

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年11月16日(16.11.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/218512 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/019740

(22) 国際出願日: 2022年5月9日(09.05.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 株式会社 レゾナック (**RESONAC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 前野 智亮 (**MAENO Tomoaki**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 川端 泰典(**KAWABATA Yasunori**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 東原 知哉 (**HIGASHIHARA Tomoya**); 〒9908560 山形県山形市小白川町一丁目4番12号 国立大学法人山形大学内 Yamagata (JP).

(74) 代理人: 三好 秀和, 外 (**MIYOSHI Hidekazu et al.**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** POLY(AMIC ACID)-CONTAINING LIQUID AND METHOD FOR PRODUCING POLY(AMIC ACID)-CONTAINING LIQUID

(54) 発明の名称: ポリアミド酸含有液及びポリアミド酸含有液の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for producing a poly(amic acid)-containing liquid, in which a prepolymer-containing liquid, which contains an amic acid prepolymer, a diamine, and a tetracarboxylic acid dianhydride are used to obtain the poly(amic acid)-containing liquid.

(57) 要約: 本開示は、アミド酸プレポリマーを含有するプレポリマー含有液と、ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物とを用いてポリアミド酸を含有するポリアミド酸含有液を得ることを含む、ポリアミド酸含有液の製造方法に関する。



WO 2023/218512 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリアミド酸含有液及びポリアミド酸含有液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、ポリアミド酸含有液の製造方法、ポリアミド酸含有液、並びに、ポリイミド、成形体、及びプリント基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリイミドは、高耐熱性、耐薬品性、高機械的特性、及び低誘電率を有することから、自動車、電子部品、ディスプレイ等の分野で広く使用されている。例えば、脂肪族又は脂環式ジアミンに由来する構造と芳香族テトラカルボン酸二無水物に由来する構造、あるいは、芳香族ジアミンと脂肪族又は脂環式酸二無水物に由来する構造とを持つ半芳香族ポリイミドは、高周波用アンテナ、FPC（フレキシブルプリント基板）等の基板、高周波数及び高電圧化が進むインバータ駆動モータのコイル絶縁被膜などへの適用が期待されている。

[0003] 特許文献1には、ダイマージアミンを全ジアミン成分に対し15モル%超、50モル%未満用いた、溶媒不溶性ポリイミドフィルムが開示されている。また、特許文献1には、ポリアミック酸溶液を、例えば、含窒素極性溶媒中、略等モルのテトラカルボン酸二無水物とジアミンとが略等モルになるように配合し、10～70℃で重合反応させ、光学的に均一な溶液として得ることができることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2020-76072号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示は、優れた誘電特性を示すポリイミドを得ることができるポリアミ

ド酸含有液を容易に製造する方法を提供する。また、本開示は、優れた誘電特性を示すポリイミドを得ることができ、かつ、優れた成膜性を示すポリアミド酸含有液を提供する。さらに、本開示は、優れた誘電特性を示すポリイミド、成形体、及びプリント基板の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 実施形態の例を以下に列挙する。本発明は以下の実施形態に限定されない。

一実施形態は、芳香族ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸二無水物由来の構造を含むアミド酸プレポリマーを含有するプレポリマー含有液と、脂肪族又は脂環式ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物とを用いてポリアミド酸を含有するポリアミド酸含有液を得ることを含む、ポリアミド酸含有液の製造方法に関する。

[0007] 他の一実施形態は、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸二無水物由来の構造を含むアミド酸プレポリマーを含有するプレポリマー含有液と、ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物とを用いてポリアミド酸を含有するポリアミド酸含有液を得ることを含む、ポリアミド酸含有液の製造方法に関する。

[0008] 他の一実施形態は、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸二無水物由来の構造を含むポリアミド酸と、溶剤とを含有し、
下記の（１）及び（２）の一方又は両方を満たす、ポリアミド酸含有液に関する。

（１）アミン及びカルボン酸無水物に由来する成分の含有率が２０．０質量％以上であり、濁度が２．５ＮＴＵ以下である。

（２）前記ポリアミド酸の含有率が、前記ポリアミド酸と前記溶剤の合計の質量を基準として、２０．０質量％以上である。

[0009] 他の一実施形態は、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸二無水物由来の構造を含むポリアミド酸と、溶剤とを含有し、
下記の（３）及び（４）の一方又は両方を満たす、ポリアミド酸含有液に

関する。

(3) 濁度が2.5 NTU以下であり、前記ポリアミド酸含有液の質量に対する、前記ポリアミド酸含有液を加熱して得られるアミン及びカルボン酸無水物に由来する成分の質量の比率が、18.0質量%以上である。

(4) 前記ポリアミド酸含有液の質量に対する、前記ポリアミド酸含有液のろ液を加熱して得られるポリイミドの質量の比率が、18.0質量%以上である。

[0010] 他のいくつかの実施形態は、絶縁材料用、耐熱絶縁材料用、又はプリント基板用である、上記ポリアミド酸含有液に関する。

他のいくつかの実施形態は、上記ポリアミド酸含有液を用いる、ポリイミド、成形体、及びプリント基板の製造方法に関する。

発明の効果

[0011] 本開示によれば、優れた誘電特性を示すポリイミドを得ることができるポリアミド酸含有液を容易に製造する方法が提供される。また、本開示によれば、優れた誘電特性を示すポリイミドを得ることができ、かつ、優れた成膜性を示すポリアミド酸含有液が提供される。さらに、本開示によれば、優れた誘電特性を示すポリイミド、成形体、及びプリント基板の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の実施形態について説明する。本発明は以下の実施形態に限定されない。また、以下の実施形態は、単独で又は組み合わせて実施することが可能である。複数の実施形態の組み合わせも本発明に含まれる。

