



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I568748 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 01 日

- (21) 申請案號：101111163 (22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 29 日
- (51) Int. Cl. : C08B3/16 (2006.01) C08J5/18 (2006.01)  
G02B1/04 (2006.01) G02F1/13363 (2006.01)
- (30) 優先權：2011/04/13 美國 61/474,932  
2012/03/01 美國 13/409,743
- (71) 申請人：伊士曼化學公司 (美國) EASTMAN CHEMICAL COMPANY (US)  
美國
- (72) 發明人：布嘉南 查爾斯 麥可 BUCHANAN, CHARLES MICHAEL (US)；唐納森 麥可  
尤金 DONELSON, MICHAEL EUGENE (US)；古茲門 摩瑞斯 伊麗莎白  
GUZMAN-MORALES, ELIZABETH (US)；麥肯力 彼得 伯恩 MACKENZIE,  
PETER BORDEN (US)；王斌 WANG, BIN (CN)
- (74) 代理人：陳長文
- (56) 參考文獻：  
JP 2009-91542A
- 審查人員：吳志明
- 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：5 共 49 頁

## (54) 名稱

纖維素酯光學膜

CELLULOSE ESTER OPTICAL FILMS

## (57) 摘要

本發明揭示具有複數個芳基-醯基取代基及複數個烷基-醯基取代基之區域選擇性取代之纖維素酯及其製備方法。該等纖維素酯可適用於光學膜中，例如具有某些 Nz 值之光學膜、-A 光學膜及/或+C 光學膜。採用該等纖維素酯製得之光學膜具有各種商業應用，例如，用作液晶顯示器中之補償膜及/或產生用於 3-D 技術中之圓偏振光之波板。

Regioselectively substituted cellulose esters having a plurality of aryl-acyl substituents and a plurality of alkyl-acyl substituents are disclosed along with methods for making the same. Such cellulose esters may be suitable for use in optical films, such as optical films having certain Nz values, -A optical films, and/or +C optical films. Optical films prepared employing such cellulose esters have a variety of commercial applications, such as, for example, as compensation films in liquid crystal displays and/or waveplates in creating circular polarized light used in 3-D technology.

指定代表圖：

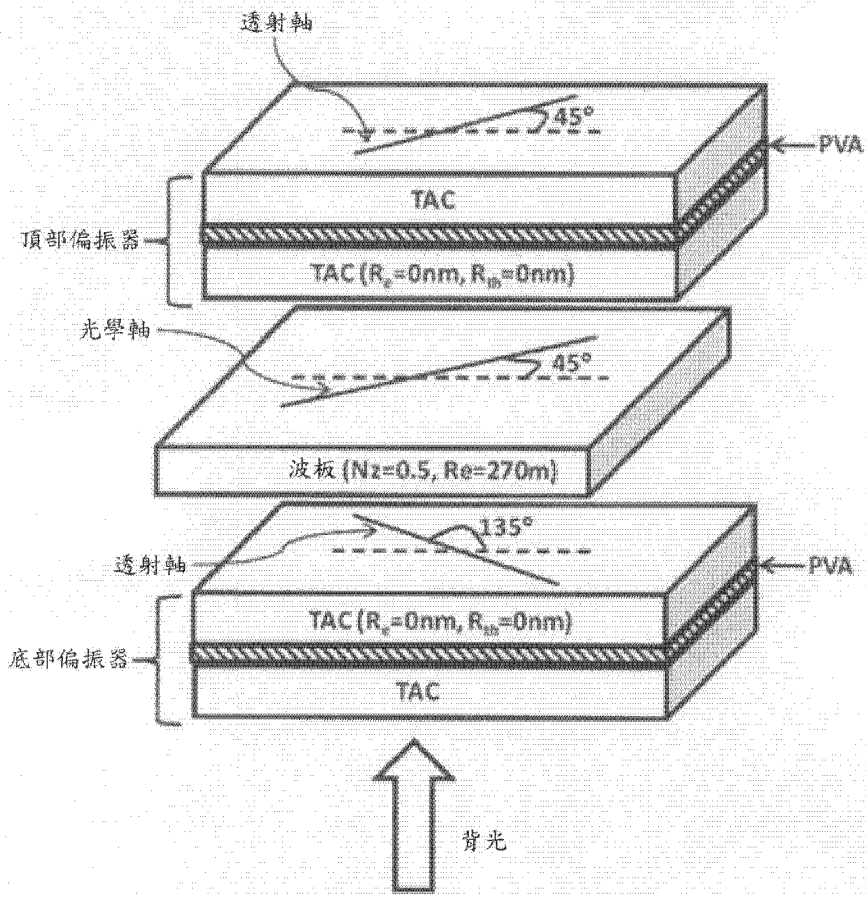


圖 2(a)

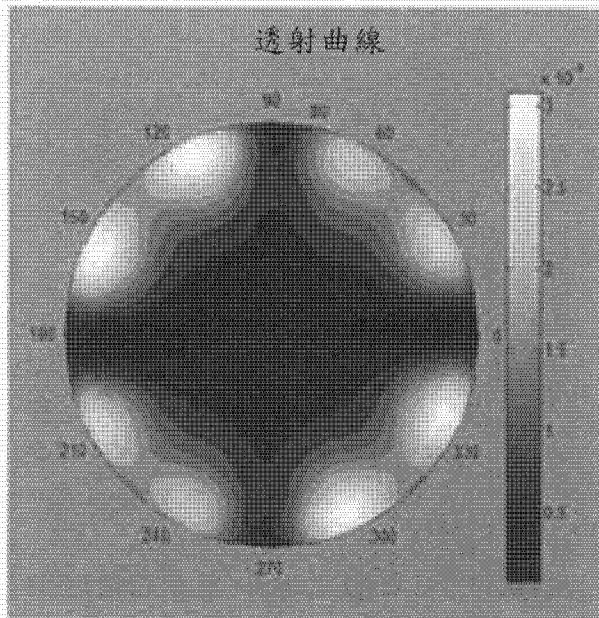


圖 2(b)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101111163

C08B 3/16 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

※申請日：101.3.29

※IPC 分類：G02B 1/04 (2006.01)

G02F 1/3363 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

纖維素酯光學膜

CELLULOSE ESTER OPTICAL FILMS

二、中文發明摘要：

本發明揭示具有複數個芳基-醯基取代基及複數個烷基-醯基取代基之區域選擇性取代之纖維素酯及其製備方法。該等纖維素酯可適用於光學膜中，例如具有某些Nz值之光學膜、-A光學膜及/或+C光學膜。採用該等纖維素酯製得之光學膜具有各種商業應用，例如，用作液晶顯示器中之補償膜及/或產生用於3-D技術中之圓偏振光之波板。

三、英文發明摘要：

Regioselectively substituted cellulose esters having a plurality of aryl-acyl substituents and a plurality of alkyl-acyl substituents are disclosed along with methods for making the same. Such cellulose esters may be suitable for use in optical films, such as optical films having certain Nz values, -A optical films, and/or +C optical films. Optical films prepared employing such cellulose esters have a variety of commercial applications, such as, for example, as compensation films in liquid crystal displays and/or waveplates in creating circular polarized light used in 3-D technology.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 2(a)及 2(b) ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明之各種實施例概言之係關於纖維素酯組合物、製備纖維素酯組合物之方法及自其產生之光學膜。本發明之某些實施例係關於具有烷基-醯基取代基及芳基-醯基取代基之纖維素酯及自其製得之光學膜。

### 【先前技術】

纖維素酯(例如三乙酸纖維素(「CTA」或「TAC」)、乙酸丙酸纖維素(「CAP」)及乙酸丁酸纖維素(「CAB」))用於液晶顯示器(「LCD」)工業中之各種膜中。其尤其可用作與偏振片一起使用之保護性及補償膜。該等膜通常可藉由溶劑澆鑄製得，且然後層壓至定向之碘化聚乙烯醇(「PVOH」)偏振膜之任一側以保護PVOH層免受刮擦及水分侵入，同時亦增加結構剛性。在用作補償膜(亦稱為波板)時，其可與偏振器堆疊層壓至一起或以其他方式包含於偏振器與液晶層之間。波板可用於改良LCD之反差比、寬視角及色偏性能。儘管LCD技術已獲得顯著改進，但仍需進行改良。

### 【發明內容】

本發明之一實施例涉及包括複數個烷基-醯基取代基及複數個芳基-醯基取代基之區域選擇性取代之纖維素酯，其中該區域選擇性取代之纖維素酯具有至少0.30之羥基取代度(「DS<sub>OH</sub>」)，其中該區域選擇性取代之纖維素酯之區域選擇性應使得，C2及C3處之芳基-醯基取代度之總和

(「C2DS<sub>芳基</sub>」及「C3DS<sub>芳基</sub>」)減去C6處之芳基-醯基取代度(「C6DS<sub>芳基</sub>」)大於0.20。

本發明之另一實施例涉及包括區域選擇性取代之纖維素酯之單層光學膜，其中該區域選擇性取代之纖維素酯包括複數個烷基-醯基取代基及複數個芳基-醯基取代基，其中該區域選擇性取代之纖維素酯具有至少0.30之羥基取代度(「DS<sub>OH</sub>」)，其中該纖維素酯之區域選擇性應使得，C2及C3處之芳基-醯基取代度之總和(「C2DS<sub>芳基</sub>」及「C3DS<sub>芳基</sub>」)減去C6處之芳基-醯基取代度(「C6DS<sub>芳基</sub>」)大於0.20。

本發明之又一實施例涉及包括複數個烷基-醯基取代基及複數個芳基-醯基取代基之區域選擇性取代之纖維素酯，其中該區域選擇性取代之纖維素酯之羥基取代度(「DS<sub>OH</sub>」)介於約0.25至約0.45之間，其中該區域選擇性取代之纖維素酯之烷基-醯基取代度(「DS<sub>烷基</sub>」)介於約1.85至約2.35之間，其中該區域選擇性取代之纖維素酯之芳基-醯基取代度(「DS<sub>芳基</sub>」)介於約0.35至約0.65之間，其中該區域選擇性取代之纖維素酯之區域選擇性應使得，C2及C3處之芳基-醯基取代度之總和(「C2DS<sub>芳基</sub>」及「C3DS<sub>芳基</sub>」)減去C6處之芳基-醯基取代度(「C6DS<sub>芳基</sub>」)大於0.20。

本發明之再一實施例涉及包括區域選擇性取代之纖維素酯之-A光學膜，其中該區域選擇性取代之纖維素酯包括複數個烷基-醯基取代基及複數個芳基-醯基取代基。

本發明之另一實施例涉及包括複數個烷基-醯基取代基及複數個芳基-醯基取代基之區域選擇性取代之纖維素

酯，其中該區域選擇性取代之纖維素酯之羥基取代度(「 $DS_{OH}$ 」)介於約0.10至約0.30之間，其中該區域選擇性取代之纖維素酯之烷基-醯基取代度(「 $DS_{烷基}$ 」)介於約0.10至約2.15之間，其中該區域選擇性取代之纖維素酯之芳基-醯基取代度(「 $DS_{芳基}$ 」)介於約0.75至約2.80之間，其中該區域選擇性取代之纖維素酯之區域選擇性應使得，C2及C3處之芳基-醯基取代度之總和(「 $C2DS_{芳基}$ 」及「 $C3DS_{芳基}$ 」)減去C6處之芳基-醯基取代度(「 $C6DS_{芳基}$ 」)為至少0.25。

