202409220

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202409220 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：112123325 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 06 月 21 日

(51)Int. Cl.： *C09D179/08 (2006.01)*

(30)優先權：2022/06/24 日本 2022-101889

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)
日本

(72)發明人：末永修也 SUENAGA, SHUYA (JP) ；松丸晃久 MATSUMARU, TERUHISA (JP) ；杉戶健 SUGITO, KEN (JP)

(74)代理人：周良吉；林郁君；周宜新

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

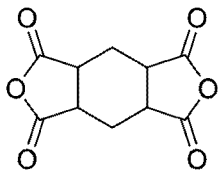
聚醯亞胺清漆之製造方法

(57)摘要

一種聚醯亞胺清漆之製造方法，包含：聚縮合步驟，將 1 種以上四羧酸二酐及 1 種以上二胺進行聚縮合反應，得到反應產物(x)；用不活潑的氣體對有機溶劑進行鼓泡而得到稀釋用溶劑(y)；以及稀釋步驟，將反應產物(x)與稀釋用溶劑(y)混合，得到溶存氧濃度為 0.23mg/L 以下的聚醯亞胺溶液。可以得到包含溶劑可溶型聚醯亞胺，不會著色，無色性優良的清漆。

A method for producing a polyimide varnish, including a polycondensation step of polycondensing one or more tetracarboxylic dianhydrides and one or more diamine compounds to obtain a reaction product (x), a step of bubbling an inactive gas into an organic solvent to obtain a solvent for dilution (y), and a dilution step of mixing the reaction product (x) and the solvent for dilution (y) to obtain a polyimide solution with a dissolved oxygen concentration of 0.23 mg/L or less. It is possible to obtain a varnish that contains a solvent-soluble polyimide, is free of coloring, and has excellent achromaticity.

特徵化學式：



(1)

20240927
20240930
專利案號：112123325
20240920

【發明摘要】

【中文發明名稱】　聚醯亞胺清漆之製造方法

【英文發明名稱】　A METHOD FOR PRODUCING A POLYIMIDE VARNISH

【中文】

一種聚醯亞胺清漆之製造方法，包含：聚縮合步驟，將1種以上四羧酸二酐及1種以上二胺進行聚縮合反應，得到反應產物(x)；用不活潑的氣體對有機溶劑進行鼓泡而得到稀釋用溶劑(y)；以及稀釋步驟，將反應產物(x)與稀釋用溶劑(y)混合，得到溶存氧濃度為0.23mg/L以下的聚醯亞胺溶液。可以得到包含溶劑可溶型聚醯亞胺，不會著色，無色性優良的清漆。

【英文】

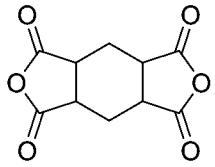
A method for producing a polyimide varnish, including a polycondensation step of polycondensing one or more tetracarboxylic dianhydrides and one or more diamine compounds to obtain a reaction product (x), a step of bubbling an inactive gas into an organic solvent to obtain a solvent for dilution (y), and a dilution step of mixing the reaction product (x) and the solvent for dilution (y) to obtain a polyimide solution with a dissolved oxygen concentration of 0.23 mg/L or less. It is possible to obtain a varnish that contains a solvent-soluble polyimide, is free of coloring, and has excellent achromaticity.

【指定代表圖】　無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



(1)

【發明說明書】

【中文發明名稱】　聚醯亞胺清漆之製造方法

【英文發明名稱】　A METHOD FOR PRODUCING A POLYIMIDE VARNISH

【技術領域】

【0001】

本發明係關於聚醯亞胺清漆之製造方法。

【先前技術】

【0002】

聚醯亞胺樹脂由於具有優良的機械特性及耐熱性，故已有人探討於電氣、電子零件等領域中之各種利用。例如，液晶顯示器、OLED顯示器等圖像顯示裝置使用的玻璃基板替代為聚醯亞胺膜基板係理想的，已有人進行滿足作為光學材料的性能之聚醯亞胺樹脂的開發。

作為用於容易製造如這般聚醯亞胺膜等聚醯亞胺成形體的原料，係使用為可溶於溶劑的聚醯亞胺溶液之清漆。為了使得到的聚醯亞胺成形體之性能提升，亦對聚醯亞胺清漆進行探討。

【0003】

例如，專利文獻1揭示一種溶劑可溶型脂環系聚醯亞胺共聚物及清漆，以耐熱性、透明性、韌性的提升為目的，組合1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、特定的二羧酸酐及特定的脂環式二胺，以特定的投料比進行醯亞胺化反應而得到溶劑可溶型脂環系聚醯亞胺共聚物及清漆。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本特開2008-045054號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】

可溶於溶劑的聚醯亞胺清漆，如上所述，成形性優良。又，聚醯亞胺樹脂如前述具有優良的性質，但製造時容易產生黃變等著色。最近因也用於如上述光學材料，需要更高的無色性。因此，尋求可以得到包含溶劑可溶型聚醯亞胺且無色性優良的清漆之方法。

本發明有鑑於如這般狀況，本發明的課題係提供可以得到包含溶劑可溶型聚醯亞胺，不會著色，無色性優良的清漆的聚醯亞胺清漆之製造方法。

[解決課題之手段]

【0006】

本案發明人們，發現製造聚醯亞胺清漆時，使四羧酸二酐及二胺聚縮合，並藉由以將不活潑的氣體於有機溶劑中鼓泡而得到之稀釋用溶劑進行稀釋，可以解決上述課題，乃至完成本發明。

【0007】

即，本發明關於下述的[1]~[12]。

[1] 一種聚醯亞胺清漆之製造方法，包含：聚縮合步驟，將1種以上四羧酸二酐及1種以上二胺進行聚縮合反應，得到反應產物(x)，用不活潑的氣體對有機溶劑進行鼓泡而得到稀釋用溶劑(y)，以及稀釋步驟，將反應產物(x)與稀釋用溶劑(y)混合，得到溶存氧濃度為0.23mg/L以下的聚醯亞胺溶液。