[0013] 本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、別の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。本開示中に段階的に記載されている上限の数値と下限の数値とから、それぞれある数値を選択し、段階的な数値範囲としてもよい。また、本開示中に記載されている上限の数値と

下限の数値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、各成分には、該当する物質が複数種含まれていてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率又は含有量は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率又は含有量を意味する。

本開示において、ポリマー中の各構造には、該当する構造が複数種含まれていてもよい。ポリマー中に各構造に該当する構造が複数種存在する場合、各構造の含有率又は含有量は、特に断らない限り、ポリマー中に存在する当該複数種の構造の合計の含有率又は含有量を意味する。

本開示において「工程」の語には、他の工程から独立した工程に加え、他の工程と明確に区別できない工程であってもその工程の所期の作用が達成されれば、当該工程も含まれる。

本開示において「層」の語には、当該層が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている層に加え、当該領域の一部にのみ形成されている層も含まれる。

[0014] <ポリアミド酸含有液の製造方法>

ポリアミド酸含有液の製造方法は、アミド酸プレポリマーを含有するプレポリマー含有液と、ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物とを用いてポリアミド酸を含有するポリアミド酸含有液を得ることを含む。

[0015] いくつかの実施形態において、ポリアミド酸含有液の製造方法は、芳香族ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸二無水物由来の構造を含むアミド酸プレポリマーを含有するプレポリマー含有液と、脂肪族又は脂環式ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物とを用いてポリアミド酸を含有するポリアミド酸含有液を得ることを含む。本開示において、この製造方法を「製造方法R」という場合がある。

[0016] 他のいくつかの実施形態において、ポリアミド酸含有液の製造方法は、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸二無水物由来の構造を含むアミド酸プレポリマーを含有するプレポリマー含有液と、ジアミン

と、テトラカルボン酸二無水物とを用いてポリアミド酸を含有するポリアミド酸含有液を得ることを含む。本開示において、この製造方法を「製造方法 L」という場合がある。

[0017] ポリアミド酸は、通常、付加縮合、すなわちジアミンとテトラカルボン酸二無水物との重合により合成される。芳香族ジアミンとテトラカルボン酸二無水物との重合においては、一般的には室温で容易に反応が進行する。しかし、脂肪族又は脂環式ジアミンを含むジアミンとテトラカルボン酸二無水物との重合においては、析出物が生じて反応が進行しにくいという問題があった。脂肪族又は脂環式ジアミンの塩基性は、芳香族ジアミンと比べてかなり高い。析出物は、高い塩基性を示す未反応の脂肪族又は脂環式ジアミンと、付加縮合の過程で生じるカルボン酸（すなわち、開環したカルボン酸二無水物）又は付加縮合により得られるカルボキシ基を有するポリアミド酸とにより形成された塩を含むと考えられる。

[0018] 本開示によれば、ジアミンが脂肪族又は脂環式ジアミンを含む場合においても、アミド酸プレポリマーとジアミンとテトラカルボン酸二無水物を用いるという簡便な操作によって、塩の形成を抑えるか、形成された塩を溶解するか、又はこれらの両方により、反応を進行させることができる。これにより、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造を含むポリアミド酸を含有するポリアミド酸含有液を、容易に製造することができる。また、いくつかの実施形態によれば、ポリアミド酸を高い濃度で含有するポリアミド酸含有液を、短時間で製造することができる。

[0019] [製造方法 R]

製造方法 R は、芳香族ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸二無水物由来の構造を含むアミド酸プレポリマーを含有するプレポリマー含有液と、脂肪族又は脂環式ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物とを用いてポリアミド酸を含有するポリアミド酸含有液を得ること（本開示において、「工程 R 2」という場合がある。）を含む。製造方法 R は、芳香族ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸二無水物由来の構造を含むアミド酸プレポリマー

を含有するプレポリマー含有液を用意すること（本開示において、「工程 R 1」という場合がある。）を更に含むことができる。本開示においては、テトラカルボン酸二無水物を「酸二無水物」という場合がある。本開示においては、芳香族ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸二無水物由来の構造を含むアミド酸プレポリマーを「芳香族プレポリマー」という場合があり、芳香族プレポリマーを含有するプレポリマー含有液を「芳香族プレポリマー含有液」という場合がある。製造方法 R は、工程 R 1 と工程 R 2 以外の任意の工程を含むことができる。

[0020] 製造方法 R によれば、脂肪族又は脂環式ジアミンを使用する場合であっても、重合を進行させることができる。その理由の一つは、次のように推測される。製造方法 R では、芳香族プレポリマーと、脂肪族又は脂環式ジアミンと、酸二無水物と反応させてポリアミド酸を得る。脂肪族又は脂環式ジアミンは、芳香族プレポリマー及び酸二無水物とそれぞれ塩を形成する。得ようとするポリアミド酸の組成が同じである場合、製造方法 R では、脂肪族又は脂環式ジアミンと芳香族プレポリマーとの塩が形成されるために、芳香族ジアミン及び脂肪族又は脂環式ジアミンと酸二無水物とを用いてポリアミド酸を得る場合に比べ、脂肪族又は脂環式ジアミンと酸二無水物との塩の量が少なくなる。芳香族プレポリマーの塩は、構造による影響のため酸二無水物の塩よりも溶解しやすい。製造方法 R では、溶解しやすい芳香族プレポリマーの塩が形成され、溶解しにくい酸二無水物の塩の形成が抑えられる。つまり、製造方法 R は、難溶の塩を減らし、易溶の塩を含ませることで塩全体の溶解を促進させる方法であり、これによって重合反応を進行させることができる。但し、本発明はこの推測により限定されるものではない。

