 에스테르를 포함하고, 5 내지 15%는 방향족 또는 지방족 폴리머로 구성되며, 벤젠환을 8

내지 15개 포함하는 첨가제가 함유된 아세탈기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름으로서, 하기와 같은 식 (1) 및 (2)의 치환 범위를 동시에 만족하는 것을 특징으로 하는 위상차 필름에 관한 것이다.

[25] $2.0=X+Y=2.9$ ----- 식 (1)

[26] $0.1=Y=0.8$ ----- 식 (2)

[27] (여기서, X : 아세탈기의 치환도, Y : 부티릴기의 치환도이다.)

[28]

[29] 본 발명에 따른 셀룰로오스 에스테르 필름에 사용되는 셀룰로오스 에스테르는, 런터 펄프, 목재 펄프 및 케나프 펄프 중에서 선택한 1종 이상으로부터 유래하는 셀룰로오스를 이용하고, 이들에 아세트산 무수물, 프로피온산 무수물 또는 부티르산 무수물을 통상법에 의해 반응시켜 얻어지는 것으로, 셀룰로오스의 수산기에 대한 총 아실기의 치환도가 2.0 ~ 2.9 인 셀룰로오스트리아세테이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 셀룰로오스아세테이트부틸레이트 및 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트부틸레이트 중에서 선택한 1종 이상이 바람직하다.

[30] 총 아실기의 치환도가 2.0 미만이면, 투습도가 나빠지고, 알칼리비누화 처리에서 접착각이 저하되기 어렵고, 편광자와의 접착성이 떨어지는 문제가 있을 수 있다. 반대로, 총 아실기의 치환도가 2.9를 초과하면 위상차 값 제어가 어렵다. 이러한 셀룰로오스 에스테르의 수평균 분자량은 70,000 ~ 200,000, 중량평균 분자량은 150,000~500,000이며, 바람직하게는 수평균 분자량 80,000~150,000, 중량평균 분자량 200,000~350,000를 갖는 것이 기계적 강도면에서 좋다. 통상, 셀룰로오스 에스테르는 반응 및 수세 처리 등의 과정을 거쳐 플레이크상이 되어 그 형상으로 사용되지만, 입경을 0.05 ~ 2.0 mm의 범위로 하는 것이 용해성 면에서 바람직하다.

[31] 특히, 본 발명의 바람직한 실시예에 있어, 아세탈기 및 부틸리기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 NaOH 또는 KOH 용액에 대한 변화는 면방향 위상차(Ro)와 두께 방향 위상차(Rth)의 총 변화량(Ro+Rth)이 15nm 이하의 성능을 가지며, 폭방향으로는 20~50% 연신, 박리 시 필름의 단위 면적당 잔류용매량은 10~100%을 가지며, 또한 면방향 위상차(Ro)가 23, 55%RH의 조건하에서 20nm 이상 200nm이하이고, 두께 방향 위상차(Rth)가 23, 55%RH의 조건하에서 70nm 이상 300nm 이하의 값을 갖는다.

[32] 본 발명에 따른 아세탈기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름은 용매 캐스트법에 의해 제조하는 것이 바람직한데, 용매 캐스트법은 셀룰로오스 에스테르, 위상지연 저하제, 기타 첨가제를 용매에 용해시킨 후, 이 용액을 지지체 상에 캐스팅하고, 용매를 증발시켜 필름을 형성하는 방법이다.

[33] 상기 용매로는 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산아밀, 포름산에틸, 아세톤, 시클로헥사논, 아세토아세트산메틸, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 1,4-디옥산, 2,2,2-트리플루오로에탄올,