[2] 如[1]之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，用該不活潑的氣體以0.5L/kg·分之流量以上進行鼓泡15分鐘以上。

[3] 如[1]或[2]之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，該有機溶劑係選自由γ-丁內酯、N,N-二甲基乙醯胺及N-甲基-2-吡咯酮構成之群組中之至少1種。

[4] 如[1]~[3]中任一項之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，該不活潑的氣體為氮氣。

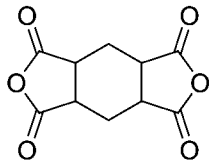
[5] 如[1]~[4]中任一項之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，該聚縮合步驟之聚縮合反應的溫度為150~250℃。

[6] 如[1]~[5]中任一項之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，該聚縮合步驟之聚縮合反應於有機溶劑中進行。

[7] 如[6]之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，於該聚縮合反應使用的有機溶劑的溶存氧濃度為0.0016mg/L以下。

[8] 如[1]~[7]中任一項之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，該四羧酸二酐包含下述式(1)表示的化合物，

[化1]

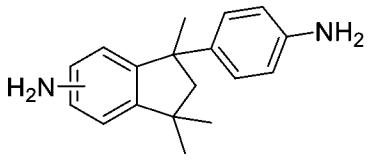


(1)

。

[9] 如[1]~[8]中任一項之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，該二胺包含下述通式(2)表示的化合物，

[化2]

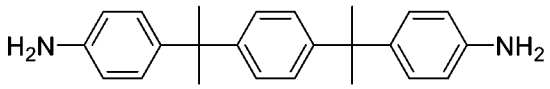


(2)

。

[10] 如[1]~[9]中任一項之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，該二胺包含下述式(3)表示的化合物，

[化3]

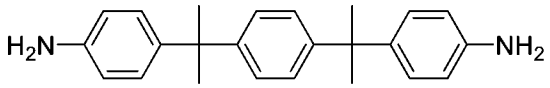


(3)。

[11] 如[6]~[10]中任一項之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，聚縮合反應使用的有機溶劑係用不活潑的氣體對有機溶劑進行鼓泡而獲得。

[12] 如[9]之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，該二胺更包含下述式(3)表示的化合物，式(2)表示的化合物與式(3)表示的化合物之莫耳比[(2)/(3)]為5/95~40/60，

[化4]



(3)。

[發明之效果]

【0008】

根據本發明，可以提供能夠得到包含溶劑可溶型聚醯亞胺，不會著色，無色性優良的清漆的聚醯亞胺清漆之製造方法。

【實施方式】

【0009】

[聚醯亞胺清漆之製造方法]

本發明的聚醯亞胺清漆之製造方法，係包含：聚縮合步驟，將1種以上四羧酸二酐及1種以上二胺進行聚縮合反應，得到反應產物(x)；用不活潑的氣體對有機溶劑進行鼓泡而得到稀釋用溶劑(y)；以及稀釋步驟，將反應產物(x)與稀釋用溶劑(y)混合，得到溶存氧濃度為0.23mg/L以下的聚醯亞胺溶液。

【0010】

<聚縮合步驟>

本發明的聚醯亞胺清漆之製造方法，首先，將1種以上四羧酸二酐及1種以上二胺化合物進行聚縮合反應，得到反應產物(x)。

前述反應產物(x)包含聚縮合後的聚醯亞胺。藉由混合下一步驟得到的稀釋用溶劑(y)，可以得到本步驟得到的含有聚醯亞胺的聚醯亞胺清漆。

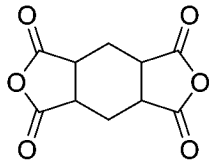
【0011】

(四羧酸二酐)

本步驟供聚縮合的四羧酸二酐，沒有特別限制，宜為包含脂環式四羧酸二酐，更佳為包含下述式(1)表示的化合物。又，於本步驟供聚縮合的四羧酸二酐，宜為脂環式四羧酸二酐，更佳為下述式(1)表示的化合物。

本步驟使用的四羧酸二酐中，下述式(1)表示的化合物之比率，較佳為50莫耳%以上，更佳為70莫耳%以上，再更佳為90莫耳%以上，又再更佳為95莫耳%以上。下述式(1)表示的化合物之比率的上限值沒有特別受限，只要100莫耳%以下即可。

[化5]



(1)

【0012】

就脂環式四羧酸二酐而言，可列舉1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、降莰基-2-螺旋-α-環戊酮-α’-螺旋-2’’-降莰基-5,5’’,6,6’’-四羧酸二酐、雙環[2.2.2]辛基-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、二環己基四羧酸二酐、

5,5'-(1,4-phenylene)-bis[hexahydro-4,7-Methanoisobenzofuran-1,3-dione]、5,5’-雙-2-降莰烯基-5,5’,6,6’-四羧酸-5,5’,6,6’-二酐、或該等的位置異構物等。

該等之中，前述式(1)表示的化合物之1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐為較佳。

藉由使用脂環式四羧酸二酐，得到的聚醯亞胺可溶於溶劑，不會著色，無色性優良。尤其，藉由使用前述式(1)表示的化合物，得到的聚醯亞胺可溶於溶劑，更不會著色，無色性非常優良。

【0013】

就本步驟供聚縮合的四羧酸二酐而言，亦可包含脂環式四羧酸二酐以外的四羧酸二酐。就如那般四羧酸二酐而言，沒有特別受限，可列舉芳香族四羧酸二酐，及脂肪族四羧酸二酐。

就芳香族四羧酸二酐而言，可列舉聯苯四羧酸二酐、9,9-雙(3,4-二羧酸苯基)芴二酐、均苯四甲酸二酐、3,3’,4,4’-(六氟異伸丙基)二鄰苯二甲酸酐、3,3’,4,4’-二苯磺酸四羧酸二酐、3,3’,4,4’-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2’,3,3’-二苯甲酮四羧酸二酐等。