本發明之另一實施例涉及包括區域選擇性取代之纖維素酯之+C光學膜，其中該區域選擇性取代之纖維素酯包括複數個烷基-醯基取代基及複數個芳基-醯基取代基，其中該區域選擇性取代之纖維素酯之芳基-醯基取代度(「 $DS_{芳基}$ 」)介於約0.75至約2.80之間。

### 【實施方式】

本文參照下列附圖來闡述本發明之實施例。

藉由參照本發明之下列詳細說明及本文所提供之實例可更容易地理解本發明。應理解，本發明並不限於所闡述之具體方法、配方及條件，此乃因該等要素可有所變化。亦應理解，本文所用之術語僅係出於闡述本發明特定態樣之目的而非意欲加以限制。

在本說明書及下文申請專利範圍中，參照應經定義而具有下列含義之諸多術語。

值可表示為「約」或「大約」為給定數值。類似地，範

圍可在本文中表示為自「約」一特定值及/或至「約」或另一特定值。在表示此一範圍時，另一態樣包含自該一特定值及/或至該另一特定值。類似地，在值藉由使用先行詞「約」表示為近似值時，應理解，該特定值形成另一態樣。

在本申請案通篇中，在提及專利或公開案之情形下，該等提及之揭示內容之全部內容意欲以引用方式併入本申請案中(其併入程度與本發明一致)以更全面地闡述本發明所屬領域之狀態。

如上所述，自纖維素酯製得之膜可用於液晶顯示器(「LCD」)中。通常，LCD採用包含一組交叉偏振器之偏振器堆疊。對於用於LCD中之典型交叉偏振器組而言，可沿對角線具有顯著光洩漏(引起較差反差比)，尤其在視角增加時。各種光學膜可用於校正或「補償」此光洩漏。該等膜可具有某些端視所用液晶單元之類型而有所變化之明確界定之雙折射(或延遲)，此乃因液晶單元本身亦賦予某一程度之必須進行校正之不期望光學延遲。一些該等補償膜較其他膜更易於製備，從而通常在性能與成本之間進行折中。另外，儘管大部分補償及保護性膜係藉由溶劑澆鑄製得，但業內鼓勵藉由熔融擠出來製備更多膜以消除對於處置環境不友好溶劑之需求。擁有可藉由溶劑澆鑄及熔融澆鑄製得且可更好地控制光學延遲之材料使得在產生該等膜時具有更多撓性。

通常針對雙折射率來量化光學膜，而雙折射率與折射率

$n$ 有關。一般而言，聚合物之折射率通常可介於1.4至1.8之間，且纖維素酯之折射率可大約為1.46至1.50。折射率愈高，則光波在給定材料中傳播地愈慢。

對於未定向之各向同性材料而言，折射率相同，不論進入光波之偏振狀態如何。隨著材料發生定向或以其他方式變為各向異性，折射率變得依賴於材料方向。出於本發明目的，存在三種表示為 $n_x$ 、 $n_y$ 及 $n_z$ 之重要折射率，其分別對應於機器方向(「MD」)、橫向方向(「TD」)及厚度方向。隨著材料變得各向異性更強(例如，藉由拉伸)，任兩種折射率之差將增加。此差稱為「雙折射率」。因可選擇材料方向之許多組合，故相應地具有不同雙折射率值。最常見之兩種雙折射率：亦即平面雙折射率(或「平面內」雙折射率) $\Delta_e$ 及厚度雙折射率(或「平面外」雙折射率) $\Delta_{th}$ 定義為：

$$(1a) \quad \Delta_e = n_x - n_y$$

$$(1b) \quad \Delta_{th} = n_z - (n_x + n_y)/2$$

雙折射率 $\Delta_e$ 係MD方向與TD方向之間相對平面內定向之量度且無因次。與之相比， $\Delta_{th}$ 給出相對於平均平面定向之厚度方向定向之量度。

通常針對光學膜使用之另一術語係光學延遲 $R$ 。簡言之， $R$ 係所討論膜之雙折射率乘以厚度 $d$ 。因此，

$$(2a) \quad R_e = \Delta_e d = (n_x - n_y)d$$

$$(2b) \quad R_{th} = \Delta_{th} d = [n_z - (n_x + n_y)/2]d$$

延遲係兩個正交光學波之間之相對相移之直接量度且通常

以單位奈米(nm)來報告。應注意， $R_{th}$ 之定義在一些作者中有所變化，尤其係關於符號(+/-)，其端視計算 $R_{th}$ 之方式。

亦已知雙折射/延遲行為有所變化之材料。舉例而言，在拉伸時，大部分材料沿拉伸方向展現較高折射率且在垂直於拉伸方向之方向上展現較低折射率。此乃因在分子層面上，折射率通常沿聚合物鏈之軸較高且在垂直於該鏈之方向上較低。該等材料通常稱為「正雙折射」且代表大部分標準聚合物，包含當前之商業纖維素酯。應注意，如後文中將闡述，可使用正雙折射材料來製備正或負雙折射膜或波板。

為避免混擾，將聚合物分子本身之雙折射行為稱為「固有雙折射」且係聚合物之性質。自材料光學之角度考慮，固有雙折射係在材料完全拉伸且所有鏈皆完全在一個方向對準時(對於大部分聚合物而言，此係理論極限，此乃因其可從不完全對準)發生之雙折射量度。出於本發明目的，亦提供給定聚合物對於給定量鏈定向之靈敏度之量度。舉例而言，具有高固有雙折射之試樣在膜形成期間所展現之雙折射大於具有低固有雙折射之試樣，即使膜中之相對應力值大致相同。

聚合物可具有正、負或零固有雙折射。負固有雙折射聚合物展現垂直於拉伸方向之較高折射率(相對於平行方向)。某些苯乙烯系物及丙烯酸系物可能因其具有相當龐大之側鏈基團而具有負固有雙折射行為。端視組成，具有芳族環結構之一些纖維素酯亦可展現負固有雙折射。與之

相比，零固有雙折射係特殊情形且代表在拉伸時並不展示雙折射且由此具有零固有雙折射之材料。該等材料可理想地用於某些光學應用，此乃因其可在處理期間進行模製、拉伸或以其他方式應激而並不展示任一光學延遲或變形。

用於LCD中之實際補償膜可採用各種形式，包含所有三種折射率皆不同且存在兩個光學軸之雙軸膜及三種折射率中之兩者相同之具有僅一個光學軸之單軸膜。亦存在其他種類之補償膜，其中光學軸在膜厚度中發生扭轉或傾斜（例如，盤形膜），但該等補償膜通常具有較小重要性。通常，可製得之補償膜類型由聚合物之雙折射特性（亦即，正、負或零固有雙折射）限制。一些實例闡述於下文中。

在單軸膜之情形下，將具有如下折射率之膜：

$$(3a) \quad n_x > n_y = n_z \quad \text{「+A」光學膜}$$

表示為「+A」光學膜。在該等膜中，膜之x-方向（機器方向）具有高折射率，而y及厚度方向之折射率量值大致相等（且低於 $n_x$ ）。此類膜亦稱為具有沿x-方向之光學軸之正單軸晶體結構。該等膜可藉由使用（例如）膜拉伸器單軸拉伸正固有雙折射材料來製得。

與之相比，將「-A」單軸膜定義為

$$(3b) \quad n_x < n_y = n_z \quad \text{「-A」光學膜}$$

其中x-軸折射率低於其他方向（該等其他方向之折射率大致相等）。製備-A光學膜之一種方法係拉伸負固有雙折射聚合物，或另一選擇為，將負（固有）雙折射液晶聚合物塗覆於表面上從而分子在較佳方向上對齊（舉例而言，藉由使

用在下方蝕刻之定向層)。

對於延遲而言，「 $\pm A$ 」光學膜之  $R_e$  及  $R_{th}$  之間具有展示於(3c)中之下列關係：

$$(3c) \quad R_{th} = -R_e/2 \quad \text{「}\pm A\text{」光學膜}$$

另一類單軸光學膜係 C 光學膜，其亦可為「+C」或「-C」。C 光學膜與 A 光學膜之間之差異在於，在 C 光學膜中，與膜之平面中相比，在厚度方向中具有獨特折射率(或光學軸)。因此，

$$(4a) \quad n_z > n_y = n_x \quad \text{「}+C\text{」光學膜}$$

$$(4b) \quad n_z < n_y = n_x \quad \text{「}-C\text{」光學膜}$$

可藉由利用在膜之溶劑澆鑄期間形成之應力來產生 C 光學膜。因澆鑄帶所施加之限制，在膜之平面中通常產生拉伸應力，該等應力本質上亦等雙軸拉伸。該等應力往往會使膜之平面中之鏈對準，從而得到分別係正及負固有雙折射材料之 -C 或 +C 膜。因顯示器中所使用之許多纖維素酯膜係藉由溶劑澆鑄產生且許多纖維素酯膜基本上係正雙折射膜，故顯而易見，溶劑澆鑄之纖維素酯通常僅產生 -C 光學膜。可單軸拉伸該等膜亦以產生 +A 光學膜(假設初始澆鑄延遲極低)。

除單軸光學膜外，亦可使用雙軸定向膜。以各種方式來量化雙軸膜，包含僅列示主方向(以及該等主軸之方向)上之 3 種折射率  $n_x$ 、 $n_y$  及  $n_z$ 。通常， $n_x \neq n_y \neq n_z$ 。

一種特定雙軸定向膜具有獨特光學性質以補償交叉偏振器對或平面內切換(「IPS」)模式液晶顯示器之光洩漏。該

光學膜具有介於約0.4至約0.9之間或約等於0.5之參數 $N_z$ ，其中 $N_z$ 定義為

$$(5) \quad N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$$

此參數給出相對於平面內雙折射率之有效平面外雙折射率。在用作用於交叉偏振器對之補償膜時， $N_z$ 可選擇約為0.5。在 $N_z$ 約為0.5時，相應平面外延遲 $R_{th}$ 約等於0.0 nm。

為展示光學膜之補償效應，藉由電腦模擬來計算具有及沒有補償膜之交叉偏振器對之下列光透射或洩漏。

圖1(a)示意性顯示通過具有兩種習用三乙酸纖維素(「TAC」)膜(二者皆為 $R_e=0$  nm且 $R_{th}=-40$  nm)之交叉偏振器對之背光。圖1(b)展示根據圖1(a)之組態結構之光透射或光洩漏之所計算等輪廓曲線，其具有 $0^\circ$ 至 $80^\circ$ 之極角及 $0^\circ$ 至 $360^\circ$ 之方位角。計算結果展示，沿偏振器透射軸在 $45^\circ$ 處存在約2.2%之光洩漏。

圖2(a)示意性顯示通過具有一個波板( $N_z=0.5$ ， $R_e=270$  nm)及兩個零延遲TAC膜( $R_e=0$  nm且 $R_{th}=0$  nm)之交叉偏振器對之背光。圖2(b)展示根據圖2(a)之組態結構之光透射或光洩漏之所計算等輪廓曲線，其具有 $0^\circ$ 至 $80^\circ$ 之極角及 $0^\circ$ 至 $360^\circ$ 之方位角。計算結果展示，沿偏振器透射軸在 $45^\circ$ 處最大光洩漏減小至約0.03%，此與圖1中所圖解說明之情形相比係較大改良。因此， $N_z=0.5$ 且 $R_e=270$  nm之波板可用於減小光洩漏。當然，該等結果並不僅限於 $N_z=0.5$ 且 $R_e=270$ 之波板。舉例而言，波板亦可尤其為 $R_e=-270$  nm之-A光學膜。若此波板係基於纖維素之酯，則其可代替零