- 2,2,3,3-헥사플루오로-1-프로판올, 1,3-디플루오로-2-프로판올,
1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-메틸-2-프로판올,
1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올, 2,2,3,3,3-펜타플루오로-1-프로판올,
니트로에탄, 2-피콜리돈, N-메틸-2-피콜리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논,
염화메틸렌 및 브로모프로판 중에서 선택한 1종 이상을 사용할 수 있고,
바람직하기로는 아세트산메틸, 아세톤 또는 염화메틸렌을 사용하는 것이 좋다.
- [34] 또한, 이들 용매에 메탄올, 에탄올, 부탄올 등의 저급 알코올을 병용하면,
셀룰로오스 에스테르의 용매에의 용해성이 향상되거나 용액의 점도를 저감할
수 있기 때문에 바람직하다.
- [35] 본 발명의 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름은
기층과 표층을 가지는 다층구조를 갖는다. 도 2 및 3을 참조하여, 본 발명에 따른
셀룰로오스 필름의 제조방법을 설명한다.
- [36] 도 2는 본 발명에 따른 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스
에스테르 필름의 제조에 사용될 수 있는 필름 제조 장치의 전체 개략도이고, 도
3는 도 2에 도시된 필름 제조 장치에 있어서, 다이(Die) 및 벨트(Belt) 부분의 확대
단면도이다. 도 2 및 3에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 셀룰로오스 필름을
제조하기 위해서는, 다이(20, Die)를 통하여 벨트(30, Belt)의 표면으로 제 1
캐스팅 원액(4) 및 제 2 캐스팅 원액(2, 6)을 압출하여 시이트(sheet) 형태로
도포하고, 캐스팅 원액(2, 4, 6)에 존재하는 용매를 증발시켜 셀룰로오스
필름(10)을 형성한다. 상기 다이(20)는 통상의 T-다이(Die)일 수 있고, 상기
벨트(30)는 상기 캐스팅 원액(2, 4, 6)을 이송하면서 건조시켜 필름(10)을
형성하는 고온의 지지체로서, 예를 들면 스테인레스 스틸 컨베이어 벨트(belt)로
이루어진다. 이러한 다층 셀룰로오스 에스테르 필름의 두께(연신 및 건조 후의
최종 두께)는, 필요에 따라 적절히 조절될 수 있으나, 통상 20 ~ 100 μm ,
바람직하게는 20 ~ 80 μm 이며, 표층A(12) 및 표층B(16) 각각의 두께는
셀룰로오스 필름(10) 전체 두께의 5 ~ 33.3%, 바람직하게는 5 ~ 20%, 더욱
바람직하게는 8 ~ 12%이다. 여기서, 상기 표층A(12) 또는 표층B(16)의 두께가
너무 얇으면, 필름(10)의 유연성이 저하되거나, 가소제 및 자외선 흡수제가
브리드 아웃되는 문제가 발생할 수 있고, 상기 표층A(12) 또는 표층B(16)의
두께가 너무 두꺼우면, 필름(10)의 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [37] 상기 표층에는 미립자, 지방족 폴리에스테르계 가소제 및 방향족
폴리에스테르계 가소제가 함유되며, 기층에는 지방족 폴리에스테르계 가소제와
자외선 흡수제가 함유된다.
- [38] 상기 미립자로는 이산화규소, 이산화티탄, 이들의 혼합물 등 셀룰로오스
보호필름의 제조에 사용되는 통상의 소수성 미립자를 특별한 제한없이 사용할
있다. 상기 미립자의 평균 입경은 0.1 ~ 2.0 μm 인 것이 바람직하다. 상기 미립자의
평균 입경이 0.1 μm 미만이면, 표면 요철이 부족하여, 필름(10) 간의 마찰계수를
낮추지 못할 우려가 있고, 2.0 μm 를 초과하면, 필름의 투명성이 저하되는 문제가

있다. 상기 표층에 포함되는 미립자의 함량은, 상기 표층을 형성하는 셀룰로오스 에스테르 100 중량부에 대하여, 0.01 ~ 2 중량부, 바람직하게는 0.5 ~ 2 중량부, 더욱 바람직하게는 1 ~ 1.5 중량부이다. 상기 미립자의 함량이 너무 적으면, 필름(10)의 마찰계수를 충분히 저하시키기 어려우며, 너무 많으면 필름의 투명성이 저하되는 문제가 있을 수 있다.

[39] 상기 지방족 폴리에스테르계 가소제는 지방족 카르복실기류 등이며 필름의 기계적 물성 및 내구성 등을 좋게 하고 필름의 유연성 향상에도 도움이 될 수 있다.