就脂肪族四羧酸二酐而言，可列舉1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐等。

本步驟供聚縮合的四羧酸二酐，只要1種以上即可，可為1種，亦可為2種以上。

且，本說明書中，芳香族四羧酸二酐代表含有1個以上芳香環的四羧酸二酐，脂環式四羧酸二酐代表含有1個以上脂環且不含有芳香環的四羧酸二酐，脂肪族四羧酸二酐代表不含有芳香環亦不含有脂環的四羧酸二酐。

【0014】

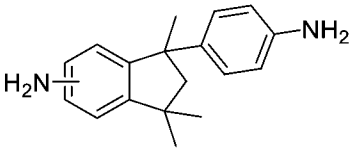
(二胺)

本步驟供聚縮合的二胺，沒有特別限制，宜為包含芳香族二胺，更佳為包含選自由下述通式(2)表示的化合物及下述式(3)表示的化合物構成之群組中之至

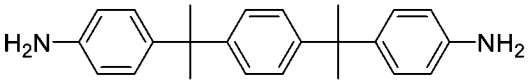
少1者，再更佳為包含下述通式(2)表示的化合物及下述式(3)表示的化合物。又，本步驟供聚縮合的二胺，宜為芳香族二胺，更佳為下述式(2)表示的化合物及下述式(3)表示的化合物。

本步驟使用的二胺中下述式(2)表示的化合物及下述式(3)表示的化合物之合計的比率，宜為50莫耳%以上，更佳為70莫耳%以上，再更佳為90莫耳%以上，又再更佳為95莫耳%以上。下述式(2)表示的化合物及下述式(3)表示的化合物之合計的比率的上限值沒有特別受限，只要100莫耳%以下即可。

[化6]



(2)



(3)

【0015】

就芳香族二胺而言，可列舉1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基苯基胺基茚滿、α,α'-雙(4-胺基苯基)-1,3-二異丙基苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸鹽、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺、3,5-二胺基苯甲酸、9,9-雙(4-胺基苯基)芴、1,4-伸苯基二胺、對二甲苯二胺、1,5-二胺基萘、2,2'-二甲基聯苯-4,4'-二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、1,4-雙[2-(4-胺基苯基)-2-丙基]苯、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、1-(4-胺基苯基)-2,3-二羥基-1,3,3-三甲基-1H-茚基-5-胺、α,α'-雙(4-胺基苯基)-1,4-二異丙基苯、N,N'-雙(4-胺基苯基)對苯二甲醯胺、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、及1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯等。

【0016】

在該等之中，選自由前述式(2)表示的化合物之1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基苯基胺基茚滿，及前述式(3)表示的化合物之α,α'-雙(4-胺基苯基)-1,3-二異丙基苯構成之群組中之至少1者較佳。

藉由使用芳香族二胺，得到的聚醯亞胺可溶於溶劑，不會著色，無色性優良。尤其，藉由使用前述式(2)表示的化合物及前述式(3)表示的化合物之任一者，或兩者，得到的聚醯亞胺可溶於溶劑，更不會著色，無色性非常優良。

前述式(2)表示的化合物之1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基苯基胺基茚滿，宜為選自由1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基苯基茚滿-6-胺及1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基苯基茚滿-5-胺構成之群組中之至少1者，使用1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基苯基茚滿-6-胺及1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基苯基茚滿-5-胺兩者更佳。

就本步驟供聚縮合的二胺而言，使用前述式(2)表示的化合物及前述式(3)表示的化合物兩者的情形中，式(2)表示的化合物與式(3)表示的化合物之莫耳比[(2)/(3)]，宜為5/95~40/60，更佳為5/95~30/70，再更佳為10/90~20/80。

【0017】

本步驟供聚縮合的二胺可包含芳香族二胺以外的二胺。就如那般二胺而言，沒有特別受限，可列舉脂環式二胺，及脂肪族二胺。

就脂環式二胺而言，可列舉1,3-雙(胺基甲基)環己烷，及1,4-雙(胺基甲基)環己烷等。

就脂肪族二胺而言，可列舉乙二胺及己二胺等。

本步驟供聚縮合的二胺，只要1種以上即可，可為1種，亦可為2種以上。

且，本說明書中，芳香族二胺代表含有1個以上芳香環的二胺，脂環式二胺代表含有1個以上脂環且不含有芳香環的二胺，脂肪族二胺代表不含有芳香環亦不含有脂環的二胺。

【0018】

(聚縮合反應)

本聚縮合步驟係將1種以上四羧酸二酐及1種以上二胺進行聚縮合反應，得到反應產物(x)之步驟，本步驟之聚縮合反應如以下進行較佳。

【0019】

本聚縮合步驟之聚縮合反應，於有機溶劑中進行較佳。

就聚縮合反應使用的有機溶劑而言，只要可以溶解生成的聚醯亞胺即可，可列舉非質子性溶劑、苯酚系溶劑、醚系溶劑、碳酸酯系溶劑等，選自由非質子性溶劑、苯酚系溶劑、醚系溶劑及碳酸酯系溶劑構成之群組中之至少1種較佳。

【0020】

就非質子性溶劑的具體例而言，可列舉係環狀醯胺、鏈狀醯胺之醯胺系溶劑、含磷系醯胺系溶劑、含硫系溶劑、酮系溶劑、含環狀酯的酯系溶劑等。

該等之中，有機溶劑，宜為包含選自由環狀醯胺、鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組中之至少一種，更佳為包含選自由鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組中之至少一種，再更佳為包含環狀酯。又，有機溶劑，宜為選自由環狀醯胺、鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組中之至少一種，更佳為選自由鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組中之至少一種，再更佳為環狀酯。

【0021】

就環狀醯胺而言，可列舉N-甲基-2-吡咯酮、N-甲基己內醯胺、1,3-二甲基咪唑啉酮等，宜為N-甲基-2-吡咯酮較佳。

就鏈狀醯胺而言，可列舉N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、四甲基尿素等。

就環狀酯而言，可列舉γ-丁內酯、γ-戊內酯等。

就其他酯系溶劑而言，可列舉(2-甲氧基-1-甲基乙基)醋酸酯等。

就含磷系醯胺系溶劑而言，可列舉六甲基磷醯胺、六甲基膦三醯胺等。

就含硫系溶劑而言，可列舉二甲基碸、二甲基亞碸、環丁碸等。

就酮系溶劑而言，可列舉丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基環己酮等。

【0022】

就苯酚系溶劑的具體例而言，可列舉苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚等。

就醚系溶劑的具體例而言，可列舉1,2-二甲氧基乙烷、雙(2-甲氧基乙基)醚、1,2-雙(2-甲氧基乙氧基)乙烷、雙[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷等。