延遲膜中之一者並直接黏著至PVA層，此繼而可減小製造成本。如下所述，本文所展現之各種實施例涉及 $N_z$ 介於約0.4至約0.9之間或約為0.5之包括纖維素酯之光學膜(例如，波板)。

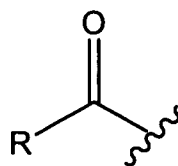
圖3(a)示意性顯示通過具有一個+A光學膜( $R_e=137.5$  nm)、一個+C光學膜( $R_{th}=100$  nm)及兩個零延遲TAC膜( $R_e=0$  nm且 $R_{th}=0$  nm)之交叉偏振器對之背光。圖3(b)展示根據圖3(a)之組態結構之光透射或光洩漏之所計算等輪廓曲線，其具有 $0^\circ$ 至 $80^\circ$ 之極角及 $0^\circ$ 至 $360^\circ$ 之方位角。計算結果展示，沿偏振器透射軸在 $45^\circ$ 處最大光洩漏減小至約0.04%，此與圖1中所圖解說明之情形相比亦係較大改良。因此，具有所示延遲之正A及C光學膜可用於減小光洩漏。需要指出，波板亦可為-A光學膜(舉例而言， $R_e=-137.5$  nm)與-C光學膜(舉例而言， $R_{th}=-100$  nm)之組合。-A光學膜可代替底部零延遲膜並直接黏著至PVA層，此繼而可減小製造成本。本文所呈現之各種實施例涉及包括纖維素酯之-A光學膜。

上述模擬實例顯示，藉由增加適當光學膜(例如，波板)，可大大減小交叉偏振器對之光洩漏。該等光學膜亦可用於補償平面內切換(「IPS」)模式液晶顯示器之光洩漏，此乃因儘管不期望受限於理論，但據信IPS-LCD之光洩漏主要來自交叉偏振器。

根據本發明之各種實施例，提供具有複數個烷基-醯基取代基及複數個芳基-醯基取代基之區域選擇性取代之纖

維素酯。該等纖維素酯可用於形成光學膜，該等光學膜可繼而單獨或與其他光學膜組合用作液晶顯示器(「LCD」)中所使用之波板(亦即，補償膜)。

適於製備光學膜之區域選擇性取代之纖維素酯可包括複數個烷基-醯基取代基及複數個芳基-醯基取代基。如本文所使用，術語「醯基取代基」應表示具有以下結構之取代基：



纖維素酯中之該等醯基通常經由酯鏈接(亦即，經由氧原子)結合至纖維素之吡喃糖環。

如本文所使用，術語「芳基-醯基」取代基應表示「R」係芳基之醯基取代基。如本文所使用，術語「芳基」應表示藉由自芳烴(亦即，單-或多環芳族烴)中之環碳去除一個氫原子形成之單價基團，且可包含雜原子。適用於各種實施例中之芳基之實例包含但不限於苯基、苜基、甲苯基、二甲苯基及萘基。該等芳基可經取代或未經取代。在各種實施例中，芳基-醯基取代基之至少一部分可為苯甲酸酯基。在其他實施例中，所有或實質上所有芳基-醯基取代基可為苯甲酸酯基。

如本文所使用，術語「烷基-醯基」應表示「R」係烷基之醯基取代基。如本文所使用，術語「烷基」應表示藉由自非芳族烴去除一個氫原子形成之單價基團，且可包含雜原子。適用於本文中之烷基可為直鏈、具支鏈或環狀，且

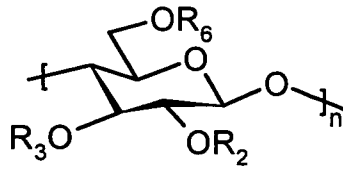
可為飽和或不飽和。適用於本文中之烷基包含任一  $C_1$  至  $C_{20}$ 、 $C_1$  至  $C_{12}$ 、 $C_1$  至  $C_5$  或  $C_1$  至  $C_3$  烷基。在各種實施例中，烷基可為  $C_1$  至  $C_5$  直鏈烷基。在其他實施例中，烷基可為  $C_1$  至  $C_3$  直鏈烷基。適宜烷基之具體實例包含但不限於甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基、環戊基及環己基。在一或多個實施例中，烷基-醯基取代基之至少一部分可為乙酸酯基、丙酸酯基及/或丁酸酯基。在其他實施例中，所有或實質上所有烷基-醯基取代基可為乙酸酯基、丙酸酯基及/或丁酸酯基。在其他實施例中，烷基-醯基取代基可選自由以下組成之群：乙酸酯基、丙酸酯基及其混合物。

在各種實施例中，可採用區域選擇性取代之纖維素酯，其中將芳基-醯基取代基優先定位於吡喃糖環之 C2 及 C3 處。可藉由使用碳 13 NMR 測定纖維素酯中 C6、C3 及 C2 處之相對取代度(「RDS」)來量測區域選擇性(Macromolecules, 1991, 24, 3050-3059)。在一類醯基取代基之情形下或在存在少量第二醯基取代基(DS<0.2)時，RDS可直接藉由對環碳進行積分來極容易地測定。在2個或更多個醯基取代基以相似量存在時，除測定環RDS外，有時亦需要使用其他取代基完全取代纖維素酯以藉由對羰基碳進行積分來獨立地測定每一取代基之RDS。在習用纖維素酯中，通常觀察不到區域選擇性且 C6/C3、C6/C2 或 C3/C2 之 RDS 比率通常接近 1 或更小。本質上，習用纖維素酯係無規共聚物。與

之相比，在向溶於適當溶劑中之纖維素中添加一或多種醯化試劑時，纖維素之C6位之醯化遠快於C2及C3位。因此，C6/C3及C6/C2比率顯著大於1，此係6,3-或6,2-增強之區域選擇性取代之纖維素酯的特性。

區域選擇性取代之纖維素酯及其製備方法之實例闡述於US 2010/0029927、US 2010/0267942及美國專利申請案第12/539,812號(檔案號：80646/US03)中；該等專利之內容以引用方式併入本文中。一般而言，該等應用涉及藉由將纖維素溶於離子型液體中、然後使該纖維素與醯化試劑接觸來製備纖維素酯。因此，對於本發明之各種實施例而言，可採用兩種一般方法來製備區域選擇性取代之纖維素酯。在一種方法中，可藉由以下方式使用分階段添加來製備區域選擇性取代之纖維素酯：在足以提供具有期望取代度(「DS」)及聚合度(「DP」)之纖維素酯之接觸溫度及接觸時間下，首先使纖維素溶液與一或多種烷基醯化試劑接觸，隨後使該纖維素溶液與芳基醯化試劑接觸。在此分階段添加中，可將含有烷基之醯基優先定位於C6處且可將含有芳基之醯基優先定位於C2及/或C3處。另一選擇為，可藉由以下方式來製備區域選擇性取代之纖維素酯：使纖維素溶液與一或多種烷基醯化試劑接觸，隨後分離含有烷基之醯基優先定位於C6處之烷基酯。然後可將烷基酯溶於任一適當有機溶劑中，並在足以提供具有期望取代度(「DS」)及聚合度(「DP」)之纖維素酯之接觸溫度及接觸時間下與芳基醯化試劑(可將含有芳基之醯基優先定位於

C2及/或C3處)接觸。由此製得之纖維素酯通常包括下列結構：



其中 $R_2$ 、 $R_3$ 及 $R_6$ 係氫(前提係 $R_2$ 、 $R_3$ 及 $R_6$ 並不同時為氫)、經由酯鏈接結合至纖維素之烷基-醯基及/或芳基-醯基(例如彼等闡述於上文中者)。

藉由該等方法製得之纖維素酯之聚合度(「DP」)可為至少10。在其他實施例中，纖維素酯之DP可為至少50、至少100或至少250。在其他實施例中，纖維素酯之DP可介於約5至約100之間或介於約10至約50之間。

適用於本文中之醯化試劑可包含但不限於烷基或芳基羧酸酐、羧酸鹵化物及/或羧酸酯，該等基團含有適用於本文所述區域選擇性取代之纖維素酯中之醯基取代基中之上述烷基或芳基。適宜羧酸酐之實例包含但不限於乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐及苯甲酸酐。羧酸鹵化物之實例包含但不限於乙醯氯、丙醯氯、丁醯氯及苯甲醯氯。羧酸酯之實例包含但不限於乙醯基甲酯、丙醯基甲酯、丁醯基甲酯及苯甲醯基甲酯。在一或多個實施例中，醯化試劑可為一或多種選自由以下組成之羧酸酐：乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐及苯甲酸酐。

在溶於離子型液體中之纖維素之酯化期間，接觸溫度可介於約 $20^{\circ}\text{C}$ 至約 $140^{\circ}\text{C}$ 之間、介於約 $50^{\circ}\text{C}$ 至約 $120^{\circ}\text{C}$ 之間或介於約 $80^{\circ}\text{C}$ 至約 $100^{\circ}\text{C}$ 之間。在溶於離子型液體中之纖維

素之酯化中，接觸時間可介於約1分鐘至約48小時之間、介於約10分鐘至約24小時之間或介於約30分鐘至約5小時之間。

本文所述之區域選擇性取代之纖維素酯可具有各種取代基取代度。在某些實施例中，區域選擇性取代之纖維素酯之羥基取代度(「 $DS_{OH}$ 」)可為至少0.30、至少0.40、至少0.50或介於約0.50至約0.70之間。在該等實施例中，區域選擇性取代之纖維素酯之烷基-醯基取代度(「 $DS_{烷基}$ 」)可介於約1.60至約2.00之間、介於約1.60至約1.90之間或介於約1.65至約2.00之間。另外，在該等實施例中，區域選擇性取代之纖維素酯之芳基-醯基取代度(「 $DS_{芳基}$ 」)可介於約0.50至約0.70之間、介於約0.60至約0.70之間或介於約0.50至約0.68之間。在該等實施例中，該區域選擇性取代之纖維素酯之區域選擇性應使得，C2及C3處之芳基-醯基取代度之總和(「 $C2DS_{芳基}$ 」及「 $C3DS_{芳基}$ 」)減去C6處之芳基-醯基取代度(「 $C6DS_{芳基}$ 」)大於0.20、介於約0.22至約0.50之間或介於約0.25至約0.45之間。

在某些其他實施例中，區域選擇性取代之纖維素酯之 $DS_{OH}$ 可介於約0.25至約0.45之間。在該等實施例中，區域選擇性取代之纖維素酯之 $DS_{烷基}$ 可介於約1.85至約2.35之間、介於約1.85至約2.25之間或介於約1.95至約2.35之間。另外，在該等實施例中，區域選擇性取代之纖維素酯之 $DS_{芳基}$ 可介於約0.35至約0.65之間、介於約0.40至約0.65之間或介於約0.35至約0.60之間。在該等實施例中，該區域選擇性