[40] 상기 방향족 폴리에스테르계 가소제는 지방족환상 및 아릴 카르복실기류 등이며 필름의 기계적 물성 및 내구성, 투습도 등을 좋게하고 지방족 폴리에스테르계 가소제와 동시에 사용함으로써 위상차 제어가 가능해 진다. 지방족 폴리에스테르계 가소제의 함량이 높아질수록 위상차값이 낮아질 수 있으며, 방향족 폴리에스테르계 가소제는 함량이 높아질수록 위상차값이 높아질 수 있다. 활용 범위에 따라 위상차를 제어하여 적용할 수 있다.

[41] 지방족 폴리에스테르계 가소제의 함량은 표층에는 셀룰로오스 에스테르 100 중량부에 대하여 4 ~ 10 중량부, 그리고 기층에는 셀룰로오스 에스테르 100 중량부에 대하여 8 ~ 16 중량부가 좋다. 또한, 방향족 폴리에스테르계 가소제의 함량은 표층을 구성하는 셀룰로오스 에스테르 100 중량부에 대하여 4 ~ 10 중량부가 좋다.

[42] 상기 기층(14)에 포함되는 자외선 흡수제로는, 셀룰로오스 에스테르 필름의 제조에 사용되는 통상의 자외선 흡수제를 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들면, 옥시벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 이들의 혼합물 등의 자외선 흡수제를 사용할 수 있다. 상기 기층(14)에 포함되는 자외선 흡수제의 함량은, 상기 기층(14)을 구성하는 셀룰로오스 에스테르 100 중량부에 대하여, 1 ~ 5 중량부, 바람직하게는 2 ~ 3 중량부이다. 상기 자외선 흡수제의 함량이 너무 적으면, 외부로부터 입사되는 자외선을 충분히 흡수하지 못할 우려가 있고, 너무 많으면, 자외선 흡수제가 브리드 아웃 또는 용출되는 문제점이 있다.

[43] 본 발명의 셀룰로오스 에스테르 필름은 표층과 기층을 가지는 다층구조를 이루며, 폴리에스테르계 가소제, 미립자 및 자외선 흡수제를 함유함으로써 박막형으로 성형하더라도 투습도가 낮고, 고온 고습에서의 치수안정성이 우수하며, 필름강도 및 표면경도 향상 효과를 기대할 수 있다. 또한, 함유되는 지방족 폴리에스테르계 가소제와 방향족 폴리에스테르계 가소제의 비율을 조절함으로써 가소제 함량을 최소화하여 제조원가를 낮출 수 있으며, 위상차 값 제어가 가능하여 편광판 보호필름 등으로 유용하게 적용할 수 있다.

[44]

[45] 이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠나, 그러나, 본 발명은 후술하는 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[46]

[47] 실 시 예

[48] 셀룰로오스의 필름의 제조는 셀룰로오스 성분으로서 셀룰로오스아세테이트부틸레이트(CAB) 17.3 중량부, 메틸렌클로라이드 72.5 중량부, 메탄올 8.05 중량부, 가소제로서 지방족 폴리에스테르계 가소제 1.9 중량부, 자외선 흡수제로서 벤조트리아졸계 화합물 0.25 중량부를 포함하는 제 1 캐스팅 원액(4) 및 셀룰로오스아세테이트부틸레이트(CAB) 17.5 중량부, 메틸렌클로라이드 72.3 중량부, 메탄올 8.05 중량부, 가소제로서 지방족 폴리에스테르계 가소제 1.9 중량부 및 미립자로서 직경 0.1 ~ 1 μm 의 이산화규소 0.002 중량부를 포함하는 제 2 캐스팅 원액(2), (6)을 제조하였다.

[49] 도 3에 도시된 다이를 이용하여, 상기 제 1 및 제 2 캐스팅 원액(2, 4, 6)을 금속 벨트 표면에 두께 150 μm 및 폭 800 mm의 시이트(sheet) 형태로 공압출하여, 표층A(12), 기층(14) 및 표층B(16)으로 이루어진 셀룰로오스 필름(10)을 제조하였다.

[50] 도 2에 도시된 바와 같이, 상기 금속 벨트를 회전 이동시키면서, 캐스팅 원액의 용매를 증발시키고, 연신 및 건조하여, 총 두께가 40 μm 이고, 표층A(12), 기층(14) 및 표층B(16)의 두께가 각각 필름 전체 두께의 33.3%가 넘지 않는 셀룰로오스 필름(10)을 제작하였다.

