

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 12월 27일 (27.12.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/177044 A2

(51) 국제특허분류:

C08J 5/18 (2006.01) C08L 1/12 (2006.01)
C08K 5/22 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
C08K 5/32 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2012/004870

(22) 국제출원일:

2012년 6월 20일 (20.06.2012)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2011-0059697 2011년 6월 20일 (20.06.2011) KR
10-2012-0065600 2012년 6월 19일 (19.06.2012) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **에스케이이노베이션 주식회사 (SK INNOVATION CO.,LTD.)** [KR/KR]; 서울특별시 중로구 서린동 99, 110-110 Seoul (KR).

(72) 발명자: **김**

(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **김원엽 (KIM, Won Yeob)** [KR/KR]; 대전광역시 서구 둔산 1동 크로바아파트 104동 408호, 302-772 Daejeon (KR). **임민정 (IM, Min Joung)** [KR/KR]; 부산광역시 부산진구 가야동 397-18, 614-010 Busan (KR). **이승언 (LEE, Seung Eon)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 원촌동 (주)SK 대덕기술원, 305-712 Daejeon (KR). **곽효신 (KWAK, Hyo Shin)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 운암네오미아 606동 102호, 305-746 Daejeon (KR). **김명래 (KIM, Myoung Lae)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 상대동 트리폴시티 913동 604호, 305-313 Daejeon (KR). **조용균**

(CHO, Yong Gyun) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 신성동 삼성한울아파트 110-1105, 305-707 Daejeon (KR).

(74) 대리인: **권오식 (KWON, Oh-Sig)** 등; 대전광역시 서구 둔산중로 138번지 주은오피스텔 401호, 302-120 Daejeon (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

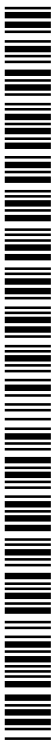
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: OPTICAL FILM

(54) 발명의 명칭 : 광학 필름

(57) Abstract: The present invention relates to a cellulose acetate film used for optical compensation and a retardation enhancer used therein, and relates to a cellulose acetate film which has a high retardation value in the thickness direction (Rth).

(57) 요약서: 본 발명은 광학보상용으로 사용되는 셀룰로오스아세테이트 필름 및 이에 사용되는 리타레이션 향상제에 관한 것으로, 두께방향(Rth) 리타레이션이 높은 셀룰로오스아세테이트 필름에 관한 것이다.



WO 2012/177044 A2

명세서

발명의 명칭: 광학 필름

기술분야

- [1] 본 발명은 광학보상용으로 사용되는 광학 필름에 관한 것으로, 보다 구체적으로 두께방향(Rth) 리타레이션이 높은 셀룰로오스아세테이트 필름에 관한 것이다.
- [2] 또한 본 발명은 상기 광학 필름을 사용한 광학보상시트, 편광판, 입체영상용 광학필터 및 액정표시장치에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 셀룰로오스아세테이트 필름은 강도가 강하고, 난연성이므로 각종 사진 또는 광학 재료에서 사용되고 있다. 셀룰로오스 아세테이트 필름은 기타 중합체 필름과 비교하여 광학 이방성이 낮아 상대적으로 낮은 리타레이션을 제공한다. 따라서 편광판 등에서 사용되고 있다.
- [4] 미국공개특허 제2008/0173215호에 내광성이 우수한 셀룰로오스아세테이트 필름을 공개하고 있으며, 한국공개공보 제 2011-0075980에도 리타레이션 향상제를 포함하는 셀룰로오스아세테이트 필름을 제공하고 있다.
- [5] VA(Vertical Alignment) 모드는 상, 하판에 투명 전극이 형성되어 있다. 상, 하판 외 측면에 광축이 수직하도록 편광판이 부착되어 있어서 전계가 인가되지 않은 상태에서는 초기 배향 방향이 수직이므로 완전히 어두운 상태가 되며 전계가 인가되면 액정 방향자들이 적당하게 재배열되어 빛을 투과시키게 된다. 이러한 VA모드의 액정표시장치의 광학보상필름은 광학적 이방성이 높은, 즉, 높은 리타레이션이 요구된다.
- [6] 한편 미국공개특허 제2010/0208181호에는 VA 모드의 경우에 광시야각에서도 높은 콘트라스트를 가능케하는 화합물을 포함하는 셀룰로오스아세테이트 필름을 제공하고 있으나 여전히 광학적 특성이 우수한 셀룰로오스아세테이트 필름이 요구되어 있다.

발명의 상세한 설명

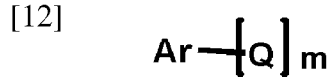
기술적 과제

- [7] 본 발명은 두께방향의 리타레이션 값이 높은 광학 필름을 제공한다. 보다 구체적으로 본 발명은 VA Mode 액정표시장치에 사용 가능하며, VA 모드 LCD 패널의 시야각 및 콘트라스트 특성을 개선할 수 있는 광학 필름을 제공한다.
- [8] 또한 본 발명은 이러한 광학특성을 만족하기 위한 리타레이션 첨가제를 제공한다.
- [9] 또한 본 발명은 상기 광학 필름을 사용한 광학보상시트, 입체영상용 광학 필터, 편광판 및 액정표시장치를 제공한다.

과제 해결 수단

[10] 본 발명은 광학적 특성이 우수한 광학 필름에 관한 것으로, 본 발명의 광학필름은 하기 화학식 1의 화합물에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 포함한다.

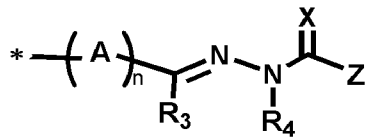
[11] [화학식 1]



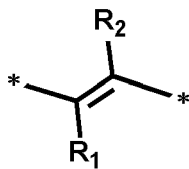
[13] [상기 화학식 1에서,

[14] Ar은 (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이며, 단, Q의 오르토자리에 OR(여기서 R은 수소 또는 (C1-C20)알킬이다.)이 치환된 화합물은 제외되며;

[15] Q는



[16] A는



또는 $*-\text{C}\equiv\text{C}-*$ 이며, R₁ 내지 R₂는 수소, 할로젠,

하이드록시, (C1-C20)알킬 또는 (C3-C20)헤테로시클로알킬이며;

[17] R₃는 수소, 할로젠, 하이드록시, (C1-C20)알킬, (C1-C20)알킬카보닐, (C6-C20)알릴, (C3-C20)헤테로아릴 또는 (C3-C20)헤테로시클로알킬이며, R₃과 Ar의 치환기는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;

[18] R₄는 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;

[19] X는 O 또는 S이며;

[20] Z는 (C1-C20)알킬기, -N(R₁₁R₁₂) 또는 -O(R₁₃)이며, R₁₁ 내지 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬에서 선택되며, R₁₁ 및 R₁₂는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;

[21] n은 0 내지 3의 정수이며;

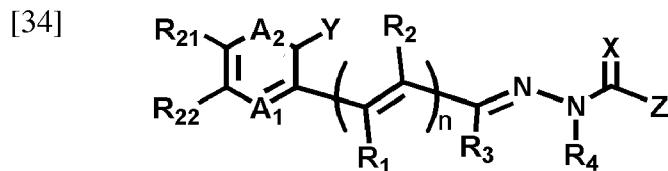
[22] m은 1 내지 10의 정수이며;

[23] 상기 R₁ 내지 R₃의 알킬, 헤테로시클로알킬, R₄의 알킬, Z의 알킬, R₁₁ 내지 R₁₃의

알킬 및 Z와 R₃의 지환족 고리 또는 방향족 고리는 서로 독립적으로 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C2-C20)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬에서 선택된 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.]

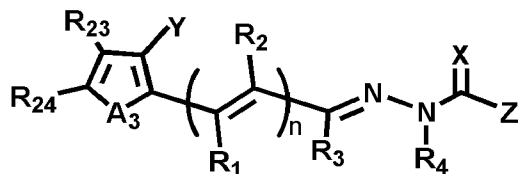
- [24] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1에서, Ar은 할로젠, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴옥시, (C1-C20)알킬아실기, (C6-C20)아릴아실기, (C1-C20)알콕시카르보닐기, (C6-C20)아릴옥시카르보닐기, (C1-C20)알킬아실옥시기, (C6-C20)아릴아실옥시기, 설폰아미노기, 니트로, 히드록시기, 시아노기, 아미노기, 아실아미노기, Q 및 N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬에서 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있으며;
- [25] R₁ 내지 R₂는 수소이며;
- [26] R₃는 수소, (C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알킬카보닐이며;
- [27] R₄는 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;
- [28] X는 O 또는 S이며;
- [29] Z는 (C1-C20)알킬기, -N(R₁₁R₁₂) 또는 -O(R₁₃)이며, R₁₁ 내지 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬에서 선택되며, R₁₁ 및 R₁₂는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;
- [30] n은 0 내지 3의 정수이며;
- [31] 상기 R₁ 내지 R₃의 알킬, 헤테로시클로알킬, R₄의 알킬, Z의 알킬 및 R₁₁ 내지 R₁₃의 알킬은 서로 독립적으로 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C2-C20)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬에서 선택된 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.
- [32] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 하기 화학식1의 화합물은 하기 화학식 2 내지 5의 화합물로 표시될 수 있다.