取代之纖維素酯之區域選擇性應使得， $C2DS_{\text{芳基}}$ 及 $C3DS_{\text{芳基}}$ 之總和減去 $C6DS_{\text{芳基}}$ 大於0.20、介於約0.21至約0.45之間或介於約0.23至約0.40之間。

在其他實施例中，區域選擇性取代之纖維素酯之 $DS_{\text{OH}}$ 可介於約0.10至約0.30之間。在該等實施例中，區域選擇性取代之纖維素酯之 $DS_{\text{芳基}}$ 可介於約0.10至約2.15之間、介於約0.75至約2.05之間或介於約1.20至約1.85之間。另外，在該等實施例中，區域選擇性取代之纖維素酯之 $DS_{\text{芳基}}$ 可介於約0.75至約2.80之間、介於約0.80至約2.00之間或介於約1.00至約1.60之間。在該等實施例中，該區域選擇性取代之纖維素酯之區域選擇性應使得， $C2DS_{\text{芳基}}$ 及 $C3DS_{\text{芳基}}$ 之總和減去 $C6DS_{\text{芳基}}$ 為至少0.25、介於約0.30至約1.10之間或介於約0.70至約1.05之間。另一選擇為，在該等實施例中，該區域選擇性取代之纖維素酯之區域選擇性應使得， $C2DS_{\text{芳基}}$ 及 $C3DS_{\text{芳基}}$ 之總和減去 $C6DS_{\text{芳基}}$ 介於約0.25至約0.80之間或介於約0.50至約0.70之間。

如上所述，本發明之某些實施例涉及單層光學膜。在各種實施例中，該等單層光學膜可為單軸或雙軸光學膜。另外，該等單層光學膜之 $N_z$ 可介於約0.40至約0.90之間、介於約0.45至約0.78之間或為約0.50。單層光學膜之平面外延遲(根據上式2(b)測得；「 $R_{\text{th}}$ 」)可介於約-50 nm至約+50 nm之間、介於約0 nm至約+50 nm之間或介於約0 nm至約+20 nm之間。另外，單層光學膜之平面內延遲(根據上式2(a)測得；「 $R_e$ 」)可介於約-100 nm至約-300 nm之間、介

於約 -170 nm 至約 -290 nm 之間或介於約 -200 nm 至約 -270 nm 之間。

該等單層光學膜可包括上述區域選擇性取代之纖維素酯中之一或多者。在各種實施例中，單層光學膜可包括如下區域選擇性取代之纖維素酯：其  $DS_{OH}$  為至少 0.30、至少 0.40、至少 0.50 或介於約 0.50 至約 0.70 之間； $DS_{烷基}$  介於約 1.60 至約 2.00 之間、介於約 1.60 至約 1.90 之間或介於約 1.65 至約 2.00 之間；且  $DS_{芳基}$  介於約 0.50 至約 0.70 之間、介於約 0.60 至約 0.70 之間或介於約 0.50 至約 0.68 之間。另外，單層光學膜可包括如下纖維素酯：其區域選擇性應使得  $C2DS_{芳基}$  及  $C3DS_{芳基}$  之總和減去  $C6DS_{芳基}$  大於 0.20、介於約 0.22 至約 0.50 之間或介於約 0.25 至約 0.45 之間。在各種實施例中，此一區域選擇性取代之纖維素酯可構成實質上所有或所有單層光學膜之至少 50 重量%、至少 75 重量%、至少 95 重量%、至少 99 重量%。

如上所述，本發明之某些實施例涉及 -A 光學膜。如上所述，-A 光學膜係折射率滿足方程式： $n_x < n_y$  之彼等膜，其中  $n_y$  約等於  $n_z$ 。在各種實施例中，該等 -A 光學膜之  $Nz$  可介於約 0.95 至約 1.50 之間或介於約 0.97 至約 1.10 之間。另外，-A 光學膜之  $R_{th}$  可介於約 +50 nm 至約 +150 nm 之間、介於約 +70 nm 至約 +125 nm 之間或介於約 +75 nm 至約 +100 nm 之間。另外，-A 光學膜之  $R_e$  可介於約 -100 nm 至約 -300 nm 之間、介於約 -120 nm 至約 -220 nm 之間或介於約 -150 nm 至約 -200 nm 之間。

該等-A光學膜可包括上述區域選擇性取代之纖維素酯中之一或多者。在各種實施例中，-A光學膜可包括如下區域選擇性取代之纖維素酯：其 $DS_{OH}$ 介於約0.25至約0.45之間； $DS_{烷基}$ 介於約1.85至約2.35之間、介於約1.85至約2.25之間或介於約1.95至約2.35之間；且 $DS_{芳基}$ 介於約0.35至約0.65之間、介於約0.40至約0.65之間或介於約0.35至約0.60之間。另外，-A光學膜可包括如下纖維素酯：其區域選擇性應使得 $C2DS_{芳基}$ 及 $C3DS_{芳基}$ 之總和減去 $C6DS_{芳基}$ 大於0.20、介於約0.21至約0.45之間或介於約0.23至約0.40之間。在各種實施例中，此一區域選擇性取代之纖維素酯可構成實質上所有或所有-A光學膜之至少50重量%、至少75重量%、至少95重量%、至少99重量%。

如上所述，本發明之某些實施例涉及+C光學膜。如上所述，+C光學膜係折射率滿足方程式： $n_z > n_y$ 之彼等膜，其中 $n_y$ 約等於 $n_x$ 。在各種實施例中，該等+C光學膜之 $R_{th}$ 可介於約+50 nm至約+800 nm之間、介於約+50 nm至約+400 nm之間或介於約+50 nm至約+150 nm之間。另外，+C光學膜之 $R_e$ 可介於約-15 nm至約+15 nm之間、介於約-10 nm至約+10 nm之間、介於約-5 nm至約+5 nm之間或為約0 nm。

該等+C光學膜可包括上述區域選擇性取代之纖維素酯中之一或多者。在各種實施例中，+C光學膜可包括如下區域選擇性取代之纖維素酯：其 $DS_{OH}$ 介於約0.10至約0.30之間； $DS_{烷基}$ 介於約0.10至約2.15之間、介於約0.75至約2.05之間或介於約1.20至約1.85之間；且 $DS_{芳基}$ 介於約0.75至約

2.80之間、介於約0.80至約2.00之間或介於約1.00至約1.60之間。另外，+C光學膜可包括如下之纖維素酯：其區域選擇性使得C2DS<sub>芳基</sub>及C3DS<sub>芳基</sub>之總和減去C6DS<sub>芳基</sub>為至少0.25、介於約0.30至約1.10之間或介於約0.70至約1.05之間。另一選擇為，+C光學膜中所採用之該區域選擇性取代之纖維素酯之區域選擇性可使得C2DS<sub>芳基</sub>及C3DS<sub>芳基</sub>之總和減去C6DS<sub>芳基</sub>介於約0.25至約0.80之間或介於約0.50至約0.70之間。在各種實施例中，此一區域選擇性取代之纖維素酯可構成實質上所有或所有+C光學膜之至少50重量%、至少75重量%、至少95重量%、至少99重量%。

上述光學膜中之任一者之平均厚度可介於約40 μm至約120 μm之間、介於約40 μm至約70 μm之間或介於約5 μm至約20 μm之間。如本文所使用，「平均厚度」應表示光學膜厚度之至少三個均勻隔開之量測值之平均值。

在各種實施例中，可將添加劑(例如增塑劑、穩定劑、UV吸收劑、抗結塊劑、滑動劑、潤滑劑、染料、顏料、延遲改良劑等)與用於製備上述光學膜之區域選擇性取代之纖維素酯混合。該等添加劑之實例可參見(例如)美國專利申請公開案第US 2009/0050842號、第US 2009/0054638號及第US 2009/0096962號，該等專利之內容以引用方式併入本文中。

上述光學膜中之任一者可藉由溶劑澆鑄、熔融擠出、層壓或塗覆製程製得。業內通常已知該等程序。溶劑澆鑄、熔融擠出、層壓及塗覆方法之實例可參見(例如)美國專利

申請公開案第US 2009/0050842號、第US 2009/0054638號及第US 2009/0096962號，該等專利之內容以引用方式併入本文中。形成膜之溶劑澆鑄、熔融擠出、層壓及塗覆方法之其他實例可參見(例如)美國專利第4,592,885號及第7,172,713號及美國專利申請公開案第US 2005/0133953號及第US 2010/0055356號，該等專利之內容以引用方式併入本文中。

為有助於獲得使用本文所述區域選擇性取代之纖維素酯之期望 $R_e$ 及 $R_{th}$ 值，可將膜拉伸。藉由調節拉伸條件(例如拉伸溫度、拉伸類型(單軸或雙軸)、拉伸比率、預熱時間及溫度及拉伸後退火時間及溫度)，可達成期望之 $R_e$ 及 $R_{th}$ 。精確拉伸條件可取決於區域選擇性取代之纖維素酯之特定組合物、增塑劑之量及類型及該特定組合物之玻璃轉變溫度。因此，具體拉伸條件可在寬範圍內有所變化。在各種實施例中，拉伸溫度可介於約 $160^{\circ}\text{C}$ 至約 $200^{\circ}\text{C}$ 之間。另外，機器方向(「MD」)中基於1.0之拉伸比率在橫向方向(「TD」)中可介於約1.3至約2.0之間。預熱時間可介於約10秒至約300秒之間，且預熱溫度可與拉伸溫度相同。後退火時間可介於約0秒至約300秒之間，且後退火溫度可介於低於拉伸溫度約 $10^{\circ}\text{C}$ 至約 $40^{\circ}\text{C}$ 之間。膜厚度可取決於拉伸之前之膜厚度及拉伸條件。在拉伸之後，膜厚度可為約 $1\ \mu\text{m}$ 至約 $500\ \mu\text{m}$ 、約 $5\ \mu\text{m}$ 至約 $200\ \mu\text{m}$ 或約 $10\ \mu\text{m}$ 至約 $120\ \mu\text{m}$ 。

除光學性質外，自本文所述區域選擇性取代之纖維素酯

製得之膜具有其他有價值特徵。LCD顯示器中所使用之許多習用纖維素酯具有相對較高之水分攝取，此會影響尺寸穩定性並導致膜之光學值發生改變。自本文所述區域選擇性取代之纖維素酯製得之膜具有較低水分攝取，且膜之光學值在高濕度及溫度下改變極少。因此，在各種實施例中，區域選擇性取代之纖維素酯可含有小於2重量%水分、小於1重量%水分或小於0.5重量%水分。在其他各種實施例中，在60°C、100%相對濕度下儲存240小時時，纖維素酯膜之 $R_e$ 變化可小於4%、小於1%或小於0.5%。

令人吃驚的是，本文所述區域選擇性取代之纖維素酯係熱穩定的，此使得其非常適用於膜之熔融擠出。因此，本發明之一態樣涉及如下區域選擇性取代之纖維素酯：其在330°C、340°C或350°C下藉由熱重分析測得重量損失小於10%。

如上所述，本文所述之光學膜可用於LCD中。特定而言，上述光學膜可用作LCD之偏振器堆疊中之部分或所有補償膜。如上所述，偏振器堆疊通常包含兩個佈置於液晶層之任一側之交叉偏振器。補償膜可佈置於液晶層與一個偏振器之間。在一或多個實施例中，上述單層光學膜本身可用作LCD中之補償膜(亦即，波板)。在此一實施例中，單層光學膜可佈置於LCD之液晶層與一個偏振濾波器之間。在其他實施例中，上述-A光學膜可用於LCD中之補償膜(亦即，波板)中。在該等實施例中，-A光學膜可毗鄰至少一個其他光學膜佈置，其中該其他光學膜可為-C光學