[51]

[52] 물성측정시험

[53] (1)연필경도- 하중: 500 g, 속도: 60 mm/min, 연필각도: 45°, 경도: 2H 연필 사용

[54] - 평가방법: 5줄을 그어 형광등 하에서 작은 스크래치도 발생하지 않은 줄 수를 표기 (3/5 이상시 OK판정)

[55] (2)투습도

[56] - 측정 방법: 한국 산업 규격 KS A 1013법 (방습 포장 재료의 투습도 시험 방법)

[57] (3)치수안정성- 내열성 : 80°C에서 24시간 동안의 필름 치수 변화 측정

[58] - 내열내습성 : 60°C/90%에서 24시간 동안의 필름 치수 변화 측정

[59]

[60] 제조된 셀룰로오스 에스테르 필름(10)의 특성을 시험한 결과, 필름(10) 표면경도가 1H 연필경도 기준 통과로 향상된 효과를 보였으며, 투습도 역시 800 g/m^2 , 24 hr 이하로 낮은 수치를 나타내었다. 치수안정성 역시 0.1% 이하의 낮은 변형률로 우수한 물성을 나타내었다.

[61] 즉, 본 발명에 따른 셀룰로오스 에스테르 필름은, 광학 필름 전중량에 대해서 85 내지 95%는 셀룰로오스에스테르를 포함하고, 5 내지 15%는 방향족 또는 지방족 폴리머로 구성되고, 벤젠환을 8 내지 15개 포함하는 첨가제가 함유된 위상차 필름으로 하고, 하기 식 (1), (2)의 치환 범위를 동시에 만족하는 것으로 이루어진다.

[62] $2.0=X+Y=2.9$ -----식 (1)

[63] $0.1=Y=0.8$ -----식 (2)

[64] (여기서, X : 아세틸기의 치환도, Y : 부티릴기의 치환도이다.)

[65]

[66] 이로써, 면위상차와 두께 방향 위상차의 총 변화량($R_o + R_{th}$)이 15nm 이하의 성능을 가지며, 폭방향 20~50% 연신, 박리 시 필름의 단위 면적당 잔류용매량 10~100%을 가지며, 면방향 위상차(R_o)가 23, 55%RH의 조건하에서 20nm 이상 200nm 이하가 되고, 두께 방향 위상차(R_{th})가 23, 55%RH의 조건하에서 70nm 이상 300nm 이하가 된다.

[67]

[68] 이상에서 설명한 바와 같이 상기와 같은 구성을 갖는 본 발명에 따른 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름은, 위상차 필름의 원료로 CAP, CAB 원료 및 TAC에 첨가제를 혼합한 혼합원료를 사용하여 치환도를 낮출 수 있고, 기존 필름 대비 원료의 기능성 그룹을 부티레이트로 저치환하여 부틸릴 치환에 따른 위상차 발현성을 증대시키고, 또한 위상차 발현을 위한 별도의 첨가제 사용이 요구되지 않으며, 실제 디스플레이에 적용 시 우수한 시인성 보상 성능을 갖는다는 등의 효과를 거둘 수 있다.

[69]

[70] 이상, 본 발명을 특정의 실시예와 관련하여 도시 및 설명하지만, 첨부 특허청구의 범위에 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

[71]

[72] (부호의 설명)