[33] [화학식 2]

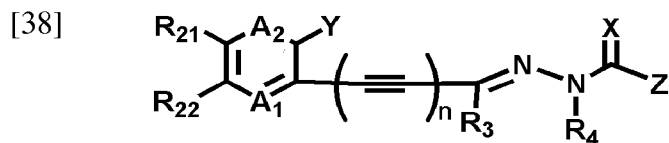


[35] [화학식 3]

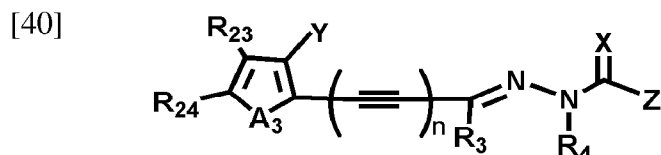
[36]



[37] [화학식 4]



[39] [화학식 5]



[41] [상기 화학식 2 또는 5에서,

[42] R_1 내지 R_2 는 수소, 할로젠, 하이드록시, (C1-C20)알킬 또는 (C3-C20)헤테로시클로알킬이며;

[43] R_3 는 수소, 할로젠, 하이드록시, (C1-C20)알킬 또는 (C3-C20)헤테로시클로알킬이며, R_3 과 Ar은 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;

[44] R_4 는 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;

[45] X는 O 또는 S이며;

[46] Z는 (C1-C20)알킬기, $-N(R_{11}R_{12})$ 또는 $-O(R_{13})$ 이며, R_{11} 내지 R_{13} 은 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬에서 선택되며, R_{11} 및 R_{12} 는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;

[47] n은 0 내지 3의 정수이며;

[48] A_1 또는 A_2 는 각각 독립적으로 CR_7 또는 N이며;

[49] A_3 은 O, S 또는 NR_8 이며, R_8 은 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;

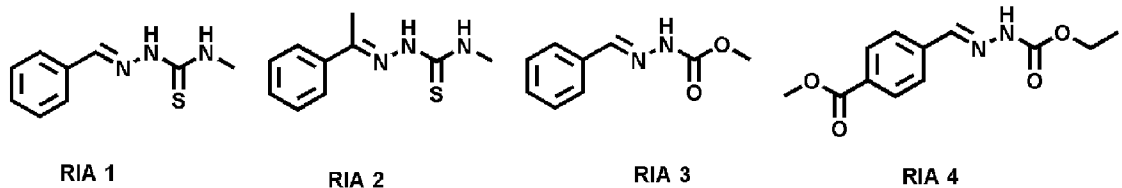
[50] Y는 수소, $-N(R_{31}R_{32})$, $-O(R_{33})$, $-S(R_{34})$ 또는 $-P=O(R_{35})(R_{36})$ 에서 선택되고, R_{31} 내지 R_{36} 는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;

[51] R_{21} 내지 R_{24} 및 R_7 은 수소, 할로젠, Q, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬,

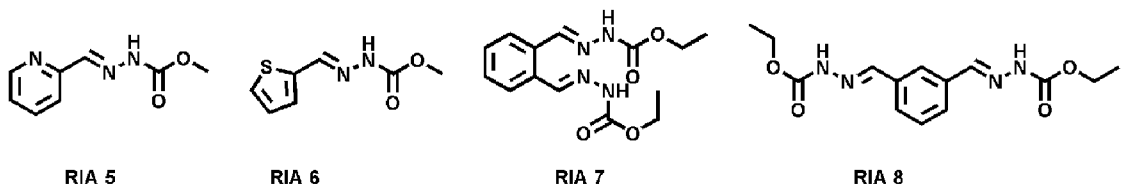
(C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴옥시, (C1-C20)알킬아실기, (C6-C20)아릴아실기, (C1-C20)알콕시카르보닐기, (C6-C20)아릴옥시카르보닐기, (C1-C20)알킬아실옥시기, (C6-C20)아릴아실옥시기, 설폰아미노기, 히드록시기, 시아노기, 아미노기, 아실아미노기 및 N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬에서 선택된다.]

[52] 보다 구체적으로 본 발명의 화학식 1은 하기 구조에서 선택될 수 있으나 이에 한정이 있는 것은 아니다.

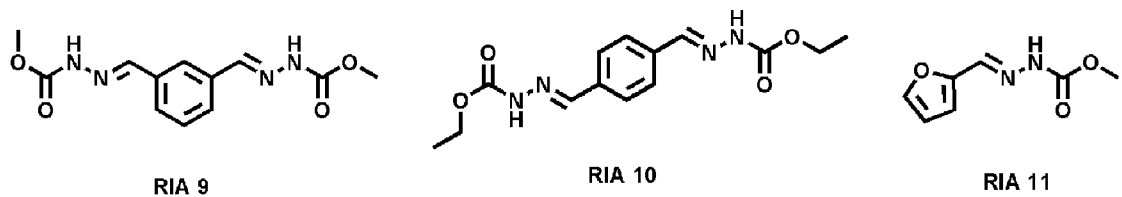
[53]



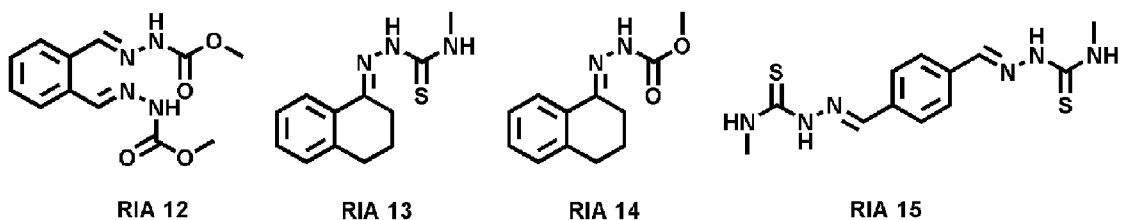
[54]



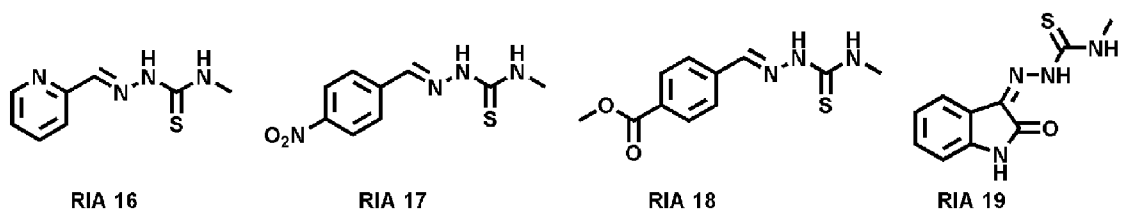
[55]



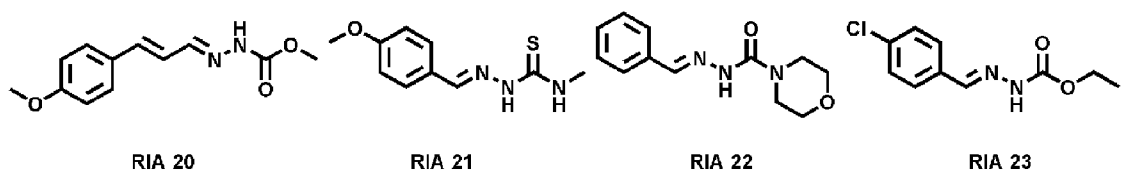
[56]



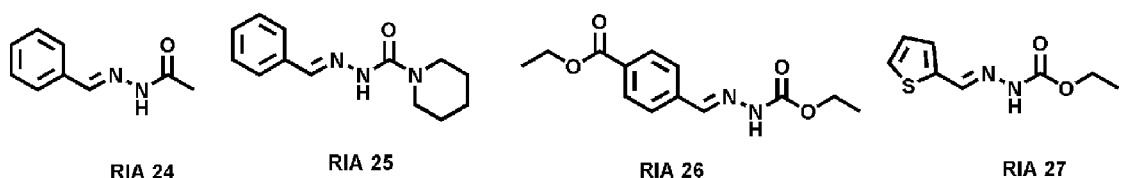
[57]

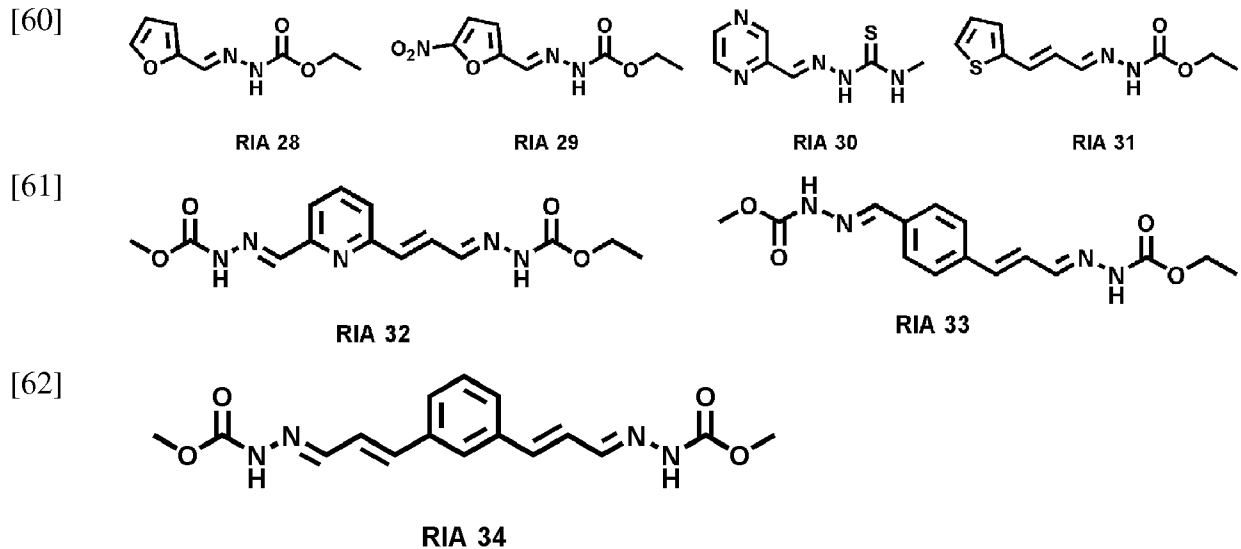


[58]



[59]





[63] 본 발명의 일 실시예에 따른 광학필름은 Rth(λ)가 하기 식 (I), (II)을 만족할 수 있다.