就碳酸酯系溶劑的具體例而言，可列舉碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸伸乙基酯、碳酸伸丙基酯等。

【0023】

該等具體的有機溶劑之中，有機溶劑，宜為包含選自由γ-丁內酯、N,N-二甲基乙醯胺及N-甲基-2-吡咯酮構成之群組中之至少一種，更佳為包含選自由γ-丁內酯及N,N-二甲基乙醯胺構成之群組中之至少一種，再更佳為包含γ-丁內酯。又，有機溶劑，宜為選自由γ-丁內酯、N,N-二甲基乙醯胺及N-甲基-2-吡咯酮構成之群組中之至少一種，更佳為選自由γ-丁內酯及N,N-二甲基乙醯胺構成之群組中之至少一種，再更佳為γ-丁內酯。

上述有機溶劑可單獨使用或混合2種以上使用。

【0024】

聚縮合反應使用的有機溶劑之溶存氧濃度，宜為0.019mg/L以下，更佳為0.008mg/L以下，再更佳為0.0016mg/L以下，又再更佳為未達0.0016mg/L。下限值沒有限制，前述有機溶劑宜為不包含溶存氧。降低有機溶劑之溶存氧濃度之方法沒有限制，與得到後述稀釋用溶劑(y)之方法相同之方式，用不活潑的氣體對前述有機溶劑進行鼓泡而得到於聚縮合反應使用的有機溶劑之方法較佳。

就不活潑的氣體而言，宜為選自由氮氣及稀有氣體構成之群組中之至少1者，更佳為氮氣。稀有氣體中之氬氣較佳。

就鼓泡之條件而言，用不活潑的氣體以0.5L/kg·分以上之流量進行鼓泡較佳，以0.6L/kg·分以上之流量進行鼓泡更佳。且，0.5L/kg·分係代表相對於有機溶劑1kg，不活潑的氣體於1分鐘鼓泡0.5L。流量之上限沒有限制，以1.0L/kg·分以下之流量進行鼓泡較佳。

又，以0.5L/kg·分以上之流量進行鼓泡15分鐘以上較佳，以0.5L/kg·分以上之流量進行鼓泡20分鐘以上更佳，以0.5L/kg·分以上之流量進行鼓泡30分鐘以上再更佳，以0.5L/kg·分以上之流量進行鼓泡50分鐘以上又再更佳。鼓泡的時間之上限沒有限制，考量效率之觀點，進行鼓泡10小時以下較佳，進行鼓泡3小時以下更佳。

又，以0.6L/kg·分以上之流量進行鼓泡15分鐘以上較佳，以0.6L/kg·分以上之流量進行鼓泡20分鐘以上更佳，以0.6L/kg·分以上之流量進行鼓泡30分鐘以上再更佳，以0.6L/kg·分以上之流量進行鼓泡50分鐘以上又再更佳。鼓泡的時間之上限沒有限制，考量效率之觀點，進行鼓泡10小時以下較佳，進行鼓泡3小時以下更佳。

【0025】

本步驟中，將四羧酸二酐及二胺進行聚縮合的方法沒有特別限制，可以使用公知的方法。

就具體的反應方法而言，可列舉(1)將含有二胺及有機溶劑的溶液，及四羧酸二酐投料於反應器，取決於需要以10~110℃攪拌0.5~30小時，其後升溫進行聚縮合反應之方法，(2)將含有二胺及有機溶劑的溶液，及四羧酸二酐投料於反應器，立即升溫進行聚縮合反應之方法等。

【0026】

本步驟中，針對聚醯亞胺樹脂之製造使用的四羧酸二酐與二胺之投料量比，相對於四羧酸二酐1莫耳，二胺為0.9~1.1莫耳較佳。

聚縮合反應，由於醯亞胺化會產生水，故使用迪安斯塔克裝置等，於製造時邊除去產生的水邊進行反應較佳。藉由如這般操作，可以更提升聚合度及醯亞胺化率。

【0027】

上述的醯亞胺化反應中，可以使用公知的醯亞胺化觸媒。就醯亞胺化觸媒而言，可列舉鹼觸媒或酸觸媒。

就鹼觸媒而言，可列舉吡啶、喹啉、異喹啉、α-甲基吡啶、β-甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三伸乙基二胺、咪唑、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺等有機鹼觸媒、氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鉀、碳酸鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫鈉等無機鹼觸媒。

又，就酸觸媒而言，可列舉巴豆酸、丙烯酸、反-3-己烯酸、肉桂酸、苯甲酸、甲基苯甲酸、羥基苯甲酸、對苯二甲酸、苯磺酸、對甲苯磺酸、萘磺酸等。上述的醯亞胺化觸媒可以單獨使用或組合2種以上使用。

上述之中，考量操作性之觀點，鹼觸媒較佳，有機鹼觸媒更佳，選自由三乙胺及三伸乙基二胺中之1種以上再更佳，添加三乙胺及三伸乙基二胺兩者又再更佳。

【0028】

本聚縮合步驟中聚縮合反應之溫度，考量反應率及膠化等抑制之觀點，較佳為120~250℃，更佳為150~250℃，再更佳為160~200℃。又，反應時間，係生成水餾出開始後0.5~10小時較佳。

又，本聚縮合步驟，於前述不活潑的氣體環境下進行較佳。

【0029】

得到的反應產物(x)中的聚醯亞胺濃度，一般為1~50質量%，較佳為3~35質量%，更佳為5~30質量%之範圍。

【0030】

本步驟得到的聚醯亞胺之重量平均分子量(Mw)，考量得到的聚醯亞胺的機械物性之觀點，係200,000以上，較佳為300,000以上，更佳為400,000以上。又，上限沒有特別限制，宜為1,000,000以下，更佳為700,000以下。又，數平均分子量，考量相同之觀點，宜為50,000~500,000。且，該聚醯亞胺之重量平均分子量及數平均分子量，可以藉由凝膠過濾層析測定標準聚苯乙烯(PS)換算值而求得。