[0021] 工程 R 1 では、芳香族プレポリマー含有液を用意する。いくつかの実施形態において、工程 R 1 は、予め作製された芳香族ジアミン由来の構造及び酸二無水物由来の構造を含むアミド酸プレポリマーを含有するプレポリマー含有液を用いて、芳香族プレポリマー含有液を用意すること（工程 R 1 - s）であってよい。又は、いくつかの実施形態において、工程 R 1 は、芳香族ジ

アミンと、酸二無水物と、溶剤とを用いて芳香族プレポリマーを含有する芳香族プレポリマー含有液を得ること（工程 R 1 - i）であってよい。

[0022] 工程 R 2 では、芳香族プレポリマー含有液と、脂肪族又は脂環式ジアミンと、酸二無水物とを用いてポリアミド酸含有液を得る。芳香族ジアミンを更に用いてもよい。例えば、工程 R 2 は、芳香族プレポリマー含有液に、脂肪族又は脂環式ジアミンと、酸二無水物とを加えてポリアミド酸を含有するポリアミド酸含有液を得ること（工程 R 2 - a）であってよい。芳香族プレポリマー含有液に、脂肪族又は脂環式ジアミンと、酸二無水物と、更に芳香族ジアミンとを加えてもよい。芳香族プレポリマー含有液に、脂肪族又は脂環式ジアミン又は酸二無水物の一方のみを加える方法では、反応系内に存在する水分の影響を受けやすいか、又は、難溶の塩が生成しやすいために、重合反応が進行しにくい。

[0023] 製造方法 R の実施形態として、例えば、工程 R 1 - s 及び工程 R 2 - a を含む製造方法 R s と、工程 R 1 - i 及び工程 R 2 - a を含む製造方法 R i が挙げられる。製造方法 R i において、好ましくは、工程 R 1 - i に連続して工程 R 2 - a を行う。

[0024] 工程 R 1 - s では、例えば、予め作製された芳香族ジアミン由来の構造及び酸二無水物由来の構造を含むアミド酸プレポリマーを含有するプレポリマー含有液を、そのまま工程 R 2 で使用するための芳香族プレポリマー含有液とすることができる。又は、工程 R 1 - s では、例えば、予め作製されたプレポリマー含有液を、必要に応じて希釈若しくは濃縮して濃度を調整して工程 R 2 で使用するための芳香族プレポリマー含有液とすることができる。工程 R 1 - s で使用される予め作製されたプレポリマー含有液は、例えば、別途作製したプレポリマー含有液、又は、市販のプレポリマー含有液であってよい。プレポリマー含有液は、公知のポリアミド酸溶液の製造方法、本開示によるポリアミド酸含有液の製造方法等により作製できる。

[0025] 工程 R 1 - i として、例えば、次の方法が挙げられる。まず、芳香族ジアミンを溶剤に溶解し、芳香族ジアミン溶液を調製する。次いで、芳香族ジア

ミン溶液に、酸二無水物を加え、攪拌する。攪拌時間は、例えば、5分間～5時間、10分間～3時間、又は30分～2時間である。攪拌温度は、例えば、10～50℃、15～40℃、又は20～35℃である。

[0026] 酸二無水物は、全ての量を1回で芳香族ジアミン溶液に加えてもよいし、又は、全ての量を2回以上に分けて芳香族ジアミン溶液に加えてもよい。回数は、例えば、10回以下、7回以下、又は4回以下である。各回の間隔は、例えば、5分以上、又は10分以上である。各回の間隔は、例えば、120分以下、60分以下、30分以下、又は15分以下である。

[0027] 芳香族ジアミンは、塩基性が低いために酸二無水物との塩が形成されにくい。そのため、工程R1-iでは、芳香族プレポリマーを高い濃度で含有する芳香族プレポリマー含有液を容易に調製することができる。

[0028] 工程R2-aとして、例えば、次の方法が挙げられる。まず、脂肪族又は脂環式ジアミンを溶剤に溶解し、脂肪族又は脂環式ジアミン溶液を調製する。次いで、工程R1で用意した芳香族プレポリマー含有液に、脂肪族又は脂環式ジアミン溶液と、酸二無水物とを加え、攪拌する。攪拌時間は、例えば、10分以上、1時間以上、又は3時間以上である。攪拌時間は、例えば、72時間以下、48時間以下、24時間以下、12時間以下、又は5時間以下である。攪拌温度は、例えば、10～50℃、15～40℃、又は20～35℃である。攪拌に攪拌子を使用する場合、回転数は、例えば、50～2,000 min⁻¹、200～1,000 min⁻¹、又は300～800 min⁻¹である。

[0029] 芳香族プレポリマーと、加える脂肪族又は脂環式ジアミン及び酸二無水物の量、添加方法等にもよるが、通常は、添加により塩が析出する。攪拌時間は、塩の溶解に要する時間以上であることが好ましい。一方で、製造効率の観点から、攪拌時間は短いことが好ましい。製造方法Rによれば、塩を短時間で溶解できるために、ポリアミド酸含有液を効率よく製造できる。塩は、攪拌温度が高いほど短時間で溶解させることができる。したがって、加熱しながら攪拌を行ってもよい。一方で、容易に製造できるという観点から、加