[64] (I) $50 \leq \text{Rth}(550) \leq 500$

[65] (II) $\text{Rth}(700)/\text{Rth}(550) > 1.0$

[66] (상기 식에서 Rth(λ)는 파장 λ nm에서 막두께 방향의 리타레이션치(단위:nm)이다.)

[67] 본 발명의 일 실시예에 따른 광학 필름은 바람직하게 셀룰로오스아세테이트 필름일 수 있다.

[68] 또한 본 발명은 베이스 수지 100 중량부에 대하여, 리타레이션 첨가제로 상기 화학식 1에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 1 ~ 15 중량부로 포함하는 광학필름용 조성물을 제공한다.

[69] 본 발명의 일 실시예에 따른 조성물은 자외선방지제, 미립자, 가소제, 열화방지제, 박리제, 적외선흡수제, 광학이방성컨트롤제에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 첨가제가 더 첨가될 수 있다.

[70] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 광학필름용 조성물로 제조된 광학필름을 제공한다.

[71] 또한 본 발명의 광학 필름은 광학보상시트, 입체영상용 광학 필터, 편광판 및 액정표시장치에 사용될 수 있으며 바람직하게는 액정표시장치일 수 있다.

발명의 효과

[72] 본 발명에 따른 광학필름은 두께방향의 리타레이션 값이 높아 광학특성을 개선할 수 있다.

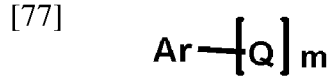
[73] 또한 본 발명에 따른 광학필름은 위상차가 높아 VA 모드 LCD 패널의 시야각 및 콘트라스트를 개선할 수 있다.

[74] 또한 본 발명에 따른 광학필름을 사용하여 제조된 광학보상시트, 입체영상용 광학필터, 편광판 및 액정표시장치는 위상차가 높아 광시야각에서도 높은 콘트라스트를 가진다.

발명의 실시를 위한 형태

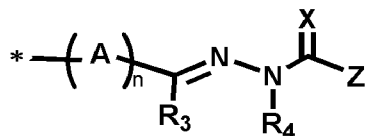
[75] 본 발명은 하기 화학식 1의 화합물에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 광학필름을 제공한다.

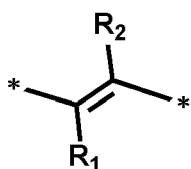
[76] [화학식 1]



[78] [상기 화학식 1에서,

[79] Ar은 (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이며, 단, Q의 오르토자리에 OR(여기서 R은 수소 또는 (C1-C20)알킬이다.)이 치환된 화합물은 제외되며;

[80] Q는 이며;

[81] A는  또는 $\text{---}\equiv\text{---}$ 이며, R₁ 내지 R₂는 수소, 할로젠,

하이드록시, (C1-C20)알킬 또는 (C3-C20)헤테로시클로알킬이며;

[82] R₃는 수소, 할로젠, 하이드록시, (C1-C20)알킬, (C1-C20)알킬카보닐, (C6-C20)알릴, (C3-C20)헤테로아릴 또는 (C3-C20)헤테로시클로알킬이며, R₃ 과 Ar의 치환기는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;

[83] R₄는 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;

[84] X는 O 또는 S이며;

[85] Z는 (C1-C20)알킬기, -N(R₁₁R₁₂) 또는 -O(R₁₃)이며, R₁₁ 내지 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬에서 선택되며, R₁₁ 및 R₁₂는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;

[86] n은 0 내지 3의 정수이며;

[87] m은 1 내지 10의 정수이며;

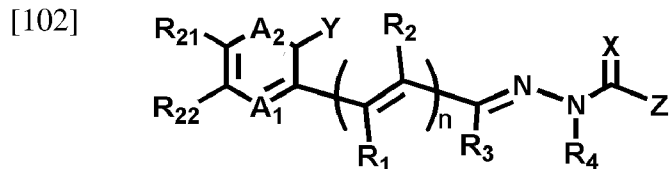
[88] 상기 R₁ 내지 R₃의 알킬, 헤테로시클로알킬, R₄의 알킬, Z의 알킬, R₁₁ 내지 R₁₃의

알킬 및 Z와 R₃의 지환족 고리 또는 방향족 고리는 서로 독립적으로 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C2-C20)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬에서 선택된 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.]

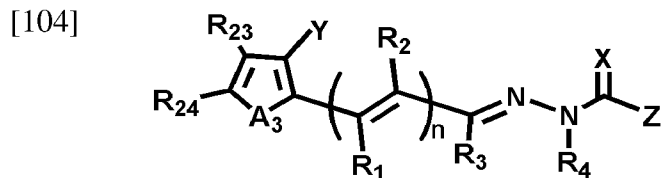
- [89] 본 발명의 화학식 1의 화합물은 아릴 또는 헤테로아릴에 이중결합 또는 삼중결합을 가진 치환체를 가지거나, 이민(C=N)의 결합을 포함하는 치환기를 가지며 이러한 다수개의 컨주게이션이 광학필름의 위상차를 높여 광학필름의 시야각 및 콘트라스트를 개선할 수 있어, 본 발명에 따른 광학 필름은 액정표시장치에 적합하다.
- [90] 본 발명에 기재된 「알킬」, 「알콕시」 및 그 외 「알킬」 부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하고, 「시클로알킬」은 단일 고리계 뿐만 아니라 치환 또는 비치환된 아다만틸 또는 치환 또는 비치환된 (C7-C20)바이시클로알킬과 같은 여러 고리계 탄화수소도 포함한다.
- [91] 본 발명의 상기 화학식 1의 Ar의 아릴 또는 헤테로아릴은 Q외에 Q의 오르토자리에 OR(여기서 R은 수소 또는 (C1-C20)알킬이다.)이 치환된 화합물은 제외한 다수개의 동일하거나 상이한 치환기를 가질 수 있다. 즉, 상기 화학식 1의 Ar의 아릴 또는 헤테로아릴은 치환 또는 비치환된 아릴 또는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴일 수 있으나, 반드시 치환기 Q가 하나이상 치환된 아릴 또는 헤테로아릴이다.
- [92] 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1에서, Ar은 할로젠, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴옥시, (C1-C20)알킬아실기, (C6-C20)아릴아실기, (C1-C20)알콕시카르보닐기, (C6-C20)아릴옥시카르보닐기, (C1-C20)알킬아실옥시기, (C6-C20)아릴아실옥시기, 설폰아미노기, 니트로, 히드록시기, 시아노기, 아미노기, 아실아미노기, Q 및 N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬에서 선택되는 하나이상으로 더 치환될 수 있으며;
- [93] R₁ 내지 R₂는 수소이며;
- [94] R₃는 수소, (C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알킬카보닐이며;
- [95] R₄는 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;
- [96] X는 O 또는 S이며;
- [97] Z는 (C1-C20)알킬기, -N(R₁₁R₁₂) 또는 -O(R₁₃)이며, R₁₁ 내지 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬에서 선택되며, R₁₁ 및 R₁₂는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;

- [98] n 은 0 내지 3의 정수이며;
- [99] 상기 R_1 내지 R_3 의 알킬, 헤테로시클로알킬, R_4 의 알킬, Z 의 알킬 및 R_{11} 내지 R_{13} 의 알킬은 서로 독립적으로 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C2-C20)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬에서 선택된 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.
- [100] 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 하기 화학식1의 화합물은 하기 화학식 2 내지 5의 화합물로 표시될 수 있다.

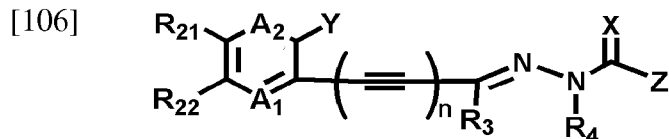
[101] [화학식 2]



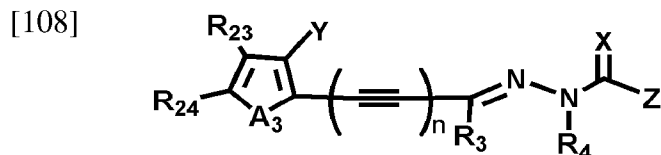
[103] [화학식 3]



[105] [화학식 4]