【0031】

本聚縮合步驟中，除了前述四羧酸二酐及二胺，亦可使用末端密封劑。

就末端密封劑而言宜為單胺類或二羧酸類。就導入的末端密封劑之投料量而言，相對於四羧酸成分1莫耳宜為0.0001~0.1莫耳，尤其0.001~0.06莫耳更佳。就單胺類末端密封劑而言，例如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、苄胺、4-甲基苄胺、4-乙基苄胺、4-十二基苄胺、3-甲基苄胺、3-乙基苄胺、苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺等較佳。該等之中，苄胺、苯胺可以較佳地使用。就二羧酸類末端密封劑而言，二羧酸類較佳，其一部分可為閉環。例如推薦鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸酐、4-氯鄰苯二甲酸、四氟鄰苯二甲酸、2,3-二苯甲酮二羧酸、3,4-二苯甲酮二羧酸、環戊基-1,2-二羧酸、4-環己基-1,2-二羧酸等。該等之中，鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸酐可以較佳地使用。

【0032】

<得到稀釋用溶劑(y)之步驟>

本發明的聚醯亞胺清漆之製造方法，包含前述聚縮合步驟，用不活潑的氣體對有機溶劑進行鼓泡而得到稀釋用溶劑(y)之步驟，及將反應產物(x)與稀釋用溶劑(y)混合，得到溶存氧濃度為0.23mg/L以下的聚醯亞胺溶液之稀釋步驟。

【0033】

下一稀釋步驟使用的稀釋用溶劑(y)，可以用不活潑的氣體對有機溶劑進行鼓泡而獲得。

作為稀釋用溶劑(y)使用的有機溶劑，宜與前述聚縮合步驟使用的有機溶劑相同。作為稀釋用溶劑(y)使用的有機溶劑，只要可以溶解前述聚縮合步驟得到的聚醯亞胺即可，可列舉非質子性溶劑、苯酚系溶劑、醚系溶劑、碳酸酯系溶劑等，選自由非質子性溶劑、苯酚系溶劑、醚系溶劑及碳酸酯系溶劑構成之群組中之至少1種較佳。

【0034】

就非質子性溶劑的具體例而言，可列舉環狀醯胺、鏈狀醯胺之醯胺系溶劑、含磷系醯胺系溶劑、含硫系溶劑、酮系溶劑、含環狀酯的酯系溶劑等。

該等之中，有機溶劑，宜為包含選自由環狀醯胺、鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組中之至少一種，更佳為包含選自由鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組中之至少一種，再更佳為包含環狀酯。又，有機溶劑，宜為選自由環狀醯胺、鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組中之至少一種，更佳為選自由鏈狀醯胺及環狀酯構成之群組中之至少一種，再更佳為環狀酯。

【0035】

就環狀醯胺而言，可列舉N-甲基-2-吡咯酮、N-甲基己內醯胺、1,3-二甲基咪唑啉酮等、N-甲基-2-吡咯酮較佳。

就鏈狀醯胺而言，可列舉N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、四甲基尿素等。

就環狀酯而言，可列舉γ-丁內酯、γ-戊內酯等。

就其他酯系溶劑而言，可列舉(2-甲氧基-1-甲基乙基)醋酸酯等。

就含磷系醯胺系溶劑而言，可列舉六甲基磷醯胺、六甲基膦三醯胺等。

就含硫系溶劑而言，可列舉二甲基磺酸、二甲基亞碸、環丁碸等。

就酮系溶劑而言，可列舉丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基環己酮等。

【0036】

就苯酚系溶劑的具體例而言，可列舉苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚等。

就醚系溶劑的具體例而言，可列舉1,2-二甲氧基乙烷、雙(2-甲氧基乙基)醚、1,2-雙(2-甲氧基乙氧基)乙烷、雙[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷等。

就碳酸酯系溶劑的具體例而言，可列舉二乙基碳酸酯、甲基乙基碳酸酯、伸乙基碳酸酯、伸丙基碳酸酯等。

【0037】

該等具體的有機溶劑之中，有機溶劑，宜為包含選自由γ-丁內酯、N,N-二甲基乙醯胺及N-甲基-2-吡咯酮構成之群組中之至少一種，更佳為包含選自由γ-丁內酯及N,N-二甲基乙醯胺構成之群組中之至少一種，再更佳為包含γ-丁內酯。又，有機溶劑，宜為選自由γ-丁內酯、N,N-二甲基乙醯胺及N-甲基-2-吡咯酮構成之群組中之至少一種，更佳為選自由γ-丁內酯及N,N-二甲基乙醯胺構成之群組中之至少一種，再更佳為γ-丁內酯。

上述有機溶劑可單獨使用或混合2種以上使用。

【0038】

就用不活潑的氣體對有機溶劑進行鼓泡時使用的不活潑的氣體而言，宜為選自由氮氣及稀有氣體構成之群組中之至少1者，更佳為氮氣。稀有氣體中之氬氣較佳。

就鼓泡的條件而言，用不活潑的氣體以0.5L/kg·分以上之流量進行鼓泡較佳，以0.6L/kg·分以上之流量進行鼓泡更佳。且，0.5L/kg·分係代表相對於有機

溶劑1kg，用不活潑的氣體於1分鐘鼓泡0.5L。流量的上限沒有限制，以1.0L/kg·分以下之流量進行鼓泡較佳。

又，以0.5L/kg·分以上之流量進行鼓泡15分鐘以上較佳，以0.5L/kg·分以上之流量進行鼓泡20分鐘以上更佳，以0.5L/kg·分以上之流量進行鼓泡30分鐘以上再更佳，以0.5L/kg·分以上之流量進行鼓泡50分鐘以上又再更佳。鼓泡的時間之上限沒有限制，考量效率之觀點，進行鼓泡10小時以下較佳，進行鼓泡3小時以下更佳。