[73] 2 : 제 2 캐스팅 원액 4 : 제 1 캐스팅 원액

[74] 6 : 제 2 캐스팅 원액

[75] 10 : 셀룰로오스 에스테르 필름 12 : 표층

[76] 14 : 기층 16 : 표층

[77] 20 : 다이 30 : 벨트

[78] 32 : 박리 롤 40 : 제 1 건조구간

[79] 50 : 제 2 건조구간 60 : 와인더

청구범위

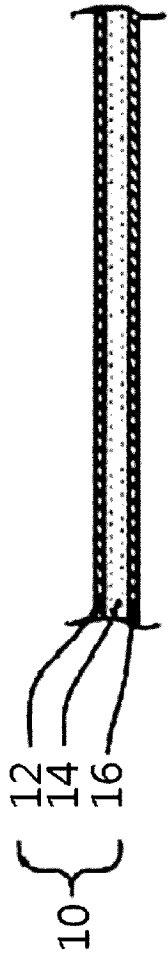
- [청구항 1] 광학 필름 전중량에 대해서 85 내지 95%의 셀룰로오스 에스테르와 5 내지 15%의 방향족 또는 지방족 폴리머로 구성되고, 그리고 벤젠환을 8 내지 15개 포함하는 첨가제가 함유된 위상차 필름인 것을 특징으로 하는 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 셀룰로오스 에스테르가 하기 식 (1) 및 (2)를 만족하는 것을 특징으로 하는 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름.

$$2.0=X+Y=2.9$$
 ----- 식 (1)

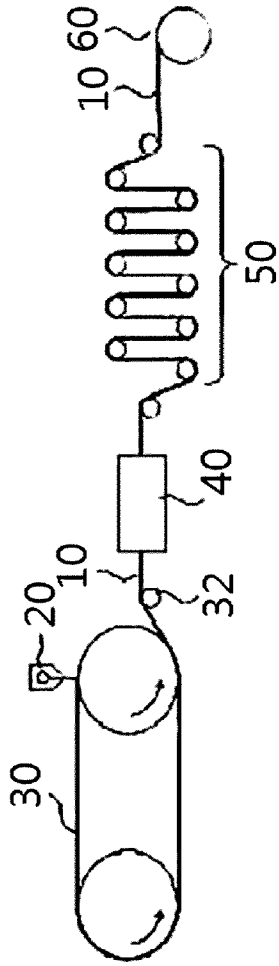
$$0.1=Y=0.8$$
 ----- 식 (2)
 (여기서, X는 아세틸기의 치환도를 나타내고, Y는 부티릴기의 치환도를 나타낸다)
- [청구항 3] 제 1항에 있어서, 면위상차와 두께 방향 위상차의 총 변화량(Ro+Rth)이 15nm 이하인 것을 특징으로 하는 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서, 폭방향 20~50% 연신, 박리 시 필름의 단위 면적당 잔류용매량 10~100%을 가지는 것을 특징으로 하는 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서, 면방향 위상차(Ro)가 23, 55%RH의 조건하에서 20nm 이상 200nm 이하인 것을 특징으로 하는 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서, 두께 방향 위상차(Rth)가 23, 55%RH의 조건하에서 70nm 이상 300nm 이하인 것을 특징으로 하는 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름.
- [청구항 7] 제 1항 내지 제 6항에 따른 아세틸기 및 부티릴기를 갖는 지방산 셀룰로오스 에스테르 필름의 제조방법이, 다이(20)를 통해 벨트(30)의 표면으로 캐스팅 원액을 압출하여 시이트 형태로 도포하고, 스틸 컨베이어 벨트(30) 및 박리 롤(32)을 통과한 후, 제 1건조구간(40)에서 길이 방향(MD) 및 폭 방향(TD)의 연신이 이루어지고, 제 2건조구간에서 잔류용매를 증발시키는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 아세틸기 및 부티릴기를 갖는

지방산 셀룰로오스 에스테르 필름.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/011383**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08J 5/18(2006.01)i, C08L 1/10(2006.01)i, G02B 5/30(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; B29C 55/06; C08L 1/08; G02B 5/30; G02F 1/1335; B29C 55/08; C08L 1/10

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: cellulose ester, degree of substitution, plasticizer, polyester, retardation, residual solvent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2009-0113830 A (KONICA MINOLTA ADVANCED LAYERS, INC.) 02 November 2009 See paragraphs [0087]-[0093], [0241]-[0226], [0297]-[0308], [0322]-[0336], [0398]-[0402], [table 4], [table 5].	1-7
X	KR 10-2010-0057822 A (KONICA MINOLTA ADVANCED LAYERS, INC.) 01 June 2010 See paragraphs [0017], [0058]-[0112], [0225]-[0229], [0244]-[0251], [0265], [0304]-[0311].	1-7
X	KR 10-2009-0095576 A (KONICA MINOLTA ADVANCED LAYERS, INC.) 09 September 2009 See claim 1, paragraphs [0230]-[0259], [0335]-[0344], [0365], [table 1], figure 1.	1,3-7
A		2
A	JP 2008-273197 A (FUJIFILM CORP) 13 November 2008 See claims 1, 13, paragraphs [0018]-[0020], [0061], [0070]-[0090], [0133], [0182]-[0212], [0268].	1-7
A	KR 10-2006-0052143 A (KONICA MINOLTA ADVANCED LAYERS, INC.) 19 May 2006 See claim 1, page 5, pages 21-26, pages 72-73.	1-7