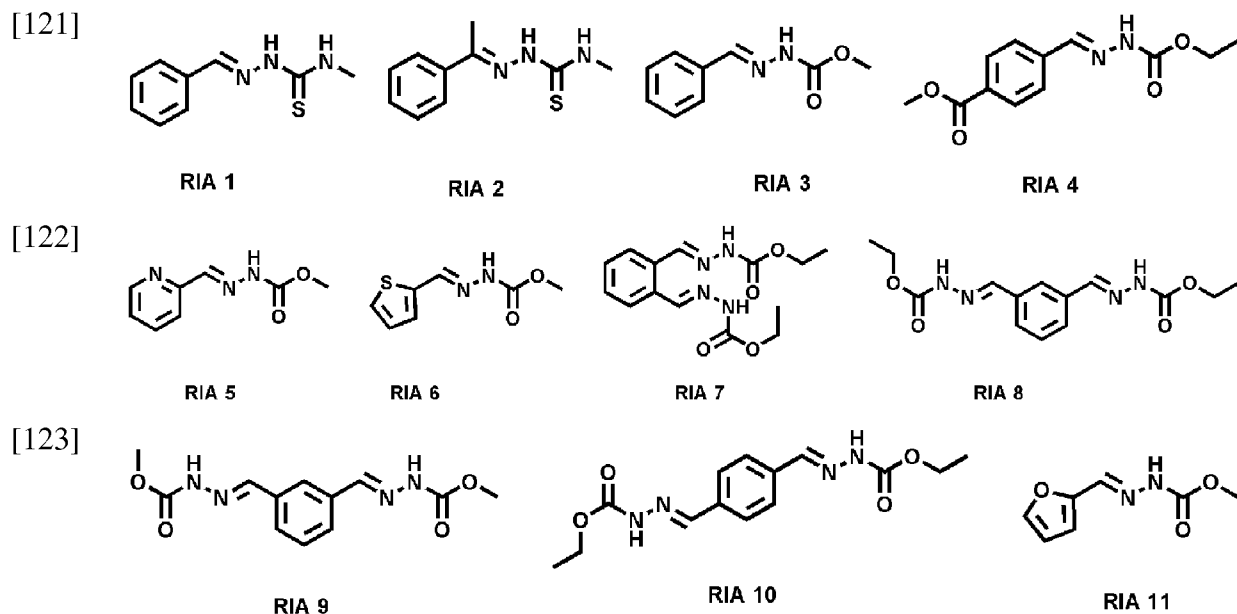


[107] [화학식 5]

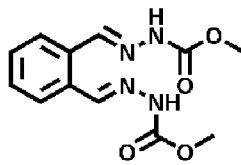


- [109] [상기 화학식 2 또는 5에서,
- [110] R_1 내지 R_2 는 수소, 할로젠, 하이드록시, (C1-C20)알킬 또는 (C3-C20)헤테로시클로알킬이며;
- [111] R_3 는 수소, 할로젠, 하이드록시, (C1-C20)알킬 또는 (C3-C20)헤테로시클로알킬이며, R_3 과 Ar은 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;
- [112] R_4 는 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;

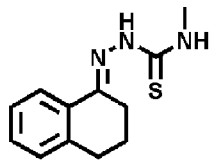
- [113] X는 O 또는 S이며;
- [114] Z는 (C1-C20)알킬기, -N(R₁₁R₁₂) 또는 -O(R₁₃)이며, R₁₁ 내지 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬에서 선택되며, R₁₁ 및 R₁₂는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;
- [115] n은 0 내지 3의 정수이며;
- [116] A₁ 또는 A₂는 각각 독립적으로 CR₇ 또는 N이며;
- [117] A₃은 O, S 또는 NR₈이며, R₈은 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;
- [118] Y는 수소, -N(R₃₁R₃₂), -O(R₃₃), -S(R₃₄) 또는 -P=O(R₃₅)(R₃₆)에서 선택되고, R₃₁ 내지 R₃₆는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;
- [119] R₂₁ 내지 R₂₄ 및 R₇은 수소, 할로젠, Q, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴옥시, (C1-C20)알킬아실기, (C6-C20)아릴아실기, (C1-C20)알콕시카르보닐기, (C6-C20)아릴옥시카르보닐기, (C1-C20)알킬아실옥시기, (C6-C20)아릴아실옥시기, 설폰아미노기, 히드록시기, 시아노기, 아미노기, 아실아미노기 및 N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬에서 선택된다.]
- [120] 보다 구체적으로 본 발명의 화학식 1은 하기 구조에서 선택될 수 있으나 이에 한정이 있는 것은 아니다.



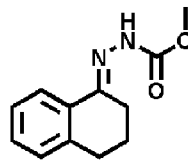
[124]



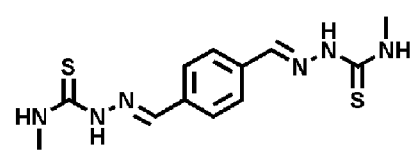
RIA 12



RIA 13

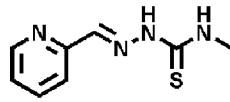


RIA 14

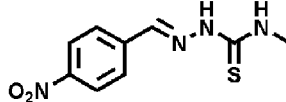


RIA 15

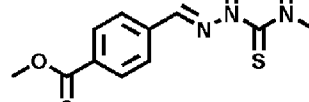
[125]



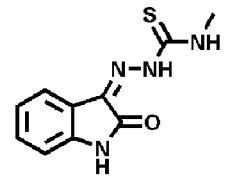
RIA 16



RIA 17

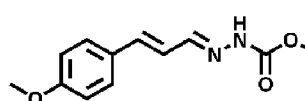


RIA 18

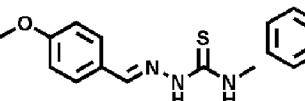


RIA 19

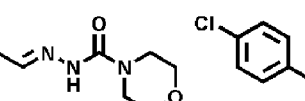
[126]



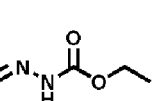
RIA 20



RIA 21

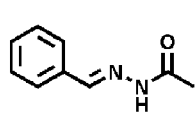


RIA 22

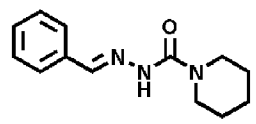


RIA 23

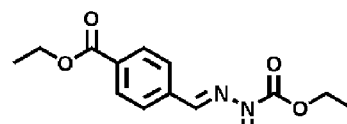
[127]



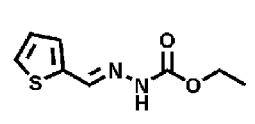
RIA 24



RIA 25

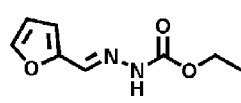


RIA 26

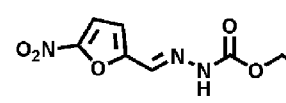


RIA 27

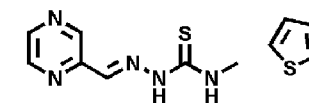
[128]



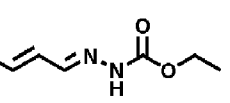
RIA 28



RIA 29

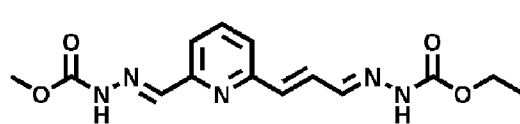


RIA 30

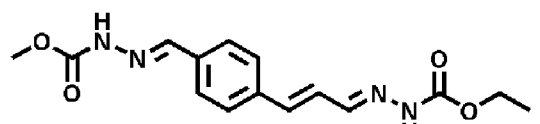


RIA 31

[129]

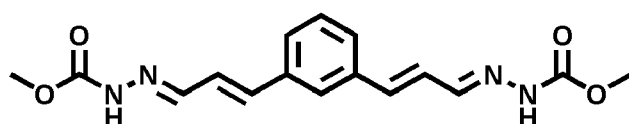


RIA 32



RIA 33

[130]



RIA 34

[131] 본 발명의 화합물은 광학필름에 리타레이션 첨가제로 사용될 수 있다.

[132] 본 발명의 일 실시예에 따른 광학필름은 Rth(λ)가 하기 식 (I), (II)을 만족할 수 있다.[133] (I) $50 \leq Rth(550) \leq 500$ [134] (II) $Rth(700)/Rth(550) > 1.0$ [135] (상기 식에서 Rth(λ)는 파장 λ nm에서 막두께 방향의 리타레이션치(단위:nm)이다.)

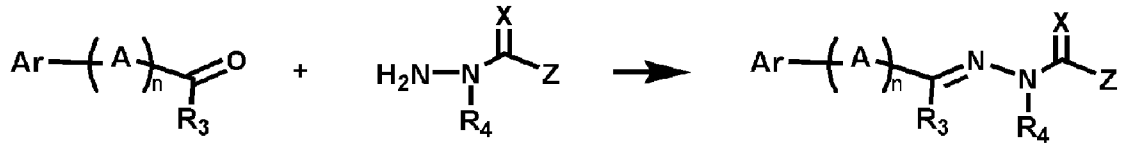
[136] 또한 본 발명은 광학 필름은 바람직하게 셀룰로오스아세테이트 필름일 수

있다. 이 때의 셀룰로오스아세테이트 필름은 ASTM D-817-91로 측정된 치환도가 2.7 내지 3.0일 수 있다.

[137] 본 발명의 화학식 1의 화합물은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 제조될 수 있으며, 하기의 제조방법이 화학식 1의 화합물을 제조하는 방법을 한정하는 것은 아니며, 하기의 제조방법의 변형은 당업자에게 자명할 것이다.

[138] [반응식 1]

[139]



[140] [반응식 1에서,

[141] A, R₃ 내지 R₄, X, Y 및 Z는 상기 화학식 1에서의 정의와 동일하다.]

[142] 또한 본 발명은 베이스 수지 100 중량부에 대하여, 리타레이션 첨가제로 상기 화학식 1에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 1 ~ 15 중량부로 포함하는 광학필름용 조성물을 제공한다.

[143] 상기 베이스 수지는 광학 필름에서 통상적으로 사용하는 기본수지를 의미하며 바람직하게는 다양한 치환도를 가진 셀룰로오스아세테이트일 수 있다.

[144] 본 발명의 일 실시예에 따른 조성물은 자외선방지제, 미립자, 가소제, 열화방지제, 박리제, 적외선흡수제, 광학이방성컨트롤제에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 첨가제가 더 첨가될 수 있다.