熱なしで攪拌を行うことが好ましい。製造方法 R によれば、加熱せずに塩を短時間で溶解できるために、ポリアミド酸を効率よく製造できる。塩は、酢酸等の塩を溶解できる添加剤を用いると短時間で溶解させることができる。したがって、塩を溶解できる添加剤の存在下で攪拌を行ってもよい。一方で、容易に製造できるという観点から、添加剤を使用せずに攪拌を行うことが好ましい。製造方法 R によれば、添加剤を使用せずに塩を短時間で溶解するために、ポリアミド酸を効率よく製造できる。

[0030] 脂肪族又は脂環式ジアミン溶液と酸二無水物とは、芳香族プレポリマー含有液に同時に加えてよいし、又は、別々に加えてもよい。脂肪族又は脂環式ジアミン溶液、酸二無水物、又は、脂肪族又は脂環式ジアミン溶液と酸二無水物の両方は、全ての量を 1 回で芳香族プレポリマー含有液に加えてもよいし、又は、全ての量を 2 回以上に分けて芳香族プレポリマー含有液に加えてもよい。2 回以上に分ける場合の回数は、例えば、10 回以下、7 回以下、又は 4 回以下である。各回の間隔は、例えば、5 分以上、又は 10 分以上である。各回の間隔は、例えば、120 分以下、60 分以下、30 分以下、又は 15 分以下である。又は、2 回以上に分ける場合の回数に特に制限はなく、溶液を所定の時間をかけて滴下又は固体を少量ずつ加えてもよい。所定の時間は、例えば、10～60 分である。脂肪族又は脂環式ジアミン溶液と酸二無水物の両方を 2 回以上に分けて芳香族プレポリマー含有液に加える場合、分ける回数は互いに同一であっても、又は、異なってもよい。

[0031] 芳香族プレポリマー含有液に、脂肪族又は脂環式ジアミンと芳香族ジアミンとを加えてもよい。この場合、脂肪族又は脂環式ジアミンと芳香族ジアミンとは芳香族プレポリマー含有液に同時に加えてよいし、又は、別々に加えてもよい。芳香族ジアミンは、全ての量を 1 回で芳香族プレポリマー含有液に加えてもよいし、又は、全ての量を 2 回以上に分けて芳香族プレポリマー含有液に加えてもよい。

[0032] 工程 R1-i と工程 R2-a とを連続して行う場合は、工程 R1-i における攪拌を続けている状態で、又は、攪拌を停止してから例えば 60 分以内

に、脂肪族又は脂環式ジアミン溶液及び酸二無水物の少なくとも一方の添加を開始することが好ましい。工程 R 1 - i と工程 R 2 - a とを連続して行う場合は、工程 R 1 - i において芳香族プレポリマー含有液を得た容器内に、脂肪族又は脂環式ジアミン溶液と、酸二無水物とを加えて攪拌すればよい。

[0033] 芳香族プレポリマーは、芳香族ジアミン由来の構造及び酸二無水物由来の構造以外にも任意の構造を含んでよい。例えば、芳香族プレポリマーは、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造等の任意のジアミン由来の構造を含むことができる。芳香族ジアミン由来の構造の含有率は、全てのジアミン由来の構造の質量を基準として、例えば、50質量%超、70質量%以上、90質量%以上、又は100質量%である。

[0034] 芳香族プレポリマーの質量平均分子量は、500～80,000が好ましく、1,000～50,000がより好ましく、5,000～30,000が更に好ましい。質量平均分子量は、20,000以下、又は、10,000以下であってもよい。質量平均分子量が500以上である場合、芳香族プレポリマーと脂肪族又は脂環式ジアミンとにより形成される塩が、結晶性が低く溶解しやすくなる傾向がある。質量平均分子量が80,000以下である場合、粘度が高くなり過ぎることを防止でき、酸二無水物及び脂肪族又は脂環式ジアミンとの混和性が良好となり、塩の溶解速度を大きくしやすくなる傾向がある。本開示において、質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算することにより求めることができる。質量平均分子量は、具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。

[0035] 芳香族プレポリマー含有液中の芳香族プレポリマーの含有率は、粘度が高くなり過ぎることを防止する観点から、芳香族プレポリマー含有液の質量を基準として、例えば、30.0質量%以下、20.0質量%以下、12.0質量%以下、又は8.0質量%以下である。芳香族プレポリマーの含有率は、塩を短時間で溶解する観点から、芳香族プレポリマー含有液の質量を基準として、例えば、3.0質量%以上、5.0質量%以上、又は10.0質量

%以上である。

[0036] 製造方法Rに使用する芳香族プレポリマーの質量の比率は、塩を短時間で溶解する観点から、得られるポリアミド酸の質量に対して、例えば、10.0質量%以上、15.0質量%以上、20.0質量%以上、30.0質量%以上、又は40.0質量%以上である。芳香族プレポリマーの質量の比率は、脂肪族又は脂環式ジアミン及び酸二無水物の使用量を考慮し、ポリアミド酸の質量に対して、例えば、70.0質量%以下、60質量%以下、50質量%以下、40質量%以下、又は30質量%以下である。