膜。在其他實施例中，上述+C光學膜可用於LCD中之補償膜(亦即，波板)中。在該等實施例中，+C光學膜可毗鄰至少一個其他光學膜佈置，其中該其他光學膜可為+A光學膜。在前述實施例中之任一者中，包括本文所述光學膜之所製得LCD可以平面內切換(「IPS」)模式進行操作。

本文所述之光學膜亦可用於圓偏振器中。特定而言，可製得包括本發明上述光學膜中之一或多者之單一四分之一波板，該單一四分之一波板可用於將線性偏振光轉變成圓偏振光。此態樣可尤其有價值地用於圓偏振3維(「3-D」)眼鏡及/或3-D媒體顯示器(例如電視(「3-D TV」))中。因此，在一或多個實施例中，可製得包括上述單層光學膜之單一四分之一波板。在其他各種實施例中，可製得包括上述-A光學膜之單一四分之一波板。可將該等四分之一波板應用至3-D TV之玻璃上，例如偏振堆疊上方。另外，可將該等四分之一波板應用至3-D眼鏡之玻璃上。在3-D眼鏡之情形下，可應用光學膜從而一個鏡片中之光學軸垂直或實質上垂直於另一鏡片之光學軸。自3-D眼鏡可得到，某些所觀察偏振在一個鏡片中被阻擋但通過另一鏡片，從而觀察到3-D光學效應。在各種實施例中，包括上述光學膜中之一或多者之四分之一波板可與至少一個其他偏振器(其可為線性偏振器)一起使用。

本發明可藉由其實施例之下列實例進一步來闡釋，但應理解，除非另外具體指出，否則包含該等實例僅用於闡釋之目的且並非意欲限制本發明範圍。

## 實例

### 材料及方法

#### 一般程序：

NMR表徵：藉由在600 MHz下操作之JEOL型Eclipse-600 NMR分光計來獲得質子NMR數據。試樣管大小為5 mm，且試樣濃度為約20 mg/mL DMSO-d<sub>6</sub>。在80°C下使用64次掃描及15秒脈衝延遲來記錄每一光譜。向每一試樣中添加一至兩滴三氟乙酸-d以自所關注光譜區域移除殘餘水。以來自四甲基甲矽烷之百萬分率(「ppm」)來報告化學位移，且使用DMSO-d<sub>6</sub>之中心峰作為內部參考(2.49 ppm)。

藉由在100 MHz下操作之JEOL型GX-400 NMR分光計來獲得定量碳13 NMR數據。試樣管大小為10 mm，且試樣濃度為約100 mg/mL DMSO-d<sub>6</sub>。以5 mg/100 mg纖維素酯向每一試樣中添加乙醯基丙酮酸鉻(III)作為弛豫劑。通常在80°C下使用10000次掃描及1秒脈衝延遲來記錄每一光譜。以來自四甲基甲矽烷之ppm來報告化學位移，且使用DMSO-d<sub>6</sub>之中心峰作為內部參考(39.5 ppm)。

本發明之乙酸纖維素及丙酸纖維素之質子及碳NMR光譜指認係基於闡述於 **Macromolecules**, 1987, 20, 2750 及 **Macromolecules**, 1991, 24, 3050 中之工作。苯甲酸酯基羰基碳共振之指認係基於闡述於 **Chirality**, 2000, 12, 670 中之工作。

藉由<sup>1</sup>H NMR來測定醯基苯甲酸纖維素之乙酸酯基取代度(「DS<sub>Ac</sub>」)、丙酸酯基取代度(「DS<sub>Pr</sub>」)及苯甲酸酯基

取代度(「 $DS_{Bz}$ 」)。根據一實例，可藉由以下方式來計算CBzP之 $DS_{Pr}$ ：首先將0.3-1.2 ppm間之光譜區之積分除以3(丙酸酯基取代基之甲基共振)，然後除以2.7-5.8 ppm間之光譜區之積分除以7(去水葡萄糖環質子共振)之結果。類似地，可藉由以下方式來計算CBzP之 $DS_{Bz}$ ：首先將7.0-8.2 ppm間之光譜區之積分除以5(苯甲酸酯基取代基之苯環質子共振)，然後除以2.7-5.8 ppm間之光譜區之積分除以7(去水葡萄糖環質子共振)之結果。然後可藉由將3減去 $DS_{Pr}+DS_{Bz}$ 之總和來計算 $DS_{OH}$ 。

藉由碳13 NMR來測定醃基苯甲酸纖維素之相對取代度(「RDS」)。未經取代C6碳之共振定中心於60.0 ppm處。在C6處酯化之後，共振向低磁場移位並定中心於62.5 ppm處。可藉由將62.5 ppm共振之積分除以60.0及62.5 ppm共振之積分總和來計算C6處之RDS。醇之酯化導致羰基之 $\gamma$ 碳原子發生高磁場位移。因此，對於纖維素酯而言，C2處之酯化反映為未經取代之C1碳共振(定中心於102.3 ppm處)向高磁場移位至99.4 ppm。基於此，可藉由對該等碳共振進行積分來計算C2處之RDS。類似地，C3處之酯化反映為未經取代之C4碳共振(定中心於79.6 ppm處)之高磁場位移。經取代C4碳共振之共振與C2、C3及C5碳共振部分地重疊。然而，可藉由以下方式來計算C3處之RDS：將未經取代之C4碳共振之積分除以C1及C6碳共振之總和除以2之結果。自1減去所得值以得到C3處之RDS。

藉由對苯甲酸酯基羰基碳共振進行積分來測定 $C6DS_{Bz}$ 及

$C2DS_{Bz}+C3DS_{Bz}$ 。對 164.6-165.8 ppm 間之光譜區進行積分以得到對應於  $C6_{Bz}$  之分率，且對 163.4-164.6 ppm 間之光譜區進行積分以得到對應於  $C2_{Bz}+C3_{Bz}$  之分率。然後可藉由將藉由  $^1H$  NMR 獲得之  $DS_{Bz}$  乘以  $C6_{Bz}$  及  $C2_{Bz}+C3_{Bz}$  之所得積分分率來計算  $C6DS_{Bz}$  及  $C2DS_{Bz}+C3DS_{Bz}$ 。

溶液製備：將纖維素酯固體及 10 wt% 增塑劑添加至  $CH_2Cl_2$  或 90/10  $CH_2Cl_2$ /丙酮中以得到 12 wt% (基於纖維素酯+增塑劑) 之最終濃度。將混合物密封，置於輓中，並混合 24 小時以產生均勻溶液。

使用醫用刮刀將上文製得之溶液澆鑄於玻璃板上以獲得具有期望厚度之膜。在相對濕度控制於 45% 至 50% 之通風櫥中實施澆鑄。在澆鑄之後，將膜在用以最小化溶劑蒸發速率之蓋盤 (cover pan) 下乾燥 45 分鐘，然後去除該盤。將膜乾燥 15 分鐘，然後自玻璃剝離膜並在  $100^\circ C$  下於強制空氣烘箱中退火 10 分鐘。在  $100^\circ C$  下退火之後，將膜在更高溫度 ( $120^\circ C$ ) 下再退火 10 分鐘。

藉由 Brückner Karo IV 實驗室膜拉伸器來實施膜拉伸。拉伸條件 (例如拉伸比率、拉伸溫度、預熱及後退火) 可影響膜之最終光學延遲及色散。下文提供用於下列試樣中之每一者之拉伸條件。

使用光譜範圍為 370 nm 至 1000 nm 之 J.A. Woollam M-2000V 光譜橢偏儀來量測膜之光學延遲及色散。使用來自 J.A. Woollam 公司之 RetMeas (延遲量測) 程式獲得光學膜之平面內 ( $R_c$ ) 及平面外 ( $R_{th}$ ) 延遲。

實例1.  $N_z$ 光學膜：藉由分階段添加來製備苯甲酸丙酸纖維素( $DS_{Pr}=1.91$ ,  $DS_{Bz}=0.62$ )並量測光學性質。(EX1020-114)

向300 mL 3頸圓底燒瓶中添加81.85 g二甲基磷酸三丁基甲基銨(「TBMADMP」)。將TBMADMP加熱至 $100^\circ\text{C}$ ，其中將其於0.68-1.20 mm Hg下保持3 h。將N-甲基吡咯啉酮(NMP, 35.04 g, 30 wt%)添加至TBMADMP中且將溶液冷卻至室溫。向此溶液中添加8.79 g (7 wt%) DPv 657纖維素(4 min添加)。將異質混合物在室溫下攪拌1 h 40 min。插入原位監測反應之IR探針(Mettler-Toledo AutoChem公司, Columbia, MD, 美國)，然後將混合物加熱至 $100^\circ\text{C}$ 。將混合物在 $100^\circ\text{C}$ 下攪拌過夜(15 h 10 min)，從而提供澄清均質纖維素溶液。

向纖維素溶液中添加9.88 g (1.4當量)丙酸酐(3 min添加)。在開始添加丙酸酐之後12分鐘時，IR展示所有丙酸酐皆已消耗(圖4)。取出試樣且藉由使用MeOH進行沈澱來分離丙酸纖維素。過濾後，使用MeOH將試樣洗滌4次，然後乾燥白色固體(5 mm Hg,  $50^\circ\text{C}$ )。 $^1\text{H}$  NMR分析顯示，此試樣之 $DS_{Pr}=1.13$ 且丙酸酯基主要位於C6處。去除試樣後，向剩餘固體溶液中添加34.3 g (2.8當量)  $\text{Bz}_2\text{O}$  (2 min添加)。除 $1788\text{ cm}^{-1}$ 處之對應於 $\text{Bz}_2\text{O}$ 之帶外，藉由IR立即觀察到 $1818\text{ cm}^{-1}$ 之對應於 $\text{Pr}_2\text{O}$ 之帶(圖4)。據信，此乃因 $\text{Bz}_2\text{O}$ 與來自第一反應階段之殘餘丙酸之反應導致形成混合酐及/或 $\text{Pr}_2\text{O}$ 。由該兩個帶所致之吸光度隨時間流逝緩慢降低，且 $1724\text{ cm}^{-1}$ 處之帶(羧酸)相應地有所增加。在開始

添加  $Bz_2O$  2 h 5 min 之後，IR 表明所有酐皆已消耗。藉由使用 MeOH 進行沈澱來分離苯甲酸丙酸纖維素。過濾後，使用 MeOH 將試樣洗滌 10 次，然後乾燥白色固體 (5 mm Hg,  $50^\circ C$ )。 $^1H$  NMR 分析顯示，此試樣之  $DS_{Pr}=1.91$  且  $DS_{Bz}=0.62$ 。 $^{13}C$  NMR 分析展示，相對取代度為： $C6=1.00$ ， $C3=0.63$ ， $C2=0.83$ 。藉由對苯甲酸酯基羰基共振進行積分， $^{13}C$  NMR 亦展示  $C2DS_{Bz}+C3DS_{Bz}-C6DS_{Bz}=0.35$  (圖 5)。