[145] 이하는 본 발명의 각 구성에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.

[146] 본 발명의 광학 필름은 통상의 광학 필름일 수 있으나 바람직하게는 셀룰로오스아세테이트 필름으로 먼저, 셀룰로오스아세테이트 필름에 대하여 설명하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 셀룰로오스아세테이트 필름은 그 밀도가 제한되는 것은 아니나 1.2 ~ 1.35 정도를 가진다.

[147] 셀룰로오스아세테이트는 셀룰로오스와 아세트산의 에스테르로서, 셀룰로오스를 구성하는 글루코오스 단위의 2위, 3위 및 6위에 존재하는 히드록실기의 수소원자의 전부 또는 일부가 아세틸기로 치환되어 있다. 셀룰로오스아세테이트의 치환도는 제한되는 것은 아니나, 바람직하게는 2.7 이상이고, 보다 바람직하게는 2.7 ~ 3.0이다. 상기 치환도는 ASTM의 D-817-91에 준하여 측정할 수 있다.

[148] 본 발명에서 셀룰로오스아세테이트의 분자량 범위는 제한되는 것은 아니나, 중량평균분자량이 200,000 ~ 350,000범위인 것이 바람직하다. 또한, 셀룰로오스아세테이트의 분자량분포도 Mw/Mn(Mw는 중량평균분자량, Mn은 수평균분자량)가 1.4 ~ 1.8인 것이 바람직하고, 1.5 ~ 1.7인 것이 더욱 바람직하다.

[149] 셀룰로오스아세테이트 필름은 셀룰로오스아세테이트 도프 용액을 사용하는 솔벤트 캐스트법에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 솔벤트 캐스트법은 셀룰로오스아세테이트를 용매 중에 용해한 용액(도프)을 지지체 상에

캐스팅하고, 용매를 증발시켜 필름을 형성한다.

- [150] 셀룰로오스아세테이트 도프 용액의 원료로는 셀룰로오스아세테이트 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 이때 상기 셀룰로오스아세테이트 입자의 90 중량% 이상은 평균입경이 0.5 내지 5mm 인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 사용하는 셀룰로오스아세테이트 입자의 50 중량% 이상이 평균입경이 1 내지 4mm 인 것이 바람직하다.
- [151] 셀룰로오스아세테이트 입자는 가능한 한 구형에 가까운 형상을 갖는 것이 바람직하며, 상기 셀룰로오스아세테이트 입자는 함수율이 2 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1 중량% 이하가 되도록 건조시킨 후 도프용액으로 제조하는 것이 바람직하다.
- [152] 다음으로 셀룰로오스아세테이트 필름에 사용되는 첨가제에 대하여 설명한다.
- [153] 솔벤트 캐스트법에 사용하는 셀룰로오스아세테이트 용액(도프)에는, 각 조제공정에서 용도에 따른 각종 첨가제, 예를 들면, 가소제, 자외선 방지제, 열화방지제, 미립자, 박리제, 적외선흡수제, 광학이방성 컨트롤제 등의 첨가제를 첨가할 수 있다. 이러한 첨가제들의 구체적인 종류는 해당 분야에서 통상적으로 사용하는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 그 함량은 필름의 물성을 저하시키지 않는 범위로 사용하는 것이 바람직하다. 첨가제를 첨가하는 시기는 첨가제의 종류에 따라 결정한다. 도프 조제의 마지막에 첨가제를 첨가하는 공정을 실시할 수도 있다.
- [154] 상기 가소제는 필름의 기계적 강도를 향상시키기 위하여 사용되는 것으로 가소제를 사용하는 경우 필름의 건조공정시간을 단축시킬 수 있다. 가소제로는 통상적으로 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용할 수 있으며 예를 들면, 인산에스테르 및 프탈산에스테르 또는 시트르산에스테르에서 선택되는 카복실산에스테르 등이 있다. 인산에스테르의 예로는, 트리페닐포스페이트(TPP), 비페닐디페닐포스페이트 및 트리크레실포스페이트(TCP) 등을 들 수 있다. 프탈산에스테르의 예로는 디메틸프탈레이트(DMP), 디에틸프탈레이트(DEP), 디부틸프탈레이트(DBP), 디옥틸프탈레이트(DOP), 디페닐프탈레이트(DPP) 및 디에틸헥실프탈레이트(DEHP) 등을 들 수 있다. 시트르산에스테르의 예로는 α -아세틸트리에틸시트레이트(OACTE) 및 α -아세틸트리부틸시트레이트(OACTB) 등을 들 수 있다. 다른 카복실산에스테르의 예로는 부틸올레이트, 메틸아세틸리신올레이트, 디부틸세바케이트 및 각종 트리멜리트산에스테르를 들 수 있다. 바람직하게는 프탈산에스테르(DMP, DEP, DBP, DOP, DPP, DEHP) 가소제를 사용하는 것이 좋다. 가소제의 함량은 셀룰로오스아세테이트 100 중량부에 대하여, 2 ~ 20 중량부, 더욱 바람직하게는 5 ~ 15 중량부를 사용한다.
- [155] 상기 자외선 방지제는 히드록시벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 살리실산에스테르계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물 등을 사용할 수

있다. 자외선 방지제의 양은 셀룰로오스아세테이트 100 중량부에 대하여, 0.1 ~ 3 중량부, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 2 중량부를 사용한다.

- [156] 상기 열화방지제로는 예를 들어, 산화방지제, 과산화물 분해제, 라디칼 억제제, 금속불활성화제, 탈산소제, 광안정화제(히터드 아민 등) 등이 사용 가능하다. 특히 바람직한 열화억제제의 예로는 부틸화히드록시톨루엔(BHT) 및 트리벤질아민(TBA)을 들 수 있다. 열화억제제의 양은 셀룰로오스아세테이트 100 중량부에 대하여, 0.01 ~ 5 중량부, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 1 중량부를 사용한다.

- [157] 상기 미립자는 필름의 결 억제, 반송성, 롤 형태에서의 접착방지 또는 내상성을 양호하게 유지하기 위해 첨가되는 것으로, 무기 화합물, 유기 화합물에서 선택되는 어느 것을 사용해도 된다. 예를 들면, 무기 화합물로는 규소를 함유하는 화합물, 이산화규소, 산화티탄, 산화아연, 산화알루미늄, 산화바륨, 산화지르코늄, 산화스트론튬, 산화안티몬, 산화주석, 산화주석·안티몬, 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 소성카올린, 소성 규산칼슘, 수화규산칼슘, 규산알루미늄, 규산마그네슘 및 인산칼슘 등이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 규소를 함유하는 무기 화합물이나 산화지르코늄 등이 사용 가능하다. 상기 미립자는 평균 1차 입경이 80nm 이하이고, 바람직하게는 5 ~ 80nm 이며, 보다 바람직하게는 5 ~ 60nm, 특히 바람직하게는 8 ~ 50nm 이다. 평균 1차 입경이 80nm를 초과하면, 필름의 표면평활성이 손상된다.

- [158] 또한 필요에 따라 광학 이방성 조정제, 파장분산조정제 등을 더 첨가할 수 있다. 이러한 첨가제는 통상적으로 해당 분야에서 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용할 수 있다.

- [159] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 광학필름용 조성물로 제조된 광학필름을 제공한다.

- [160] 다음으로 본 발명의 셀룰로오스아세테이트 필름의 제조방법에 대하여 설명한다.

- [161] 본 발명에서 셀룰로오스아세테이트 필름을 제조하기 위해서는 다음과 같은 셀룰로오스아세테이트 조성물을, 즉 도프 용액을 제조한다.

- [162] 셀룰로오스아세테이트 조성물은 셀룰로오스아세테이트 100 중량부에 대하여, 상기 화학식 1의 리타레이션 향상제를 1 ~ 15 중량부로 포함한다.

- [163] 본 발명에서 도프의 고형분 농도는 15 ~ 25 중량%, 보다 바람직하게는 16 ~ 23 중량%인 것이 좋다. 도프의 고형분 농도가 15 중량% 미만인 경우는 유동성이 너무 높아 필름의 형성이 어렵고, 25 중량%를 초과하는 경우는 완벽한 용해가 되기 어렵다.

- [164] 본 발명에서 셀룰로오스아세테이트의 함량은 고형분 전체의 함량 중 70 중량% 이상, 바람직하게는 70 ~ 90 중량%, 보다 바람직하게는 80 ~ 85 중량%를 사용한다. 또한 상기 셀룰로오스아세테이트는 치환도, 중합도 또는 분자량분포가 상이한 2종 이상의 셀룰로오스아세테이트를 혼합하여 사용할 수

있다.

[165] 리타레이션 첨가제는 리타레이션을 향상하거나 하강하기 위해 사용되는 것으로 본 발명의 리타레이션 첨가제는 리타레이션을 높이는 리타레이션 향상제로 사용되는 것이 바람직하다.

[166] 리타레이션 첨가제는 셀룰로오스아세테이트 100 중량부에 대하여 1 ~ 15 중량부의 범위로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 범위로 사용하는 경우 목적으로 하는 위상차 범위를 달성할 수 있다.