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

27 MARCH 2014 (27.03.2014)

Date of mailing of the international search report

27 MARCH 2014 (27.03.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/011383

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0113830 A	02/11/2009	TW 200848456 A US 2010-0047480 A1 US 8142864 B2 WO 2008-090677 A1	16/12/2008 25/02/2010 27/03/2012 31/07/2008
KR 10-2010-0057822 A	01/06/2010	TW 200925201 A WO 2009-028252 A1	16/06/2009 05/03/2009
KR 10-2009-0095576 A	09/09/2009	JP 05-182098 B2 TW 200846708 A WO 2008-068961 A1	10/04/2013 01/12/2008 12/06/2008
JP 2008-273197 A	13/11/2008	JP 05-186267 B2 US 2009-0018326 A1	17/04/2013 15/01/2009
KR 10-2006-0052143 A	19/05/2006	CN 1760245 A CN 1760245 B JP 2006-113175 A US 2006-0078754 A1	19/04/2006 08/12/2010 27/04/2006 13/04/2006

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08J 5/18(2006.01)i, C08L 1/10(2006.01)i, G02B 5/30(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08J 5/18; B29C 55/06; C08L 1/08; G02B 5/30; G02F 1/1335; B29C 55/08; C08L 1/10 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: 셀룰로오스에스테르, 치환도, 가소제, 폴리에스테르, 리타레이션, 잔류용매		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2009-0113830 A (코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드) 2009.11.02. 식별번호 [0087]-[0093], [0241]-[0266], [0297]-[0308], [0322]-[0336], [0398]-[0402], [표4], [표5] 참조.	1-7
X	KR 10-2010-0057822 A (코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드) 2010.06.01. 식별번호 [0017], [0058]-[0112], [0225]-[0229], [0244]-[0251], [0265], [0304]-[0311] 참조.	1-7
X	KR 10-2009-0095576 A (코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드) 2009.09.09. 청구항 1, 식별번호 [0230]-[0259], [0335]-[0344], [0365], [표 1], 도 1 참조.	1,3-7
A		2
A	JP 2008-273197 A (FUJIFILM CORP) 2008.11.13. 청구항 1, 13, 식별번호 [0018]-[0020], [0061], [0070]-[0090], [0133], [0182]-[0212], [0268] 참조.	1-7
A	KR 10-2006-0052143 A (코니카 미놀타 옵토 인코포레이티드) 2006.05.19. 청구항 1, 페이지 5, 페이지 21-26, 페이지 72-73 참조.	1-7
☐ 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 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 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 2014년 03월 27일 (27.03.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 03월 27일 (27.03.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 최춘식 전화번호 +82-42-481-3483 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0113830 A	2009/11/02	TW 200848456 A US 2010-0047480 A1 US 8142864 B2 WO 2008-090677 A1	2008/12/16 2010/02/25 2012/03/27 2008/07/31
KR 10-2010-0057822 A	2010/06/01	TW 200925201 A WO 2009-028252 A1	2009/06/16 2009/03/05
KR 10-2009-0095576 A	2009/09/09	JP 05-182098 B2 TW 200846708 A WO 2008-068961 A1	2013/04/10 2008/12/01 2008/06/12
JP 2008-273197 A	2008/11/13	JP 05-186267 B2 US 2009-0018326 A1	2013/04/17 2009/01/15
KR 10-2006-0052143 A	2006/05/19	CN 1760245 A CN 1760245 B JP 2006-113175 A US 2006-0078754 A1	2006/04/19 2010/12/08 2006/04/27 2006/04/13