使用苯甲酸丙酸纖維素 ( $DS_{Pr}=1.91$ ,  $DS_{Bz}=0.62$ )，根據一般膜澆鑄程序來澆鑄 ( $CH_2Cl_2$ ) 膜。然後根據一般膜拉伸程序來拉伸膜。結果匯總於表 1 中。

表 1. 自苯甲酸丙酸纖維素 ( $DS_{Pr}=1.91$ ,  $DS_{Bz}=0.62$ ) 製得之未拉伸及拉伸膜之  $R_e$  及  $R_{th}$ 。

試樣	拉伸膜				拉伸條件 <sup>1</sup>	
	$R_e$ (nm)	$R_{th}$ (nm)	$N_z$	$d$ ( $\mu m$ )	溫度 ( $^\circ C$ )	MD×TD
1	-107.75	-4.82	0.46	74	165	1×1.3
2	-150.86	1.08	0.51	70	165	1×1.4
3	-221.73	41.40	0.69	70	170	1×1.6

<sup>1</sup>所有試樣皆係使用 25 秒之預熱時間及 14%/s 之速度進行拉伸。

如此實例中所闡釋，分階段添加 (其中首先添加 1.4 當量  $Pr_2O$ ) 得到  $DS=1.13$  之丙酸纖維素，其中丙酸酯基主要定位於 C6 處且較少量定位於 C2 及 C3 處。添加  $Bz_2O$  後，形成酐混合物，該等酐混合物與纖維素競爭反應。所得苯甲酸丙酸纖維素之  $DS_{Pr}$  ( $DS_{Pr}=1.91$ ) 高於基於所添加  $Pr_2O$  之當量數之預期值，此乃因形成混合酐。所得苯甲酸丙酸纖維素之  $DS_{Bz}=0.62$ ，其中苯甲酸酯基主要位於 C2 及 C3 上。在使用溶於  $CH_2Cl_2$  中並以 1×1.6 (MD×TD) 拉伸之此 CBzP 澆鑄膜

時，所得膜(試樣3)在70  $\mu\text{m}$ 之膜厚度下之 $R_e$ 為-221 nm且 $R_{th}$ 為41 nm，此係用於製備Nz光學膜之理想情形。在較低拉伸比率(1×1.3或1×1.4)下， $R_e$ 之絕對值較小但適用於Nz光學膜中。

**實例2. Nz光學膜：**藉由分階段添加來製備苯甲酸丙酸纖維素( $DS_{Pr}=2.03$ ,  $DS_{Bz}=0.51$ )並量測光學性質。(EX1020-127)

根據實例1中所闡釋之一般程序來製備苯甲酸丙酸纖維素( $DS_{Pr}=2.03$ ,  $DS_{Bz}=0.51$ )。藉由 $^{13}\text{C}$  NMR來測定此苯甲酸丙酸纖維素之相對取代度(「RDS」)。此試樣之總體RDS為： $C6=1.00$ ； $C3=0.64$ ，且 $C2=0.84$ 。對於苯甲酸酯基取代而言，此試樣之區域選擇性應使得C2及C3處之苯甲酸酯基取代度之總和( $C2DS_{Bz}+C3DS_{Bz}$ )減去C6處之苯甲酸酯基取代度( $C6DS_{Bz}$ )為0.33。

根據一般膜澆鑄及拉伸程序使用此苯甲酸丙酸纖維素來澆鑄( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )膜並拉伸。結果匯總於表2中。

**表2. 自苯甲酸丙酸纖維素( $DS_{Pr}=2.03$ ,  $DS_{Bz}=0.51$ )製得之未拉伸及拉伸膜之 $R_e$ 及 $R_{th}$ 。**

試樣	拉伸膜				拉伸條件 <sup>1</sup>	
	$R_e$ (nm)	$R_{th}$ (nm)	Nz	d ( $\mu\text{m}$ )	溫度( $^{\circ}\text{C}$ )	MD×TD
4	-112.42	4.98	0.54	76	170	1×1.40
5	-124.70	41.06	0.83	76	178	1×1.50
6	-162.02	43.86	0.77	80	172	1×1.60
7	-216.66	41.47	0.69	94	170	1×1.60
8	-209.05	52.08	0.75	88	172	1×1.65

<sup>1</sup>所有試樣皆係使用25秒之預熱時間及14%/s之速度進行拉伸。

此實例展示，隨著拉伸比率增加， $R_e$ 及 $R_{th}$ 之絕對值亦有所增加。舉例而言，在相同膜厚度(76  $\mu\text{m}$ )下，將拉伸比

率自  $1 \times 1.40$  改變至  $1 \times 1.50$  會使  $R_e$  自  $-112.4$  增加至  $-124.7$  nm 且使  $R_{th}$  自  $5.0$  增加至  $41.1$  nm (試樣 4 及 5)。此實例亦展示膜厚度及拉伸膜之溫度之重要性。在  $172^\circ\text{C}$  下拉伸時，膜試樣 6 之  $R_e$  為  $-162.0$  nm 且  $R_{th}$  為  $43.9$  nm。在拉伸溫度降低至  $170^\circ\text{C}$  且膜厚度增加至  $94$   $\mu\text{m}$  (試樣 7) 時， $R_e$  增加至  $-216.7$  nm 但  $R_{th}$  ( $41.5$  nm) 基本上不變(相對於試樣 6)。如此實例所闡釋，在根據本發明之較佳條件拉伸膜時， $DS_{Bz}=0.51$  之苯甲酸丙酸纖維素(其中丙酸酯基主要位於 C2 及 C3 上)適用於 Nz 光學膜中。

**實例 3. Nz 光學膜：藉由分階段添加來製備苯甲酸乙酸纖維素 ( $DS_{Ac}=1.81$ ,  $DS_{Bz}=0.62$ ) 並量測光學性質。(EX1020-122)**

根據實例 1 之一般程序來製備苯甲酸乙酸纖維素 ( $DS_{Ac}=1.81$ ,  $DS_{Bz}=0.62$ )。在此情形下，首先添加 1 當量  $\text{Ac}_2\text{O}$ ，隨後添加 3.4 當量  $\text{Bz}_2\text{O}$ 。藉由  $^{13}\text{C}$  NMR 來測定此苯甲酸乙酸纖維素之相對取代度(「RDS」)。此試樣之總體 RDS 為： $C6=1.00$ ； $C3=0.57$ ，且  $C2=0.78$ 。對於苯甲酸酯基取代而言，此試樣之區域選擇性應使得 C2 及 C3 處之苯甲酸酯基取代度之總和 ( $C2DS_{Bz}+C3DS_{Bz}$ ) 減去 C6 處之苯甲酸酯基取代度 ( $C6DS_{Bz}$ ) 為  $0.44$ 。

根據一般膜澆鑄及拉伸程序使用此苯甲酸乙酸纖維素來澆鑄(90/10  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /丙酮)膜並拉伸。結果匯總於表 3 中。

表3.自區域選擇性取代之苯甲酸乙酸纖維素( $DS_{Ac}=1.81$ ,  
 $DS_{Bz}=0.62$ )製得之未拉伸及拉伸膜之 $R_e$ 及 $R_{th}$ 。

試樣	拉伸				拉伸條件			
	$R_e$ (nm)	$R_{th}$ (nm)	Nz	d ( $\mu$ m)	MD× TD	溫度 ( $^{\circ}$ C)	速度 (%/s)	預熱時 間(s)
9	-103.15	33.24	0.82	82	1×1.3	190	14	25
10	-163.99	46.03	0.78	80	1×1.4	190	14	25
11	-131.99	44.20	0.84	76	1×1.4	195	14	25
12	-179.15	47.28	0.76	72	1×1.5	195	3	40

此實例展示，在根據本發明之較佳條件拉伸膜時， $DS_{Bz}=0.62$ 之苯甲酸乙酸纖維素(其中苯甲酸酯基主要位於C2及C3上)亦適用於Nz光學膜中。相對於CBzP，需要較高拉伸溫度，此係由該兩類纖維素酯間之玻璃轉變溫度之差所致。此實例亦展示， $R_e$ 及 $R_{th}$ 之絕對值隨著拉伸比率增加而增加(參見試樣9及10)。與CBzP類似，此實例亦展示膜厚度及拉伸膜之溫度之重要性。在拉伸溫度自 $195^{\circ}$ C降至 $190^{\circ}$ C時， $R_e$ 自 $-132.0$  nm增加至 $-164$  nm(參見試樣10及11)，而 $R_{th}$ 保持相對不變，儘管實際上試樣11係較厚膜( $80 \mu$ m)。

實例4。(對比實例，US 2009/0082557)藉由使纖維素酯化隨後水解然後定位苯甲酸酯基來製備苯甲酸乙酸丙酸纖維素( $DS_{Bz}=0.62$ )並量測光學性質。(EX368-13)

根據Shelton等人(US 2009/0096962)所述之方法，藉由首先使纖維素酯化成三酯隨後水解來製備以非區域選擇性方式取代之乙酸丙酸纖維素。此製程通常得到具有高C6  $DS_{OH}$ (舉例而言， $DS_{Pr}=1.77$ ， $DS_{Ac}=0.16$ ，C6 RDS=0.56，C3 RDS=0.71，C2 RDS=0.66)之纖維素酯。

向 2 L 3 頸燒瓶中添加 1 L 無水吡啶。在攪拌的同時，向吡啶中添加 65.05 g 以非區域選擇性方式取代之乙酸丙酸纖維素。將異質混合物加熱至 50°C，此時 CAP 緩慢溶解。溶解後，緩慢添加 (20 min 添加) 苯甲醯氯 (33.3 g)。將溶液在 N<sub>2</sub> 及 50°C 下攪拌 20 h，然後冷卻至 24°C。然後將接觸混合物緩慢添加至 8 L 劇烈攪拌之乙醇中。藉由過濾分離所得固體並使用 8 L 額外乙醇洗滌。乾燥後，獲得 77 g 灰白色固體。質子 NMR 展示，CBzAP 之 DS<sub>Bz</sub> = 0.62。因實際上起始 CAP 具有高 C6 DS<sub>OH</sub>，故苯甲酸酯基主要定位於 C6 處。與之相比，在本發明之醯基苯甲酸纖維素中，苯甲酸酯基主要定位於 C2 及 C3 處。

根據一般膜澆鑄及拉伸程序來澆鑄 (90/10 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF) 膜並拉伸。結果匯總於表 4 中。

表 4. 自以非區域選擇性方式取代之苯甲酸乙酸丙酸纖維素製得之拉伸膜之 R<sub>e</sub> 及 R<sub>th</sub>。

試樣	拉伸膜				拉伸條件 <sup>1</sup>	
	Re (nm)	Rth (nm)	Nz	d (um)	MD×TD	溫度(°C)
13	-48.75	27.00	1.05	81	1×1.3	140
14	-84.85	40.40	0.98	78	1×1.4	140
15	-52.41	51.53	1.48	80	1×1.3	145
16	-79.93	59.44	1.24	89	1×1.4	145
17	-47.26	61.15	1.79	88	1×1.3	150
18	-71.29	66.00	1.43	97	1×1.4	150
19	-40.33	68.01	2.19	93	1×1.3	155
20	-46.86	49.65	1.56	75	1×1.4	155
21	-33.81	56.21	2.16	95	1×1.3	160
22	-61.43	79.85	1.80	105	1×1.4	160
23	-61.64	70.30	1.64	92	1×1.5	160