[167] 솔벤트 캐스팅 방법으로 필름을 제조하는 경우, 셀룰로오스아세테이트 조성물(도프)을 제조하기 위한 용매는 유기용매가 바람직하다. 유기용매로는 할로겐화탄화수소를 사용하는 것이 바람직하며, 할로겐화탄화수소로는 염소화탄화수소, 메틸렌클로라이드 및 클로로포름이 있으며, 이 중 메틸렌클로라이드를 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[168] 또한 필요에 따라 할로겐화탄화수소 이외의 유기용매를 혼합하여 사용할 수도 있다. 할로겐화탄화수소 이외의 유기용매로는 에스테르, 케톤, 에테르, 알코올 및 탄화수소를 포함한다. 에스테르로는 메틸포르메이트, 에틸포르메이트, 프로필포르메이트, 펜틸포르메이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 펜틸아세테이트 등이 사용 가능하며, 케톤으로는 아세톤, 메틸에틸케톤, 디에틸케톤, 디이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 등이 사용가능하고, 에테르로는 디이소프로필에테르, 디메톡시메탄, 디메톡시에탄, 1,4-디옥산, 1,3-디옥솔란, 테트라히드로푸란, 아니솔, 페넨톨 등이 사용가능하고, 알코올로는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, t-부탄올, 1-펜탄올, 2-메틸-2-부탄올, 시클로헥산올, 2-플루오로에탄올, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로판올 등을 사용한다.

[169] 보다 바람직하게는 메틸렌클로라이드를 주용매로 사용하고, 알코올을 부용매로 사용할 수 있다. 구체적으로는 메틸렌클로라이드와 알코올을 80 : 20 ~ 95 : 5 중량비로 혼합하여 사용할 수 있다.

[170] 셀룰로오스아세테이트 조성물은 상온, 고온 또는 저온 용해법에 따라 제조할 수 있다.

[171] 셀룰로오스아세테이트 조성물의 점도는 40°C에서 1 내지 400Pa · s 인 것이 바람직하고, 10 내지 200Pa · s 인 것이 더욱 바람직하다.

[172] 셀룰로오스아세테이트 필름은 통상의 솔벤트 캐스팅 방법에 따라 제조할 수 있다. 보다 구체적으로 설명하면, 제조된 도프(셀룰로오스아세테이트 조성물)는 저장조에서 일단 저장하고, 도프에 함유되어 있는 거품을 탈포한다. 탈포된 도프는 도프 배출구로부터 회전수에 따라 고정밀도로 정량 송액할 수 있는 가압형 정량기어펌프를 통하여 가압형 다이에 보내고, 도프를 가압형 다이의 구멍(슬릿)으로부터 엔드리스하게 주행하고 있는 금속지지체 위에 균일하게 캐스팅하여, 금속지지체가 거의 일주한 박리점에서 덜 마른 캐스팅 필름을 금속지지체로부터 박리한다. 제조된 웹의 양단을 클립에 끼워 폭을 유지하면서

텐터로 반송하여 건조시키고, 이어서 건조장치의 롤러로 반송하여 건조하고 권취기에 의해 소정 길이로 감는다. 또한, 상기 캐스팅 필름 제조 시 잔류 용매량이 10 ~ 40 중량%인 상태에서 기계방향 및 폭방향으로 일축 및 이축연신하는 것도 가능하다. 또는 캐스팅 필름의 제조 후 오프 라인에서 연신하는 것도 가능하다. 연신도는 5 ~ 100% 범위인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10 ~ 80% 범위이며, 가장 바람직하게는 20 ~ 50% 범위이다.

[173] 용액의 도포 시 공간온도는, -50°C 내지 50°C 가 바람직하고, -30°C 내지 40°C 가 더욱 바람직하고, -20°C 내지 30°C 가 가장 바람직하다. 낮은 공간온도에서 도포된 셀룰로오스아세테이트 용액은 지지체 상에서 순간적으로 냉각되어 젤강도가 향상되므로 유기용매가 많이 잔존하는 필름이 얻어진다. 따라서 셀룰로오스아세테이트로부터 유기용매를 증발시키지 않고, 지지체로부터 필름을 단시간에서 벗겨낼 수 있다. 공간을 냉각하는 기체는, 통상의 공기, 질소, 아르곤 또는 헬륨을 사용할 수 있다. 상대습도는, 0 내지 70% 가 바람직하고, 0 내지 50% 가 더욱 바람직하다.

[174] 셀룰로오스아세테이트 용액을 도포하는 지지체(캐스팅부)의 온도는, -50 내지 130°C 가 바람직하고, -30°C 내지 25°C 가 더욱 바람직하고, -20°C 내지 15°C 가 가장 바람직하다. 캐스팅부를 냉각하기 위해, 캐스팅부로 냉각시킨 기체를 도입할 수 있다. 냉각장치를 캐스팅부에 배치하여 공간을 냉각할 수도 있다. 냉각에서는, 캐스팅부에 물이 부착되지 않도록 주의하는 것이 중요하다. 기체로 냉각하는 경우는, 기체를 건조시켜 두는 것이 바람직하다.

[175] 또한, 필요에 따라 셀룰로오스아세테이트 필름에 표면처리를 실시할 수 있다. 표면처리는, 일반적으로, 셀룰로오스아세테이트 필름의 접착성을 개선하기 위하여 실시한다. 표면처리 방법으로는 글로방전처리, 자외선조사처리, 코로나처리, 화염처리, 비누화처리 등이 있다.

[176] 셀룰로오스아세테이트 필름의 두께는 바람직하게는 20 ~ 140 μm 범위, 더욱 바람직하게는 40 ~ 100 μm 범위인 것이 바람직하다.

[177] 본 발명에 따른 광학 필름은 편광판, 광학보상시트, 입체영상용 광학필터 및 액정표시장치에 사용될 수 있으며, 1장 또는 2장 이상으로 적층하여 사용할 수 있으며, 액정표시장치는 VA 모드인 것이 바람직하다.

[178]

[179] 이하는 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 일 예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[180] 이하 필름의 물성은 다음의 측정방법에 의하여 측정하였다.

[181] 1) 광학이방성

[182] Re는 복굴절 측정기(Axoscan, 상품명, Axometrics, Inc 제조)에서 각각 파장 550nm의 빛을 필름 법선 방향으로 입사시켜 측정하였다. Rth는 상기 Re 면내의 지상축(Slow Axis)을 경사축으로 하여 각각 550nm의 빛을 필름 법선 방향에 대하여 0도에서 50도까지 10도 간격으로 측정하여 얻어진 굴절을 타원체의 세

굴절을 성분을 이용하여 아래의 수식으로부터 구한 값이다.

[183] $R_{th} = [(n_x + n_y) / 2 - n_z] \times d$

[184] n_x : 평면의 두 굴절을 중 굴절율이 큰 방향의 굴절율

[185] n_y : 평면의 두 굴절을 중 굴절율이 작은 방향의 굴절율

[186] n_z : 두께 방향의 굴절율

[187] d : 필름의 두께

[188]

[189] [제조예] 리타레이션 첨가제의 합성

[190] (E)-2-벤질리딘-N-메틸하이드라진카복사미드((E)-2-benzylidene)-N-methylhydrazinecarbothioamide

[191] 에탄올 300 mL에 벤자알데하이드 (10 g, 94.2 mmol)를 첨가하고 여기에 N-메틸하이드라진카보사이오아미드 (9.90, 94.2 mmol)을 첨가한 후, 상온에서 18시간 동안 교반하였다. 반응중 생성되는 고체 화합물을 여과하고 소량의 에탄올 용액으로 씻어 준 후, 건조하여 표제 화합물 (16.5g, 수율 92%)을 얻었다.

[192]

[193] [실시예 1]

[194] 셀룰로오스아세테이트 조성물(도프)의 제조

[195] 하기의 조성물을 교반기에 넣고 30°C 온도에서 용해하였다.

[196] 하기 조성에서 자외선 방지제는

2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-(1-methyl-1-phenylethyl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol를 사용하였다.

[197]

[198] 치환도 2.87 인 셀룰로오스아세테이트 분체 100 중량부

[199] RIA 1의 화합물 10 중량부

[200] 자외선 방지제 2 중량부

[201] 이산화규소, 평균입경 16nm 0.5 중량부

[202] 염화메틸렌 440 중량부

[203] 메탄올 50 중량부

[204] 얻어진 도프를 30°C 로 가온한 후 기어 펌프로 송액하고, 절대 여과 정밀도 0.01mm 의 여과지로 여과하고, 다시 절대 여과 정밀도 5 μ m 의 카트리지 여과 장치로 여과하였다.

[205] 셀룰로오스 에스테르 필름의 제조

[206] 여과 공정을 통해 얻어진 도프를 캐스팅 다이를 통해서 유리 지지체 상에 캐스팅하고 실온에서 7분 동안 건조시킨 후 박리하였다. 다시 140 °C 에서 60분 동안 건조시켜 잔류 용매가 0.5%이하 중량부가 되도록 조절하였다. 텐터에 연결 후 필름의 폭 방향으로 102%를 연신하고, 텐터에서 필름이 나온 후 필름의 좌우측 말단을 150mm씩 제거하였다. 말단이 제거된 필름을 건조기를 통하여 건조시키고, 건조기에서 나온 필름의 양단을 3cm 재단하고, 다시 끝으로부터

10mm 부분에 높이 100 μ m의 너링가공을 실시하여, 롤형상으로 권취하였다.
얻어진 시료는 전술한 방법으로 광학이방성을 측정하였으며, 이를 하기 표 1에 나타내었다.

[207]

[208] [실시에 2 ~ 9 및 11~14]

[209] 상기 실시예 1에서 화학식 1의 화합물 RIA 1을 대신하여 하기 표 1과 같이,
화합물의 종류를 변화시킨 것을 제외하고는 동일한 방법으로 필름을
제조하였으며, 광학이방성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[210]

[211] [실시에 9]

[212] 셀룰로오스아세테이트 조성물(도프)의 제조

[213] 하기의 조성물을 교반기에 넣고 30°C 온도에서 용해하였다.