[0037] 特にポリアミド酸の含有率が大きいポリアミド酸含有液を得る場合、芳香族プレポリマー含有液中の芳香族プレポリマーの含有率は、芳香族プレポリマー含有液の質量を基準として、例えば、15.0質量%以上、18.0質量%以上、又は20.0質量%以上である。芳香族プレポリマーの含有率は、芳香族プレポリマー含有液の質量を基準として、例えば、30.0質量%以下、又は25.0質量%以下である。

[0038] 特にポリアミド酸の含有率が大きいポリアミド酸含有液を得る場合、製造方法Rに使用する芳香族プレポリマーの質量の比率は、得られるポリアミド酸の質量に対して、例えば、50.0質量%以上、65.0質量%以上、又は65.0質量%以上である。芳香族プレポリマーの質量の比率は、脂肪族又は脂環式ジアミン及び酸二無水物の使用量を考慮し、ポリアミド酸の質量に対して、例えば、90.0質量%以下、80質量%以下、又は75.0質量%以下である。

[0039] 製造方法Rにより得られるポリアミド酸含有液は、通常、ポリアミド酸と溶剤とを含有する。ポリアミド酸の含有率は特に限定されず、ポリアミド酸含有液の用途に応じて適切な含有率にできる。製造方法Rによれば、ポリアミド酸を高い含有率で含有するポリアミド酸含有液を製造できる。ポリアミド酸の含有率は、ポリアミド酸と溶剤の合計の質量を基準として、例えば、10.0質量%以上、15.0質量%以上、20.0質量%以上、又は25.0質量%以上であってよい。ポリアミド酸の含有率は、ポリアミド酸と溶

剤の合計の質量を基準として、例えば、50.0質量%以下、40.0質量%以下、又は30.0質量%以下であってよい。

[0040] 製造方法Rにより得られるポリアミド酸は、芳香族ジアミン由来の構造、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造、及び酸二無水物由来の構造を少なくとも含む。ポリアミド酸は、任意の構造を更に含んでもよい。製造方法Rでは、目的とするポリアミド酸に含まれる構造に応じてジアミン、酸二無水物等のモノマーを選択して使用すればよい。ポリアミド酸含有液及びそれに含まれるポリアミド酸、並びに、製造方法Rに使用できるジアミン等のアミン、酸二無水物等の酸、及び溶剤などの好ましい実施形態（例えば、種類、含有率等）については後述する。

[0041] [製造方法L]

製造方法Lは、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造及び酸二無水物由来の構造を含むアミド酸プレポリマーを含有するプレポリマー含有液と、ジアミンと、酸二無水物とを用いてポリアミド酸を含有するポリアミド酸含有液を得ること（本開示において、「工程L2」という場合がある。）を含む。製造方法Lは、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造及び酸二無水物由来の構造を含むアミド酸プレポリマーを含有するプレポリマー含有液を用意すること（本開示において、「工程L1」という場合がある。）を更に含むことができる。本開示においては、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造及び酸二無水物由来の構造を含むアミド酸プレポリマーを「脂肪族又は脂環式プレポリマー」という場合があり、脂肪族又は脂環式プレポリマーを含有するプレポリマー含有液を、「脂肪族又は脂環式プレポリマー含有液」という場合がある。製造方法Lは、工程L1と工程L2以外の任意の工程を含むことができる。

[0042] 製造方法Lによれば、脂肪族又は脂環式ジアミンを使用しない場合、脂肪族又は脂環式ジアミンの塩が形成されないために、重合を進行させることができる。又は、製造方法Lによれば、脂肪族又は脂環式ジアミンを使用する場合であっても、重合を進行させることができる。その理由の一つは、次の

ように推測される。製造方法Lでは、ジアミンが脂肪族又は脂環式ジアミンを含む場合、脂肪族又は脂環式プレポリマーと、脂肪族又は脂環式ジアミンと、酸二無水物と反応させてポリアミド酸を得る。脂肪族又は脂環式ジアミンは、脂肪族又は脂環式プレポリマー及び酸二無水物とそれぞれ塩を形成する。得ようとするポリアミド酸の組成が同じである場合、製造方法Lでは、脂肪族又は脂環式ジアミンと脂肪族又は脂環式プレポリマーとの塩が形成されるために、脂肪族又は脂環式ジアミンと酸二無水物とを用いてポリアミド酸を得る場合に比べ、脂肪族又は脂環式ジアミンと酸二無水物との塩の量が少なくなる。脂肪族又は脂環式プレポリマーの塩は、構造による影響のため酸二無水物の塩よりも溶解しやすい。製造方法Lでは、溶解しやすい脂肪族又は脂環式プレポリマーの塩が形成され、溶解しにくい酸二無水物の塩の形成が抑えられる。つまり、製造方法Lは、ジアミンが脂肪族又は脂環式ジアミンを含む場合、難溶の塩を減らし、易溶の塩を含ませることで塩全体の溶解を促進させる方法であり、これによって重合反応を進行させることができる。但し、本発明はこの推測により限定されるものではない。

[0043] 工程L1では、脂肪族又は脂環式プレポリマー含有液を用意する。いくつかの実施形態において、工程L1は、予め作製された脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造及び酸二無水物由来の構造を含むアミド酸プレポリマーを含有するプレポリマー含有液を用いて、脂肪族又は脂環式プレポリマー含有液を用意すること（工程L1-s）であってよい。又は、いくつかの実施形態において、工程L1は、脂肪族又は脂環式ジアミンと、酸二無水物と、溶剤とを用いて脂肪族又は脂環式プレポリマーを含有する脂肪族又は脂環式プレポリマー含有液を得ること（工程L1-i）であってよい。