又，以0.6L/kg·分以上之流量進行鼓泡15分鐘以上更佳，以0.6L/kg·分以上之流量進行鼓泡20分鐘以上再更佳，以0.6L/kg·分以上之流量進行鼓泡30分鐘以上又再更佳，以0.6L/kg·分以上之流量進行鼓泡50分鐘以上特別佳。鼓泡的時間之上限沒有特別限制，考量效率之觀點，進行鼓泡10小時以下較佳，進行鼓泡3小時以下更佳。

【0039】

如上述方式得到的稀釋用溶劑(y)係溶存氧濃度減少的有機溶劑，稀釋用溶劑(y)的溶存氧濃度，宜為0.019mg/L以下，更佳為0.008mg/L以下，再更佳為0.0016mg/L以下，又再更佳為未達0.0016mg/L。下限值沒有限制，稀釋用溶劑(y)宜不含溶存氧。

製造聚醯亞胺清漆時，藉由使用將不活潑的氣體對有機溶劑進行鼓泡而得到之稀釋用溶劑(y)，可得到包含溶劑可溶型聚醯亞胺，不會著色，無色性優良的清漆。

【0040】

<稀釋步驟>

稀釋步驟，係將前述聚縮合步驟得到的反應產物(x)，及先前步驟用不活潑的氣體對有機溶劑進行鼓泡而得到的稀釋用溶劑(y)混合，得到溶存氧濃度為0.23mg/L以下之聚醯亞胺溶液。

【0041】

本步驟中，反應產物(x)及稀釋用溶劑(y)混合的方法沒有限制，於不活潑的氣體環境下進行較佳。就本步驟使用的不活潑的氣體而言，宜為選自由氮氣及稀有氣體構成之群組中之至少1者，更佳為氮氣。稀有氣體中之氬氣較佳。

【0042】

本步驟得到的聚醯亞胺溶液，溶存氧濃度係0.23mg/L以下。考量得到不會著色，無色性優良的清漆之觀點，聚醯亞胺溶液之溶存氧濃度，宜為0.12mg/L以下，更佳為0.08mg/L以下，再更佳為0.07mg/L以下，又再更佳為未達0.07mg/L。下限值沒有限制，考量效率之觀點，聚醯亞胺溶液之溶存氧濃度，宜為0.007mg/L以上。溶存氧濃度可以藉由實施例記載的方法進行測定。

【0043】

本步驟得到的聚醯亞胺溶液，係聚醯亞胺均勻地溶解者，其聚醯亞胺濃度(固體成分)，宜為5~40質量%，更佳為10~30質量%。聚醯亞胺溶液的黏度(25℃)宜為1~200Pa·s，更佳為1~100Pa·s。

【0044】

本步驟得到的聚醯亞胺溶液可直接作為聚醯亞胺清漆使用，亦可再添加或除去有機溶劑以調整濃度。但是，考量得到的聚醯亞胺清漆的無色性之觀點，濃度的調整，於不活潑的氣體環境下進行較佳，進一步稀釋使用的有機溶劑使用溶存氧濃度較低者較佳。

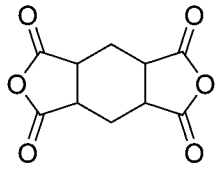
【0045】

(聚醯亞胺)

本步驟得到的聚醯亞胺溶液，係包含聚醯亞胺。該聚醯亞胺包含由前述四羧酸二酐而來的構成單元及由前述二胺而來的構成單元。

具體而言，聚醯亞胺宜包含由脂環式四羧酸二酐而來的構成單元，更佳為包含由下述式(1)表示的化合物而來的構成單元。由四羧酸二酐而來的構成單元中由下述式(1)表示的化合物而來的構成單元之比率，宜為50莫耳%以上，更佳為70莫耳%以上，再更佳為90莫耳%以上，又再更佳為95莫耳%以上。由下述式(1)表示的化合物而來的構成單元之比率的上限值沒有特別受限，只要100莫耳%以下即可。

[化7]



(1)

藉由包含前述式(1)表示的化合物，得到的聚醯亞胺可溶於溶劑，更不會著色，無色性非常優良。

【0046】

就由四羧酸二酐而來的構成單元而言，可包含由脂環式四羧酸二酐而來的構成單元以外的由四羧酸二酐而來的構成單元。就如那般由四羧酸二酐而來的構成單元而言，沒有特別受限，可列舉由芳香族四羧酸二酐而來的構成單元，及由脂肪族四羧酸二酐而來的構成單元。

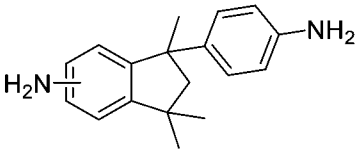
由四羧酸二酐而來的構成單元，只要1種以上即可，可為1種，亦可為2種以上。

【0047】

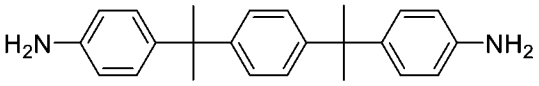
聚醯亞胺，宜包含由芳香族二胺而來的構成單元，更佳為包含選自由由下述式(2)表示的化合物而來的構成單元及由下述式(3)表示的化合物而來的構成單

元構成之群組中之至少1者，再更佳為包含由下述式(2)表示的化合物而來的構成單元及由下述式(3)表示的化合物而來的構成單元。二胺而來的構成單元中由下述式(2)表示的化合物而來的構成單元及由下述式(3)表示的化合物而來的構成單元之合計的比率，宜為50莫耳%以上，更佳為70莫耳%以上，再更佳為90莫耳%以上，又再更佳為95莫耳%以上。由下述式(2)表示的化合物而來的構成單元及由下述式(3)表示的化合物而來的構成單元之合計的比率的上限值沒有特別受限，只要100莫耳%以下即可。

[化8]



(2)



(3)

藉由包含由前述式(2)表示的化合物而來的構成單元及由前述式(3)表示的化合物而來的構成單元之任一者或兩者，會成為可溶於溶劑，更不會著色，無色性非常優良的聚醯亞胺。