[214] 하기 조성에서 자외선 방지제는

2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-(1-methyl-1-phenylethyl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol
을 사용하였다.

[215]

[216] 치환도 2.87 인 셀룰로오스아세테이트 분체 100 중량부

[217] RIA 9의 화합물 6.7 중량부

[218] 자외선 방지제 2 중량부

[219] 이산화규소, 평균입경 16nm 0.5 중량부

[220] 염화메틸렌 277 중량부

[221] 메탄올 24 중량부

[222] 얻어진 도프를 30°C 로 가온한 후 기어 펌프로 송액하고, 절대 여과 정밀도
0.01mm의 여과지로 여과하고, 다시 절대 여과 정밀도 5 μ m의 카트리지 여과
장치로 여과하였다.

[223]

[224] [실시에 10]

[225] 셀룰로오스아세테이트 조성물(도프)의 제조

[226] 하기의 조성물을 교반기에 넣고 30°C 온도에서 용해하였다.

[227] 하기 조성에서 자외선 방지제는

2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-(1-methyl-1-phenylethyl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol
을 사용하였다.

[228]

[229] 치환도 2.87 인 셀룰로오스아세테이트 분체 100 중량부

[230] RIA 10의 화합물 1.6 중량부

[231] 자외선 방지제 2 중량부

[232] 이산화규소, 평균입경 16nm 0.5 중량부

[233] 염화메틸렌 277 중량부

[234] 메탄올 24 중량부

[235] 얻어진 도프를 30°C 로 가온한 후 기어 펌프로 송액하고, 절대 여과 정밀도 0.01mm 의 여과지로 여과하고, 다시 절대 여과 정밀도 5 μ m 의 카트리지 여과 장치로 여과하였다.

[236] 상기 실시예 9,10에서 화학식 1의 화합물 RIA 1을 대신하여 하기 표 1과 같이, 화합물의 종류를 변화시킨 것을 제외하고는 동일한 방법으로 필름을 제조하였으며, 광학이방성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[237]

[238] [비교예 1]

[239] 실시예 1에서 리타레이션 첨가제를 첨가하지 않고 도프를 제조한 것 외에 실시예 1과 동일한 방법으로 실롤로오스 에스테르 필름을 제조하여 전술한 방법으로 광학이방성을 측정하였으며, 이를 하기 표 1에 나타내었다.

[240]

[241] 표 1

[Table 1]

	화합물	두께 (μ m)	Re(nm)	Rth(nm)
실시예 1	RIA 1	40	1.11	210.91
실시예 2	RIA 2	40	3.22	127.62
실시예 3	RIA 3	40	0.23	87.50
실시예 4	RIA 4	40	2.64	168.44
실시예 5	RIA 5	40	1.83	81.51
실시예 6	RIA 6	40	1.51	69.88
실시예 7	RIA 7	40	1.28	68.80
실시예 8	RIA 8	40	0.74	109.33
실시예 9	RIA 9	40	0.61	108.07
실시예 10	RIA 10	40	0.68	73.94
실시예 11	RIA 11	40	0.73	61.99
실시예 12	RIA 12	40	0.96	86.19
실시예 13	RIA 13	40	1.20	140.54
실시예 14	RIA 14	40	0.45	60.86
비교예1	-	40	-	28.2

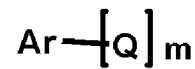
[242] 상기 표 1에서 보이는 바와 같이, 기존의 가소제와는 달리 실시예에 기재된 리타레이션 첨가제를 투입할 경우 높은 Rth를 나타냄을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1의 화합물에서 선택되는 어느 하나 이상의 리타레이션 첨가제를 포함하는 광학 필름.

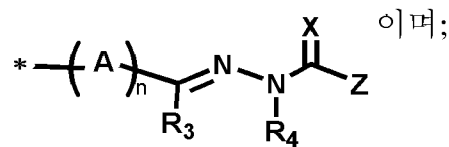
[화학식 1]



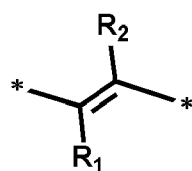
[상기 화학식 1에서,

Ar은 (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이며, 단, Q의 오르토자리에 OR(여기서 R은 수소 또는 (C1-C20)알킬이다.)이 치환된 화합물은 제외되며;

Q는



A는



또는 $*-\text{C}\equiv\text{C}-*$ 이며, R₁ 내지 R₂는 수소,

할로젠, 하이드록시, (C1-C20)알킬 또는

(C3-C20)헤테로시클로알킬이며;

R₃는 수소, 할로젠, 하이드록시, (C1-C20)알킬,

(C1-C20)알킬카보닐, (C6-C20)알릴, (C3-C20)헤테로아릴 또는

(C3-C20)헤테로시클로알킬이며, R₃과 Ar의 치환기는 융합고리를

포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알킬렌

또는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알케닐렌으로 연결되어 치환족

고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기

형성된 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소

원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의

헤테로원자로 치환될 수 있으며;

R₄는 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;

X는 O 또는 S이며;

Z는 (C1-C20)알킬기, -N(R₁₁R₁₂) 또는 -O(R₁₃)이며, R₁₁ 내지 R₁₃은

서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬에서 선택되며, R₁₁ 및 R₁₂는

융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는

비치환된(C3-C20)알킬렌 또는 치환 또는

비치환된(C3-C20)알케닐렌으로 연결되어 치환족 고리 및 단일환

또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 치환족

고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소

및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;

n 은 0 내지 3의 정수이며;

m 은 1 내지 10의 정수이며;

상기 R_1 내지 R_3 의 알킬, 헤테로시클로알킬, R_4 의 알킬, Z 의 알킬, R_{11} 내지 R_{13} 의 알킬 및 Z 와 R_3 의 지환족 고리 또는 방향족 고리는 서로 독립적으로 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C2-C20)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬에서 선택된 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.]

[청구항 2]

제 1항에 있어서,

Ar은 할로젠, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴옥시, (C1-C20)알킬아실기, (C6-C20)아릴아실기, (C1-C20)알콕시카르보닐기, (C6-C20)아릴옥시카르보닐기, (C1-C20)알킬아실옥시기, (C6-C20)아릴아실옥시기, 설폰아미노기, 니트로, 히드록시기, 시아노기, 아미노기, 아실아미노기, Q 및 N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬에서 선택되는 하나 이상으로 더 치환될 수 있으며;

R_1 내지 R_2 는 수소이며;

R_3 는 수소, (C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알킬카보닐이며;

R_4 는 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;

X는 O 또는 S이며;

Z는 (C1-C20)알킬기, $-N(R_{11}R_{12})$ 또는 $-O(R_{13})$ 이며, R_{11} 내지 R_{13} 은 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬에서 선택되며, R_{11} 및 R_{12} 는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는

비치환된(C3-C20)알킬렌 또는 치환 또는

비치환된(C3-C20)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;

n 은 0 내지 3의 정수이며;

상기 R_1 내지 R_3 의 알킬, 헤테로시클로알킬, R_4 의 알킬, Z 의 알킬 및 R_{11} 내지 R_{13} 의 알킬은 서로 독립적으로 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록시, 아미노, (C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C2-C20)알케닐, (C3-C20)시클로알킬, N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를

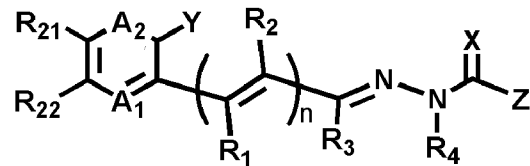
[청구항 3]

포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬에서 선택된 하나 이상으로 더 치환될 수 있는 것을 특징으로 하는 광학 필름.

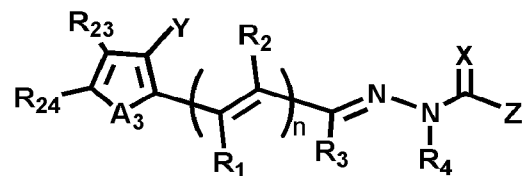
제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 2 내지 화학식 5로 표시되는 것을 특징으로 하는 광학 필름.