<sup>1</sup>所有試樣皆係使用 25 秒之預熱時間及 14%/s 之速度進行拉伸。

此實例展示， $DS_{Bz}=0.62$ 之以非區域選擇性方式取代之苯甲酸丙酸纖維素(其中苯甲酸酯基主要位於C6上)並不適用於Nz光學膜中，不論採用何種拉伸條件。在所有情形下， $R_e$ 過低，而 $R_{th}$ 通常過大。

實例5. (對比實例，US 2009/0082557)藉由使纖維素酯化隨後水解然後定位苯甲酸酯基來製備苯甲酸乙酸纖維素( $DS_{Bz}=0.86$ )並量測光學性質。(EX368-27)

根據實例4中所述之一般方法，藉由首先使纖維素酯化成三酯隨後水解來製備以非區域選擇性方式取代之乙酸纖維素。所得乙酸纖維素之 $DS_{Ac}=1.78$ 。

遵循實例4中所闡述之程序來製備CBzA。質子NMR展示CBzAP之 $DS_{Bz}=0.86$ 。因起始CA具有高C6  $DS_{OH}$ ，故苯甲酸酯基主要定位於C6處。

根據一般膜澆鑄及拉伸程序來澆鑄(90/10  $CH_2Cl_2/THF$ )膜並拉伸。結果匯總於表5中。

表5. 自以非區域選擇性方式取代之苯甲酸乙酸纖維素製得之拉伸膜之 $R_e$ 及 $R_{th}$ 。

試樣	拉伸膜				拉伸條件 <sup>1</sup>	
	$R_e$ (nm)	$R_{th}$ (nm)	Nz	d (um)	MD×TD	溫度(°C)
24	44.10	8.10	0.32	100	1×1.3	165
25	67.70	24.00	0.15	112	1×1.4	165
26	73.60	11.70	0.34	88	1×1.5	165
27	36.40	17.40	0.02	90	1×1.3	170
28	53.70	29.00	-0.04	108	1×1.4	170
29	67.50	21.50	0.18	82	1×1.5	170

<sup>1</sup>所有試樣皆係使用25秒之預熱時間及14%/s之速度進行拉伸。

此實例展示， $DS_{Bz}=0.86$ 之以非區域選擇性方式取代之

苯甲酸丙酸纖維素(其中苯甲酸酯基主要位於C6上)並不適用於Nz光學膜中，不論採用何種拉伸條件。在所有情形下， $R_e$ 過低，而 $R_{th}$ 通常過大。

實例6. -A光學膜：藉由分階段添加來製備苯甲酸丙酸纖維素並量測光學性質。(EX1020-97, 106, 111)

根據實例1中所闡釋之一般程序來製備苯甲酸丙酸纖維素。調節 $Pr_2O$ 及 $Bz_2O$ 之當量數以獲得期望DS及光學值(表6)。試樣30至32(自相同苯甲酸丙酸纖維素製得)之區域選擇性應使得，C2及C3處之苯甲酸酯基取代度之總和( $C2DS_{Bz}+C3DS_{Bz}$ )減去C6處之苯甲酸酯基取代度( $C6DS_{Bz}$ )為0.38。試樣33及34(自相同苯甲酸丙酸纖維素製得)之區域選擇性應使得，C2及C3處之苯甲酸酯基取代度之總和( $C2DS_{Bz}+C3DS_{Bz}$ )減去C6處之苯甲酸酯基取代度( $C6DS_{Bz}$ )為0.23。試樣35及36(自相同苯甲酸丙酸纖維素製得)之區域選擇性應使得，C2及C3處之苯甲酸酯基取代度之總和( $C2DS_{Bz}+C3DS_{Bz}$ )減去C6處之苯甲酸酯基取代度( $C6DS_{Bz}$ )為0.38。

根據一般膜澆鑄及拉伸程序來澆鑄( $CH_2Cl_2$ )膜並拉伸。結果匯總於表6中。

表 6. 自區域選擇性取代之苯甲酸丙酸纖維素製得之未拉伸  
及拉伸-A膜之  $R_e$  及  $R_{th}$ 。

試樣	酐當量	$DS_{Pr}$	$DS_{Bz}$	$DS_{OH}$	$R_e$ (nm)	$R_{th}$ (nm)	Nz	$\mu m$	MD×TD	溫度 (°C)
30	第1次1.7當量 Pr <sub>2</sub> O, 第2次3.0 當量Bz <sub>2</sub> O	2.09	0.60	0.31	-102.22	95.75	1.44	62	1×1.3	160
31	第1次1.7當量 Pr <sub>2</sub> O, 第2次3.0 當量Bz <sub>2</sub> O	2.09	0.60	0.31	-121.54	91.63	1.25	60	1×1.4	160
32	第1次1.7當量 Pr <sub>2</sub> O, 第2次3.0 當量Bz <sub>2</sub> O	2.09	0.60	0.31	-212.48	121.14	1.07	66	1×1.5	160
33	第1次2.1當量 Pr <sub>2</sub> O, 第2次2.5 當量Bz <sub>2</sub> O	2.32	0.37	0.31	-122.08	72.41	1.09	74	1×1.5	160
34	第1次2.1當量 Pr <sub>2</sub> O, 第2次2.5 當量Bz <sub>2</sub> O	2.32	0.37	0.31	-159.35	74.239	0.97	68	1×1.6	160
35	第1次1.5當量 Pr <sub>2</sub> O, 第2次3.0 當量Bz <sub>2</sub> O	1.93	0.64	0.43	-139.17	83.08	1.10	64	1×1.4	165
36	第1次1.5當量 Pr <sub>2</sub> O, 第2次3.0 當量Bz <sub>2</sub> O	1.93	0.64	0.43	-199.92	95.19	0.98	62	1×1.5	165

此實例展示，在根據本發明之較佳條件拉伸膜時，具有所選範圍  $DS_{Bz}$  及  $DS_{OH}$  之苯甲酸丙酸纖維素適用於-A光學膜中。該等試樣之 Nz 介於 1.44 至 0.97 之間，此對於-A光學膜而言係理想的。

實例 7. C+光學膜：藉由分階段添加來製備醯基苯甲酸纖維素並量測光學性質。(EX1020-68-3, EX1020-85-2, EX1020-81-3, EX1020-90-3, EX1020-72-2, EX1020-56-3, EX1020-84-2, EX1020-69-3, EX1020-80-3, EX1020-83-3, EX1020-86-2)

根據實例 1 中所闡釋之一般程序來製備苯甲酸丙酸纖維

素。調節烷基酐及 $Bz_2O$ 之當量數以獲得期望DS及光學值(表7)。另外，亦改變關於烷基酐及 $Bz_2O$ 之添加順序。對於首先添加烷基酐(例如，乙酸酐、丙酸酐或己酸酐)之所製得試樣(試樣37、39、40、42及44-47)而言，醯基苯甲酸纖維素之區域選擇性應使得，C2及C3處之苯甲酸酯基取代度之總和( $C2DS_{Bz}+C3DS_{Bz}$ )減去C6處之苯甲酸酯基取代度( $C6DS_{Bz}$ )介於0.30至1.06之間。對於首先添加苯甲酸酐之所製得試樣(試樣38、41及43)而言，醯基苯甲酸纖維素之區域選擇性應使得，C2及C3處之苯甲酸酯基取代度之總和( $C2DS_{Bz}+C3DS_{Bz}$ )減去C6處之苯甲酸酯基取代度( $C6DS_{Bz}$ )介於0.25至0.76之間。

根據一般膜澆鑄程序來澆鑄( $CH_2Cl_2$ )膜但並不拉伸。酐當量、添加順序及所得DS值匯總於表7中。當在 $Bz_2O$ 之前添加脂肪族酐時，在 $Bz_2O$ 之後添加其他脂肪族酐。採用此方案以確保 $DS_{OH}$ 極低，從而去除 $DS_{OH}$ 對於光學性質之影響。在大部分情形下，無需此第3添加，此乃因 $DS_{OH}$ 在第3添加之前極低。膜厚度及光學結果匯總於表8中。已將 $R_e$ 及 $R_{th}$ 值正規化至60  $\mu m$ 及20  $\mu m$ 以在相同膜厚度下直接比較並展示該等醯基苯甲酸纖維素作為膜基板上之塗層之用途。

表 7. 醯基苯甲酸纖維素之酐當量、添加順序及所得 DS 值。

試樣		DS <sub>Hx</sub>	DS <sub>Ac</sub>	DS <sub>Pr</sub>	DS <sub>Bz</sub>	DS
37	第1次1當量Ac <sub>2</sub> O，第2次5當量Bz <sub>2</sub> O，第3次2當量Ac <sub>2</sub> O		1.96		1.09	3.05
38	第1次3當量Bz <sub>2</sub> O，第2次2.0當量Ac <sub>2</sub> O		1.99		1.05	3.04
39	第1次1.5當量Ac <sub>2</sub> O，第2次5當量Bz <sub>2</sub> O，第3次2當量Ac <sub>2</sub> O		2.29		0.74	3.03
40	第1次2當量Ac <sub>2</sub> O，第2次5當量Bz <sub>2</sub> O，第3次2當量Ac <sub>2</sub> O		2.62		0.40	3.02
41	第1次4.5當量Bz <sub>2</sub> O，第2次2.0當量Pr <sub>2</sub> O			0.89	1.98	2.87
42	第1次1當量Pr <sub>2</sub> O，第2次5當量Bz <sub>2</sub> O，第3次2當量Pr <sub>2</sub> O			1.37	1.61	2.98
43	第1次3當量Bz <sub>2</sub> O，第2次2.0當量Pr <sub>2</sub> O			1.88	1.15	3.03
44	第1次1.5當量Pr <sub>2</sub> O，第2次5當量Bz <sub>2</sub> O，第3次2當量Pr <sub>2</sub> O			1.83	1.13	2.96
45	第1次2當量Pr <sub>2</sub> O，第2次5當量Bz <sub>2</sub> O，第3次2當量Pr <sub>2</sub> O			2.14	0.80	2.94
46	第1次2.5當量Pr <sub>2</sub> O，第2次5當量Bz <sub>2</sub> O，第3次2當量Pr <sub>2</sub> O			2.48	0.53	3.01
47	第1次1當量Hx <sub>2</sub> O，第2次5當量Bz <sub>2</sub> O，第3次2當量Hx <sub>2</sub> O	1.61			1.39	3.00

表 8. 自不同醯基苯甲酸纖維素澆鑄之 C+ 膜之厚度、R<sub>e</sub> 及 R<sub>th</sub>。將 R<sub>e</sub> 及 R<sub>th</sub> 正規化至 60 μm 及 20 μm。

試樣	d (μm)	R <sub>e</sub>	R <sub>th</sub>	R <sub>e60</sub> (nm)	R <sub>th60</sub> (nm)	R <sub>e20</sub> (nm)	R <sub>th20</sub> (nm)
37	64	3.3	190.5	3.5	173.7	1.2	57.9
38	68	6.7	137.2	4.2	118.6	1.4	39.5
39	60	5.7	143.7	7.3	143.5	2.4	47.8
40	70	0.9	125.1	1.6	108.9	0.5	36.3
41	94	12.4	580.1	9.2	363.2	3.1	121.0
42	66	6.6	549.5	12.1	495.5	4.1	165.6
43	62	2.4	201.1	2.8	196.4	0.9	65.5
44	84	48	358.5	29.1	267.3	9.7	89.1
45	76	4.3	228.7	3.1	183.7	1.0	61.2
46	70	2.0	138.5	1.4	117.3	0.5	39.1
47	92	7.6	279.5	3.6	192.3	1.2	64.1