包含由前述式(2)表示的化合物而來的構成單元及由前述式(3)表示的化合物而來的構成單元兩者的情形中，由式(2)表示的化合物而來的構成單元與由式(3)表示的化合物而來的構成單元之莫耳比[(2)/(3)]，宜為5/95~40/60，更佳為5/95~30/70，再更佳為10/90~20/80。

【0048】

由二胺而來的構成單元，可包含由芳香族二胺而來的構成單元以外的由二胺而來的構成單元。就如那般由二胺而來的構成單元而言，沒有特別受限，可列舉由脂環式二胺而來的構成單元，及由脂肪族二胺而來的構成單元。

由二胺而來的構成單元，只要1種以上即可，可為1種，亦可為2種以上。

【0049】

[聚醯亞胺清漆]

提供聚醯亞胺清漆之製造方法，由前述製造方法得到的聚醯亞胺清漆，可以得到包含溶劑可溶型聚醯亞胺，不會著色，無色性優良的清漆。

前述聚醯亞胺清漆，包含聚醯亞胺及有機溶劑。

就聚醯亞胺而言，宜為上述聚醯亞胺。

聚醯亞胺清漆包含的有機溶劑，係與前述稀釋步驟使用的有機溶劑相同。前述稀釋步驟得到的聚醯亞胺溶液可直接作為聚醯亞胺清漆使用，藉由於稀釋步驟中於聚醯亞胺清漆適當調整聚醯亞胺濃度(固體成分)，前述稀釋步驟得到的聚醯亞胺溶液可直接作為聚醯亞胺清漆使用。

【0050】

聚醯亞胺清漆的溶存氧濃度，考量無色性之觀點，宜為0.23mg/L以下，更佳為0.12mg/L以下，再更佳為0.08mg/L以下，又再更佳為0.07mg/L以下，特別佳為未達0.07mg/L。下限值沒有限制，考量效率之觀點，聚醯亞胺清漆的溶存氧濃度，宜為0.007mg/L以上。溶存氧濃度可以藉由實施例記載的方法進行測定。

【0051】

聚醯亞胺清漆，係聚醯亞胺均勻地溶解者，其聚醯亞胺濃度(固體成分)，宜為5~40質量%，更佳為10~30質量%。聚醯亞胺清漆的黏度(25℃)宜為1~200Pa·s，更佳為1~100Pa·s。

又，聚醯亞胺清漆，於不損害本發明的效果之範圍，可包含無機填料、黏接促進劑、剝離劑、阻燃劑、紫外線安定劑、界面活性劑、流平劑、消泡劑、螢光增白劑、交聯劑、聚合開始劑、感光劑等各種添加劑。

【0052】

本發明之製造方法得到的聚醯亞胺清漆，宜使用作為彩色濾光片、可撓式顯示器、半導體零件、光學構件等各種構件用之原料。本發明之製造方法得到

的聚醯亞胺清漆，尤其作為液晶顯示器、OLED顯示器等圖像顯示裝置用之原料使用特別佳。

[實施例]

【0053】

以下藉由實施例具體說明本發明。但是，本發明不受該等實施例的任何限制。

實施例及比較例得到的清漆之評價藉由以下所示方法進行。

【0054】

(1)溶存氧濃度

將各實施例及各比較例得到的聚醯亞胺清漆及聚縮合反應使用的有機溶劑之溶存氧濃度，使用溶存氧計「DO Meter B-506」(飯島電子工業股份公司製)進行測定。

【0055】

(2)黃度(黃色度，YI)

實施例及比較例得到的聚醯亞胺清漆之黃色度(YI)，係於單位長(測定厚度)10mm之測定用槽裝入聚醯亞胺清漆，使用日本電色工業股份公司製之色彩·濁度同時測定器「COH7700」進行測定。黃色度(YI)越小無色性越優良。黃色度(YI)的測定使用的聚醯亞胺清漆，係使用添加稀釋用溶劑，確認變均勻後，於室溫(25℃)保存16小時間者。

【0056】

<聚醯亞胺清漆之製造>

實施例1

於配備有不銹鋼製半月型攪拌翼、氮氣導入管、裝有冷卻管的迪安斯塔克、溫度計、玻璃製端蓋的2L的5口玻璃製圓底燒瓶，將α,α'-雙(4-胺基苯基)-1,3-二

異丙基苯(式(3)表示的化合物，三井化學Fine股份公司製)156.748g(0.455莫耳)、1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基苯基茚滿-6-胺·1-(4-胺基苯基)-1,3,3-三甲基苯基茚滿-5-胺混合物(式(2)表示的化合物、日本純良藥品股份公司製)25.972g(0.0975莫耳)、γ-丁內酯(三菱化學股份公司製)346.526g於溫度70℃，氮氣環境下，以100rpm攪拌得到溶液。於其中加入1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐(式(1)表示的化合物，三菱瓦斯化學股份公司製)145.711g(0.650莫耳)、γ-丁內酯(三菱化學股份公司製)86.632g、作為觸媒的三乙胺(關東化學股份公司製)32.887g及三伸乙基二胺(富士軟片和光純藥股份公司製)0.146g後，於油浴中加熱，使反應系內溫度上升至180℃。收集餾去的成分，維持反應系內溫度於180℃5小時，進行聚縮合反應，得到反應產物(x1)。

且，前述聚縮合反應使用的有機溶劑之γ-丁內酯的溶存氧濃度未達0.05%。

於γ-丁內酯，將氮氣以0.625L/kg·分之流量進行60分鐘鼓泡，得到溶存氧濃度減少的稀釋用溶劑(y1)。

於前述反應產物(x1)中添加稀釋用溶劑(y1)1323.904g，得到聚醯亞胺均勻地溶解的固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺清漆。