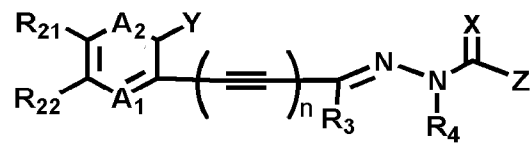
[화학식 2]



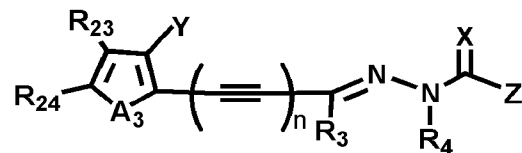
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



[상기 화학식 2 또는 5에서,

R_1 내지 R_2 는 수소, 할로젠, 하이드록시, (C1-C20)알킬 또는 (C3-C20)헤테로시클로알킬이며;

R_3 는 수소, 할로젠, 하이드록시, (C1-C20)알킬 또는

(C3-C20)헤테로시클로알킬이며, R_3 과 Ar은 융합고리를

포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알킬렌

또는 치환 또는 비치환된(C3-C20)알케닐렌으로 연결되어 치환족

고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기

형성된 치환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소

원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의

헤테로원자로 치환될 수 있으며;

R_4 는 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;

X는 O 또는 S이며;

Z는 (C1-C20)알킬기, $-N(R_{11}R_{12})$ 또는 $-O(R_{13})$ 이며, R_{11} 내지 R_{13} 은

서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬에서 선택되며, R_{11} 및 R_{12} 는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 (C3-C20)알킬렌 또는 치환 또는 비치환된 (C3-C20)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;

n 은 0 내지 3의 정수이며;

A_1 또는 A_2 는 각각 독립적으로 CR_7 또는 N이며;

A_3 은 O, S 또는 NR_8 이며, R_8 은 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;

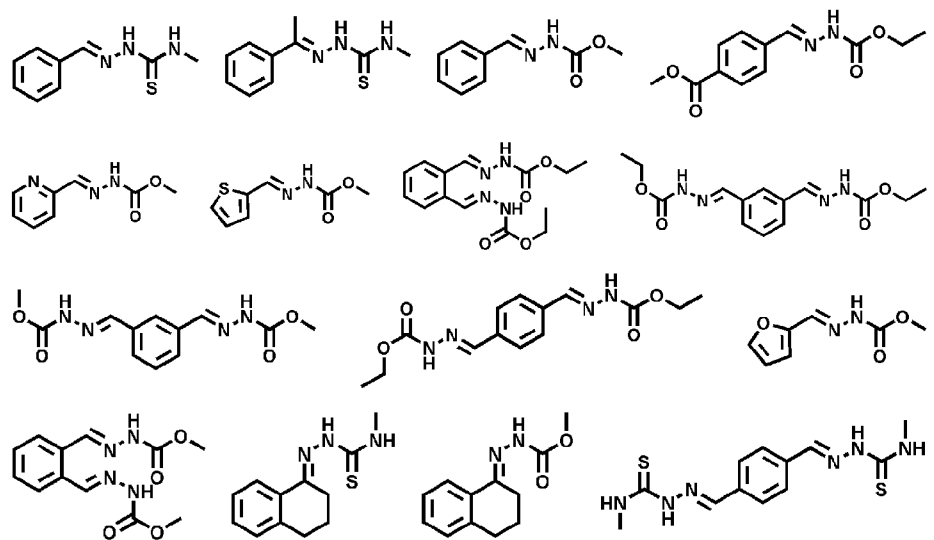
Y는 수소, $-N(R_{31}R_{32})$, $-O(R_{33})$, $-S(R_{34})$ 또는 $-P=O(R_{35})(R_{36})$ 에서 선택되고, R_{31} 내지 R_{36} 는 각각 독립적으로 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;

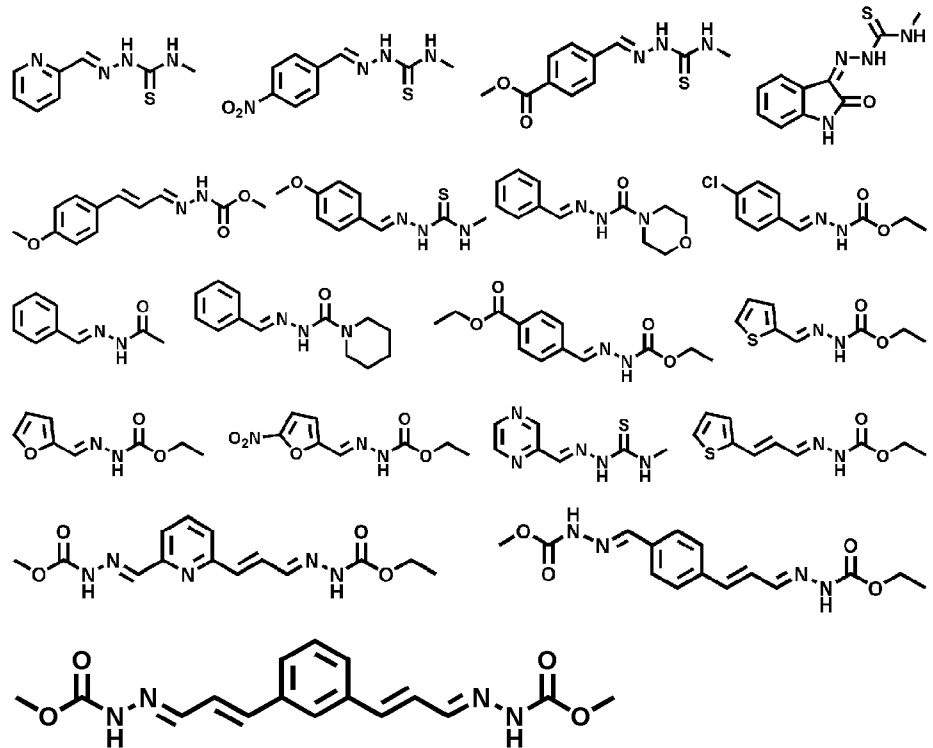
R_{21} 내지 R_{24} 및 R_7 은 수소, 할로젠, Q, (C1-C20)알킬, (C3-C20)시클로알킬, (C1-C20)알콕시, (C6-C20)아릴옥시, (C1-C20)알킬아실기, (C6-C20)아릴아실기, (C1-C20)알콕시카르보닐기, (C6-C20)아릴옥시카르보닐기, (C1-C20)알킬아실옥시기, (C6-C20)아릴아실옥시기, 설포닐아미노기, 히드록시기, 시아노기, 아미노기, 아실아미노기 및 N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬에서 선택된다.]

[청구항 4]

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 하기 구조에서 선택되는 셀룰로오스아세테이트 필름.





[청구항 5]

제 1 항에 있어서,

상기 필름은 $R_{th}(\lambda)$ 가 하기 식 (I), (II)를 만족하는 광학 필름.(I) $50 \leq R_{th}(550) \leq 500$ (II) $R_{th}(700)/R_{th}(550) > 1.0$ (상기 식에서 $R_{th}(\lambda)$ 는 파장 λ nm에서 막두께 방향의 리타데이션치(단위:nm)이다.)

[청구항 6]

제 1항 내지 제 5항의 어느 한 항에 있어서,

광학 필름은 셀룰로오스아세테이트 필름인 것을 특징으로 하는 광학필름.

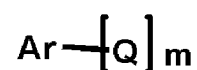
[청구항 7]

베이스수지 100 중량부에 대하여, 하기 화학식 1에서 선택되는 1종 이상의 리타데이션 첨가제를 1 ~ 15 중량부로 포함하는 광학필름용 조성물.

하기 화학식 1의 화합물에서 선택되는 어느 하나 이상의 리타데이션 첨가제를 포함하는 광학 필름.

하기 화학식 1의 화합물에서 선택되는 어느 하나 이상의 리타데이션 첨가제를 포함하는 광학 필름.

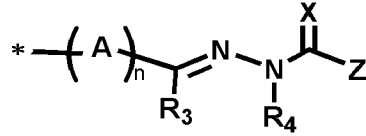
[화학식 1]

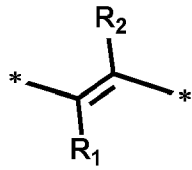


[상기 화학식 1에서,

Ar은 (C6-C20)아릴 또는 (C3-C20)헤테로아릴이며, 단, Q의

오르토자리에 OR(여기서 R은 수소 또는 (C1-C20)알킬이다.)이 치환된 화합물은 제외되며;

Q는 이며;

A는  또는 $*-\equiv-*$ 이며, R₁ 내지 R₂는 수소,

할로젠, 하이드록시, (C1-C20)알킬 또는

(C3-C20)헤테로시클로알킬이며;

R₃는 수소, 할로젠, 하이드록시, (C1-C20)알킬,

(C1-C20)알킬카보닐 또는 (C3-C20)헤테로시클로알킬이며, R₃ 과

Ar은 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는

비치환된(C3-C20)알킬렌 또는 치환 또는

비치환된(C3-C20)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;

R₄는 수소 또는 (C1-C20)알킬이며;

X는 O 또는 S이며;

Z는 (C1-C20)알킬기, -N(R₁₁R₁₂) 또는 -O(R₁₃)이며, R₁₁ 내지 R₁₃은 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬에서 선택되며, R₁₁ 및 R₁₂는 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 치환 또는

비치환된(C3-C20)알킬렌 또는 치환 또는

비치환된(C3-C20)알케닐렌으로 연결되어 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 지환족 고리 및 단일환 또는 다환의 방향족 고리의 탄소 원자는 질소, 산소 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있으며;

n은 0 내지 3의 정수이며;

m은 1 내지 10의 정수이며;

상기 R₁ 내지 R₃의 알킬, 헤테로시클로알킬, R₄의 알킬, Z의 알킬, R₁₁ 내지 R₁₃의 알킬 및 Z와 R₃의 지환족 고리 또는 방향족 고리는 서로 독립적으로 할로젠, 니트로, 시아노, 하이드록시, 아미노, (C1-C20)알킬, (C1-C20)알콕시, (C2-C20)알케닐,

(C3-C20)시클로알킬, N, O, S에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬에서 선택된 하나 이상으로 더 치환될 수 있다.]

[청구항 8]

제 7항에 있어서,

상기 조성물은 자외선방지제, 미립자, 가소제, 열화방지제, 박리제, 적외선흡수제, 광학이방성컨트롤제에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 첨가제가 더 첨가되는 광학필름용 조성물.

[청구항 9]

제 7항 또는 제 8항에 따른 광학필름용 조성물로 제조된 광학 필름.

[청구항 10]

제 1 항 내지 제 5 항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

광학필름은 광학보상시트, 입체영상용 광학 필터, 편광판 및 액정표시장치에 사용되는 것을 특징으로 하는 광학필름.

[청구항 11]

제 1 항 내지 제 5 항의 어느 한 항에 따른 광학필름을 포함하는 표시장치.