此實例闡釋本發明與 C+ 光學膜有關之諸多重要特徵。首

先，對藉由首先添加 $\text{Pr}_2\text{O}$ 且在所有 $\text{Pr}_2\text{O}$ 消耗之後隨後依次添加 $\text{Bz}_2\text{O}$ 及 $\text{Pr}_2\text{O}$ 製得之試樣42、44、45及47進行比較，觀察到 $R_{\text{th}}$ 隨 $\text{DS}_{\text{Bz}}$ 增加而增加。亦即，增加苯甲酸酯基含量會增加 $R_{\text{th}}$ 之絕對量值。其次，酐之添加順序顯著影響 $R_{\text{th}}$ 之量值。舉例而言，藉由首先添加4.5當量 $\text{Bz}_2\text{O}$ 且在所有 $\text{Bz}_2\text{O}$ 消耗之後隨後添加2當量 $\text{Pr}_2\text{O}$ 來製備試樣41。試樣41之 $\text{DS}_{\text{Bz}}=1.98$ 且 $R_{\text{th}60}$ 為363.2 nm。藉由首先添加1當量 $\text{Pr}_2\text{O}$ 且在所有 $\text{Pr}_2\text{O}$ 消耗之後隨後依次添加5當量 $\text{Bz}_2\text{O}$ 及2當量 $\text{Pr}_2\text{O}$ 來製備試樣42。試樣42之 $\text{DS}_{\text{Bz}}=1.61$ 且 $R_{\text{th}60}$ 為495.5 nm。亦即，即使試樣42之 $\text{DS}_{\text{Bz}}$ 低於試樣41，但試樣42之 $R_{\text{th}60}$ 仍顯著較大。在比較試樣37至38及試樣43至44時，可觀察到類似行為。在每一情形下，醯基設置於C6處隨後苯甲酸酯基優先設置於C2及C3處使得得到較大 $R_{\text{th}}$ 值。第三，在比較試樣44(CBzP,  $\text{DS}_{\text{Bz}}=1.13$ ,  $R_{\text{th}60}=267.3$  nm)與試樣37 (CBzA,  $\text{DS}_{\text{Bz}}=1.09$ ,  $R_{\text{th}60}=173.7$  nm)時可看到，在醯基係丙酸酯基與乙酸酯基時，前者之 $R_{\text{th}}$ 之量值較大。第四，許多該等試樣之 $R_{\text{th}20}$ 大於50 nm，從而使其在製備C+光學膜時適於用作膜基板上之薄塗層。亦即，即使在薄膜中，以適宜程度將苯甲酸酯基優先設置於C2及C3處亦得到較大 $R_{\text{th}}$ 值。最後，試樣40及46之 $R_{\text{th}20}$ 顯示， $\text{DS}_{\text{Bz}}$ 過低且該等醯基苯甲酸纖維素並不適用於C+光學膜中。

### 定義

應理解，下文並不意欲作為所定義術語之排他性列表。在前文說明中可提供其他定義，例如在上下文中伴隨使用

所定義術語時。

如本文所使用，術語「一」(a、an)及「該」意指一或多個。

如本文所使用，在用於兩個或更多個物項之列表時，術語「及/或」意指可單獨採用所列舉物項中之任一者或可採用兩個或更多個所列舉物項中之任一組合。舉例而言，若將組合物闡述為含有組份A、B及/或C，則組合物可含有單獨之A、單獨之B、單獨之C、A與B之組合、A與C之組合、B與C之組合或A、B及C之組合。

如本文所使用，術語「包括」(comprising、comprises及comprise)係無限制過渡術語，其用於自在術語之前所述之標的物過渡至一或多個在術語之後所述之要素，其中在過渡術語之後列舉之一或多個要素未必係構成該標的物之唯一要素。

如本文所使用，術語「具有」(having、has及have)與上文所提供之「包括」(comprising、comprises及comprise)具有相同無限制含義。

如本文所使用，術語「包含」(including、includes及include)與上文所提供之「包括」(comprising、comprises及comprise)具有相同的無限制含義。

#### 數值範圍

本說明使用數值範圍來量化與本發明有關之某些參數。應理解，在提供數值範圍時，該等範圍應解釋為對僅闡述範圍下限值之主張限定以及僅闡述範圍上限值之主張限定

提供字面支持。舉例而言，10至100之所揭示數值範圍為闡述「大於10」之主張(無上界)及闡述「小於100」之主張(無下界)提供字面支持。

本說明使用具體數值來量化與本發明有關之某些參數，其中該等具體數值並非明確地係數值範圍之一部分。應理解，本文所提供之每一具體數值應解釋為對寬、中等及窄範圍提供字面支持。與每一具體數值有關之寬範圍係該數值加上及減去該數值之60%並捨入至兩位有效數字。與每一具體數值有關之中等範圍係該數值加上及減去該數值之30%並捨入至兩位有效數字。與每一具體數值有關之窄範圍係該數值加上及減去該數值之15%並捨入至兩位有效數字。舉例而言，若說明書闡述62°F之具體溫度，則此一說明為25°F至99°F (62°F +/-37°F)之寬數值範圍、43°F至81°F (62°F +/-19°F)之中等數值範圍及53°F至71°F (62°F +/-9°F)之窄數值範圍提供字面支持。該等寬、中等及窄數值範圍應不僅適用於具體值，而且亦應適用於該等具體值之間之差。因此，若說明書闡述第一壓力為110 psia且第二壓力為48 psia (差為62 psi)，則該兩個流間之壓力差之寬、中等及窄範圍將分別為25 psi至99 psi、43 psi至81 psi及53 psi至71 psi。

申請專利範圍並不限於所揭示實施例

上文所闡述之本發明之較佳形式欲僅用作圖解說明，且不應以限制意義用於解釋本發明之範圍。彼等熟習此項技術者可容易地對上文所述之實例性實施例作出修改，此並

不背離本發明之精神。

本發明者藉此陳述其意欲依靠等效原則來確定且評價本發明關於任何裝置之相當合理範圍，且實質上並不背離在以下申請專利範圍中所述之本發明文字範圍但處於本發明文字範圍之外。

### 【圖式簡單說明】

圖 1(a) 示意性繪示通過具有兩個習用三乙酸纖維素(「TAC」)膜(各自具有 0 nm 之  $R_e$  及 -40 nm 之  $R_{th}$ )之交叉偏振器對之背光；

圖 1(b) 繪示圖 1(a) 中所繪示結構之光透射或光洩漏之所計算等輪廓曲線；

圖 2(a) 示意性繪示通過其間佈置有波板(具有 0.5 之  $N_z$  及 270 nm 之  $R_e$ )之交叉偏振器對之背光，其中每一偏振器包括毗鄰波板之零延遲 TAC 膜；

圖 2(b) 繪示圖 2(a) 中所繪示結構之光透射或光洩漏之所計算等輪廓曲線；

圖 3(a) 示意性繪示通過底部偏振器及頂部偏振器之背光，其中偏振器對係交叉的且其間佈置有一個 +A 板 ( $R_e=137.5$  nm) 及一個 +C 板 ( $R_{th}=100$  nm)，其中每一偏振器分別包括毗鄰 +A 板及 +C 板之零延遲 TAC 膜；

圖 3(b) 繪示圖 3(a) 中所繪示結構之光透射或光洩漏之所計算等輪廓曲線；

圖 4 係在溶於二甲基磷酸三丁基甲基銨(「[TBMA]DMP」)中之纖維素酯化期間吸光度對接觸時間之曲線；且

圖 5 展示苯甲酸丙酸纖維素之碳 13 NMR 光譜。

## 七、申請專利範圍：

1. 一種-A光學膜，其包括區域選擇性取代之纖維素酯，其中該區域選擇性取代之纖維素酯包括複數個烷基-醯基取代基及複數個芳基-醯基取代基，

其中該區域選擇性取代之纖維素酯具有約0.31至約0.43之羥基取代度(「 $DS_{OH}$ 」)，約1.93至約2.32之烷基-醯基取代度(「 $DS_{烷基}$ 」)，約0.37至約0.64之芳基-醯基取代度(「 $DS_{芳基}$ 」)及約0.97至約1.44之 $N_z$ ，

其中該區域選擇性取代之纖維素酯的區域選擇性係使得C2及C3處之芳基-醯基取代度之總和(「 $C2DS_{芳基}$ 」及「 $C3DS_{芳基}$ 」)減去C6處之芳基-醯基取代度(「 $C6DS_{芳基}$ 」)大於0.20，且

其中該-A光學膜具有在370 nm至1000 nm之光譜範圍量測之約-100 nm至約-300 nm之平面內延遲(「 $R_e$ 」)。

2. 如請求項1之-A光學膜，其中該區域選擇性取代之纖維素酯具有約1.93至約2.25之 $DS_{烷基}$ ，其中該區域選擇性取代之纖維素酯具有約0.40至約0.64之 $DS_{芳基}$ 。
3. 如請求項1之-A光學膜，其中該區域選擇性取代之纖維素酯具有約1.95至約2.32之 $DS_{烷基}$ ，其中該區域選擇性取代之纖維素酯具有約0.37至約0.60之 $DS_{芳基}$ 。
4. 如請求項1之-A光學膜，其中該芳基-醯基取代基之芳基包括經取代或未經取代之苯基，其中該烷基-醯基取代基之烷基包括 $C_1$ 至 $C_3$ 直鏈烷基。
5. 如請求項1之-A光學膜，其中該芳基-醯基取代基包括苯

甲酸酯基，其中該烷基-醯基取代基包括乙酸酯基及/或丙酸酯基。

6. 如請求項1之-A光學膜，其中該-A光學膜具有在370 nm至1000 nm之光譜範圍量測之約+50 nm至約+150 nm之平面外延遲(「 $R_{th}$ 」)。
7. 如請求項1之-A光學膜，其中該-A光學膜具有在370 nm至1000 nm之光譜範圍量測之約+70 nm至約+125 nm之 $R_{th}$ ，其中該-A光學膜具有在370 nm至1000 nm之光譜範圍量測之約-120 nm至約-220 nm之 $R_e$ 。
8. 如請求項1之-A光學膜，其中該-A光學膜具有在370 nm至1000 nm之光譜範圍量測之約+75 nm至約+100 nm之 $R_{th}$ ，其中該-A光學膜具有在370 nm至1000 nm之光譜範圍量測之約-150 nm至約-200 nm之 $R_e$ 。
9. 一種液晶顯示器(「LCD」)，其包括補償膜，其中該補償膜包括如請求項1之-A光學膜，其中該LCD係以平面內切換(「IPS」)模式進行操作。
10. 如請求項9之液晶顯示器，其中該補償膜包括至少一個毗鄰該-A光學膜佈置之其他光學膜。
11. 一種製造物件，其包括如請求項1之-A光學膜，其中該-A光學膜係四分之一波板，其中該製造物件係選自由3-D眼鏡及3-D媒體顯示器組成之群。