[0044] 工程L2では、脂肪族又は脂環式プレポリマー含有液と、ジアミンと、酸二無水物とを用いてポリアミド酸含有液を得る。ジアミンは、脂肪族又は脂環式ジアミン及び芳香族ジアミンの一方又は両方を含むことができる。例えば、工程L2は、脂肪族又は脂環式プレポリマー含有液に、ジアミンと、酸二無水物とを加えてポリアミド酸を含有するポリアミド酸含有液を得ること

(工程L 2 - a)であってよい。脂肪族又は脂環式プレポリマー含有液に、ジアミン又は酸二無水物の一方のみを加える方法では、反応系内に存在する水分の影響を受けやすいか、又は、難溶の塩が生成しやすいために、重合反応が進行しにくい。

[0045] 製造方法Lの実施形態として、例えば、工程L 1 - s及び工程L 2 - aを含む製造方法L sと、工程L 1 - i及び工程L 2 - aを含む製造方法L iが挙げられる。製造方法L iにおいて、好ましくは、工程L 1 - iに連続して工程L 2 - aを行う。

[0046] 製造方法Rにおける工程R 1 - s、工程R 1 - i、及び工程R 2 - aに関する説明を、必要な変更を加えて、製造方法Lにおける工程L 1 - s、工程L 1 - i、及び工程L 2 - aに適用することができる。例えば、工程L 1 - s、工程L 1 - i、及び工程L 2 - aにおける方法、時間、温度等として、工程R 1 - s、工程R 1 - i、及び工程R 2 - aにおいて挙げた例を用いることができる。

[0047] 但し、工程L 1 - iでは、脂肪族又は脂環式ジアミンが酸二無水物と塩を形成しやすいことから、塩の析出を防止できるように、脂肪族又は脂環式ジアミン、酸二無水物、及び溶剤の使用量を調整し、得られる脂肪族又は脂環式プレポリマー含有液の濃度を低く抑えてもよい。脂肪族又は脂環式プレポリマーの含有率は、脂肪族又は脂環式プレポリマー含有液の質量を基準として、15.0質量%以下であることが特に好ましい。

[0048] 工程L 2 - aにおいて、脂肪族又は脂環式プレポリマー含有液に、ジアミンとして脂環式又は脂肪族ジアミンと芳香族ジアミンとを加える場合は、脂肪族又は脂環式プレポリマー含有液に、脂環式又は脂肪族ジアミン溶液と、固体の芳香族ジアミンとを加えるか、又は、脂環式又は脂肪族ジアミンと芳香族ジアミンとを含有する溶液を加えることが好ましい。

[0049] 脂肪族又は脂環式プレポリマーは、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造及び酸二無水物由来の構造以外にも任意の構造を含んでよい。例えば、脂肪族又は脂環式プレポリマーは、芳香族ジアミン由来の構造等の任意のジアミ

ン由来の構造を含むことができる。脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造の含有率は、全てのジアミン由来の構造の質量を基準として、例えば、50質量%以上、70質量%以上、90質量%以上、又は100質量%である。

[0050] 脂肪族又は脂環式プレポリマーの質量平均分子量は、500～80,000が好ましく、1,000～50,000がより好ましく、5,000～30,000がさらに好ましい。質量平均分子量は、10,000以上、20,000以上、又は30,000以上であってもよい。質量平均分子量が500以上である場合、脂肪族又は脂環式プレポリマーと脂肪族又は脂環式ジアミンとにより形成される塩が、結晶性が低く溶解しやすくなる傾向がある。質量平均分子量が80,000以下である場合、粘度が高くなり過ぎることを防止でき、酸二無水物及びジアミンとの混和性が良好となり、塩の溶解速度を大きくしやすくなる傾向がある。

[0051] 脂肪族又は脂環式プレポリマー含有液中の脂肪族又は脂環式プレポリマーの含有率は、塩を短時間で溶解する観点から、脂肪族又は脂環式プレポリマー含有液の質量を基準として、例えば、15.0質量%以下、13.0質量%以下、10.0質量%以下、又は8.0質量%以下である。脂肪族又は脂環式プレポリマーの含有率は、塩を短時間で溶解する観点から、脂肪族又は脂環式プレポリマー含有液の質量を基準として、例えば、3.0質量%以上、5.0質量%以上、又は10.0質量%以上である。

[0052] 製造方法Lに使用する脂肪族又は脂環式プレポリマーの質量の比率は、塩を短時間で溶解する観点から、得られるポリアミド酸の質量に対して、例えば、10.0質量%以上、15.0質量%以上、20.0質量%以上、30.0質量%以上、又は40.0質量%以上である。脂肪族又は脂環式プレポリマーの質量の比率は、ジアミン及び酸二無水物の使用量を考慮し、ポリアミド酸の質量に対して、例えば、70.0質量%以下、60質量%以下、50.0質量%以下、40.0質量%以下、又は30.0質量%以下である。

[0053] 製造方法Lにより得られるポリアミド酸含有液は、通常、ポリアミド酸と溶剤とを含有する。ポリアミド酸の含有率は特に限定されず、ポリアミド酸

含有液の用途に応じて適切な含有率にできる。製造方法Lによれば、ポリアミド酸を高い濃度で含有するポリアミド酸含有液を製造できる。ポリアミド酸の含有率は、ポリアミド酸含有液の質量を基準として、例えば、10.0質量%以上、15.0質量%以上、20.0質量%以上、又は25.0質量%以上であってよい。ポリアミド酸の含有率は、ポリアミド酸含有液の質量を基準として、例えば、50.0質量%以下、40.0質量%以下、又は30.0質量%以下であってよい。