得到的聚醯亞胺清漆之溶存氧濃度，係0.0586mg/L。得到的聚醯亞胺清漆之評價結果顯示於表1。

【0057】

實施例2

以與實施例1相同方式，進行聚縮合反應，得到反應產物(x1)。

於γ-丁內酯，將氮氣以0.625L/kg·分之流量進行20分鐘鼓泡，得到溶存氧濃度減少的稀釋用溶劑(y2)。

於前述反應產物(x1)中添加稀釋用溶劑(y2)1323.904g，得到聚醯亞胺均勻地溶解的固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺清漆。

得到的聚醯亞胺清漆之溶存氧濃度，係0.0970mg/L。得到的聚醯亞胺清漆之評價結果顯示於表1。

【0058】

實施例3

以與實施例1相同方式，進行聚縮合反應，得到反應產物(x1)。

於γ-丁內酯，將氮氣以0.625L/kg·分之流量進行15分鐘鼓泡，得到溶存氧濃度減少的稀釋用溶劑(y3)。

於前述反應產物(x1)中添加稀釋用溶劑(y3)1323.904g，得到聚醯亞胺均勻地溶解的固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺清漆。

得到的聚醯亞胺清漆之溶存氧濃度，係0.2215mg/L。得到的聚醯亞胺清漆之評價結果顯示於表1。

【0059】

比較例1

以與實施例1相同方式，進行聚縮合反應，得到反應產物(x1)。

於γ-丁內酯，將氮氣以0.625L/kg·分之流量進行10分鐘鼓泡，得到溶存氧濃度減少的稀釋用溶劑(y4)。

於前述反應產物(x1)中添加稀釋用溶劑(y4)1323.904g，得到聚醯亞胺均勻地溶解的固體成分濃度20質量%之聚醯亞胺清漆。

得到的聚醯亞胺清漆之溶存氧濃度，係0.3228mg/L。得到的聚醯亞胺清漆之評價結果顯示於表1。

【0060】

比較例2

以與實施例1相同方式，進行聚縮合反應，得到反應產物(x1)。

γ-丁內酯不藉由氮氣進行鼓泡而作為稀釋用溶劑(y5)。

於前述反應產物(x1)中添加稀釋用溶劑(y5)1323.904g，得到紫醱出版均勻地溶解的固體成分濃度20質量%之紫醱出版清漆。

得到的紫醱出版清漆之溶存氧濃度，係0.7139mg/L。得到的紫醱出版清漆之評價結果顯示於表1。

[0061]

[表1]

表1

	聚縮合			稀釋用溶劑				紫醱出版清漆(溶液)		
	聚縮合反應溫度(℃)	聚縮合反應時間(小時)	聚縮合反應有機溶劑*		稀釋用溶劑溶劑種類	氮氣鼓泡流量(L/kg·分)	氮氣鼓泡時間(分鐘)	固體成分濃度(質量%)	溶存氧濃度(mg/L)	YI
實施例1	180	5	GBL	(y1)	GBL	0.625	60	20	0.0586	8.1
實施例2	180	5	GBL	(y2)	GBL	0.625	20	20	0.0970	8.8
實施例3	180	5	GBL	(y3)	GBL	0.625	15	20	0.2215	9.5
比較例1	180	5	GBL	(y4)	GBL	0.625	10	20	0.3228	12.3
比較例2	180	5	GBL	(y5)	GBL	0.625	0	20	0.7139	14.3

*)聚縮合反應有機溶劑的溶存氧濃度皆未達0.0015mg/L。

[0062]

如表1所示，可知本發明之製造方法得到的紫醱出版清漆，係均勻，黃色度亦低，故包含溶劑可溶型之紫醱出版，不會著色，無色性優良。因此，本發明之製造方法得到的紫醱出版清漆，可以於圖像顯示裝置之材料等用途較佳地使用。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種聚醯亞胺清漆之製造方法，包含：

聚縮合步驟，將1種以上四羧酸二酐及1種以上二胺進行聚縮合反應，得到反應產物(x)，

用不活潑的氣體對有機溶劑進行鼓泡而得到稀釋用溶劑(y)，以及

稀釋步驟，將反應產物(x)與稀釋用溶劑(y)混合，得到溶存氧濃度為0.23mg/L以下的聚醯亞胺溶液。

【請求項2】

如請求項1之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，用該不活潑的氣體以0.5L/kg·分以上之流量進行鼓泡15分鐘以上。

【請求項3】

如請求項1或2之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，該有機溶劑係選自由γ-丁內酯、N,N-二甲基乙醯胺及N-甲基-2-吡咯酮構成之群組中之至少1種。

【請求項4】

如請求項1或2之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，該不活潑的氣體為氮氣。

【請求項5】

如請求項1或2之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，該聚縮合步驟之聚縮合反應的溫度為150~250℃。

【請求項6】

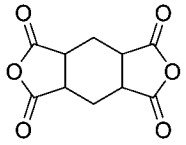
如請求項1或2之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，該聚縮合步驟之聚縮合反應於有機溶劑中進行。

【請求項7】

如請求項6之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，於該聚縮合反應使用的有機溶劑的溶存氧濃度為0.0016mg/L以下。

【請求項8】

如請求項1或2之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，該四羧酸二酐包含下述式(1)表示的化合物，

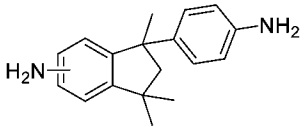


(1)

。

【請求項9】

如請求項1或2之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，該二胺包含下述通式(2)表示的化合物，

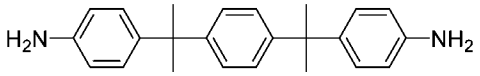


(2)

。

【請求項10】

如請求項1或2之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，該二胺包含下述式(3)表示的化合物，



(3)

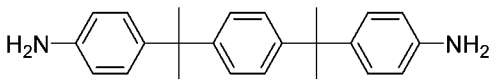
。

【請求項11】

如請求項6之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，聚縮合反應使用的有機溶劑係用不活潑的氣體對有機溶劑進行鼓泡而獲得。

【請求項12】

如請求項9之聚醯亞胺清漆之製造方法，其中，該二胺更包含下述式(3)表示的化合物，式(2)表示的化合物與式(3)表示的化合物之莫耳比[(2)/(3)]為5/95~40/60，



(3)

。