[0054] 製造方法Lにより得られるポリアミド酸は、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造及び酸二無水物由来の構造を少なくとも含む。ポリアミド酸は、任意の構造を更に含んでもよい。例えば、ポリアミド酸は、芳香族ジアミン由来の構造等の任意のジアミン由来の構造を含むことができる。製造方法Lでは、目的とするポリアミド酸に含まれる構造に応じてジアミン、酸二無水物等のモノマーを選択して使用すればよい。ポリアミド酸含有液及びそれに含まれるポリアミド酸、並びに、製造方法Lに使用できるジアミン等のアミン、酸二無水物等の酸、及び溶剤などの好ましい実施形態（例えば、種類、含有率等）については後述する。

[0055] <ポリアミド酸含有液>

ポリアミド酸含有液は、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造及び酸二無水物由来の構造を含むポリアミド酸と溶剤とを含有する。ポリアミド酸は、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造以外のアミン由来の構造、酸二無水物由来の構造以外のカルボン酸無水物由来の構造等の任意の構造を含んでよい。ポリアミド酸は、芳香族ジアミン由来の構造等のジアミン由来の構造を更に含むことができる。酸二無水物由来の構造は、ピロメリット酸二無水物由来の構造を含むことが好ましい。

[0056] ポリアミド酸含有液に含まれるポリアミド酸の含有率は、大きいことが好ましい。ポリアミド酸の含有率が大きいと、ポリアミド酸含有液を用いて成形体として例えばフィルムを製造する時に、揮発する溶剂量が低減され面内膜厚がより均一なフィルムが得られやすい。ポリアミド酸の含有率が大きい

と、ポリアミド酸含有液の粘度を高めることができ、用途に応じて膜厚が大きいフィルムを製造することができる。

[0057] いくつかの実施形態において、ポリアミド酸含有液中のアミン及びカルボン酸無水物に由来する成分の含有率は、ポリアミド酸含有液の質量を基準として、例えば20.0質量%以上である。いくつかの実施形態において、ポリアミド酸含有液の質量に対する、ポリアミド酸含有液を加熱して得られるアミン及びカルボン酸無水物に由来する成分の質量の比率は、例えば18.0質量%以上である。この含有率及びこの比率の一方又は両方が大きい場合、高粘度のポリアミド酸含有液が得られる傾向がある。

[0058] アミン及びカルボン酸無水物に由来する成分（以下、「モノマー由来成分」という場合がある。）の例としては、ポリアミド酸、脂肪族又は脂環式ジアミンとカルボン酸との塩、脂肪族又は脂環式ジアミンとアミド酸プレポリマーの塩、ポリイミド等が挙げられる。モノマー由来成分は、これらから選択される少なくとも1種を含む。

[0059] いくつかの実施形態において、ポリアミド酸含有液中のポリアミド酸の含有率は、ポリアミド酸と溶剤の合計の質量を基準として、例えば20.0質量%以上である。いくつかの実施形態において、ポリアミド酸含有液の質量に対する、ポリアミド酸含有液のろ液を加熱して得られるポリイミドの質量の比率は、例えば18.0質量%以上である。この含有率及びこの比率の一方又は両方が大きい場合、良好な成膜性が得られる傾向がある。

[0060] ポリアミド酸含有液の製造方法によっては、製造過程でモノマーに由来する塩等の析出物が生じることがある。析出物が溶解しない場合は、ポリアミド酸含有液中に固形物として残ることになる。ポリアミド酸含有液は、固形物を含まないか、又は、固形物を含む場合は含有率が小さいことが好ましい。ポリアミド酸含有液が固形物を含まないか又は含有率が小さいと、ポリアミド酸含有液を用いて成形体として例えばフィルムを製造する時に、表面の平坦性に優れた均一なフィルムが得られやすい。

[0061] いくつかの実施形態において、ポリアミド酸含有液の濁度は、例えば2.

5 NTU (Nephelometric Turbidity Unit) 以下である。濁度が小さい場合、良好な成膜性が得られる傾向がある。ポリアミド酸含有液中の固形物の含有率が大きいと、通常、濁度は大きくなる。

[0062] 好ましい実施形態において、ポリアミド酸含有液は、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造及び酸二無水物由来の構造を含むポリアミド酸と、溶剤とを含有し、下記の(1)～(4)の少なくとも1つを満たす。例えば、ポリアミド酸含有液は、下記の(1)及び(2)の一方又は両方を満たすか、又は、下記の(3)又は(4)の一方又は両方を満たす。

(1) アミン及びカルボン酸無水物に由来する成分の含有率が20.0質量%以上であり、濁度が2.5 NTU以下である。

(2) ポリアミド酸の含有率が、ポリアミド酸と溶剤の合計の質量を基準として、20.0質量%以上である。

(3) 濁度が2.5 NTU以下であり、ポリアミド酸含有液の質量に対する、ポリアミド酸含有液を加熱して得られるアミン及びカルボン酸無水物に由来する成分の質量の比率が、18.0質量%以上である。

(4) ポリアミド酸含有液の質量に対する、ポリアミド酸含有液のろ液を加熱して得られるポリイミドの質量の比率が、18.0質量%以上である。

[0063] ポリアミド酸含有液中のモノマー由来成分の含有率は、ポリアミド酸含有液の質量を基準として、好ましくは、20.0質量%以上、20.1質量%以上、20.2質量%以上、20.5質量%以上、21.0質量%以上、23.0質量%以上、25.0質量%以上、又は25.1質量%以上であってよい。ポリアミド酸中のモノマー由来成分の含有率の上限は特に限定されない。モノマー由来成分の含有率は、ポリアミド酸含有液の質量を基準として、例えば、50.0質量%以下、40.0質量%以下、30.0質量%以下、28.0質量%以下、又は26.0質量%以下である。

[0064] ポリアミド酸含有液を加熱して得られるモノマー由来成分の比率は、ポリアミド酸含有液の質量を基準として、好ましくは、18.0質量%以上、18.3質量%以上、18.5質量%以上、19.0質量%以上、20.0質

量%以上、22.0質量%以上、22.5質量%以上、23.0質量%以上、又は23.5質量%以上であってよい。ポリアミド酸中のモノマー由来成分の比率の上限は特に限定されない。モノマー由来成分の比率は、ポリアミド酸含有液の質量を基準として、例えば、48.0質量%以下、38.0質量%以下、28.0質量%以下、26.0質量%以下、又は24.0質量%以下である。

[0065] モノマー由来成分の含有率及び比率は、ポリアミド酸含有液の作製に使用するジアミン、酸二無水物、及び溶剤等の量を変化させることにより調節することができる。アミン及びカルボン酸無水物に由来する成分の含有率及び比率は、実施例に記載の方法により測定することができる。なお、水分量を補正するための計算式は、適宜、モノマーの種類及び平均分子量を変更して使用すればよい。

[0066] ポリアミド酸の含有率は、ポリアミド酸含有液の質量を基準として、好ましくは、20.0質量%以上、20.1質量%以上、20.2質量%以上、20.5質量%以上、21.0質量%以上、23.0質量%以上、25.0質量%以上、又は25.1質量%以上であってよい。ポリアミド酸の含有率の上限は特に限定されない。ポリアミド酸の含有率は、ポリアミド酸含有液の質量を基準として、例えば、50.0質量%以下、40.0質量%以下、30.0質量%以下、28.0質量%以下、又は26.0質量%以下である。

[0067] ポリアミド酸含有液のろ液を加熱して得られるポリイミドの比率は、ポリアミド酸含有液の質量を基準として、好ましくは、18.0質量%以上、18.3質量%以上、18.5質量%以上、19.0質量%以上、20.0質量%以上、22.0質量%以上、22.5質量%以上、23.0質量%以上、又は23.5質量%以上であってよい。ポリイミドの比率の上限は特に限定されない。ポリイミドの比率は、ポリアミド酸含有液の質量を基準として、例えば、48.0質量%以下、38.0質量%以下、28.0質量%以下、26.0質量%以下、又は24.0質量%以下である。

[0068] ポリアミド酸の含有率又はポリイミドの比率が大きいポリアミド酸含有液は、例えば、上述の実施形態の製造方法により容易に製造することができる。ポリアミド酸の含有率及びポリイミドの比率は、ポリアミド酸含有液をろ過することによりモノマーに由来する塩等の固形物が除去して得られるろ液を使用して測定することができる。ろ過には、ステンレス製の150メッシュのフィルタを使用できる。ポリアミド酸の含有率及びポリイミドの比率は、具体的には、実施例に記載の方法により測定することができる。なお、水分量を補正するための計算式は、適宜、モノマーの種類及び平均分子量を変更して使用すればよい。

[0069] ポリアミド酸の含有率及びポリイミドの比率は、それぞれ、ポリアミド酸含有液を実際に使用する時の温度における含有率又は比率であってよい。あるいは、これらの含有率及び比率を求めるときのポリアミド酸含有液の温度と、ポリアミド酸含有液を実際に使用する時の温度は異なってもよい。これらの含有率及び比率は、例えば、ポリアミド酸含有液の温度が20～35℃のいずれかであるときの含有率又は比率であってよく、好ましくはポリアミド酸含有液の温度が25℃であるときの含有率又は比率である。この場合、ポリアミド酸含有液の温度を20～35℃のいずれか（好ましくは25℃）としてろ過を行い、得られたろ液を用いて含有率又は比率を測定すればよい。

[0070] ポリアミド酸含有液の濁度は、好ましくは、2.5 NTU以下、2.0 NTU以下、1.5 NTU以下、1.0 NTU以下、若しくは0.5 NTU以下、又は0 NTUである。本開示において、濁度は、透過散乱光方式により測定されるホルマジン標準液に基づく濁度である。濁度は、具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。通常は、濁度が小さいほど塩等の固形物の含有率が低くなる。濁度は、ポリアミド酸含有液を実際に使用する時の温度における濁度であってよい。あるいは、濁度を求めるときのポリアミド酸含有液の温度と、ポリアミド酸含有液を実際に使用する時の温度は異なってもよい。濁度は、例えば、ポリアミド酸含有液の温度が2

0～35℃のいずれかであるときの濁度であってよく、好ましくはポリアミド酸含有液の温度が25℃であるときの濁度である。

[0071] ポリアミド酸含有液の粘度 (η_{inh}) は、好ましくは0.3 dL/g以上、より好ましくは0.5 dL/g以上、更に好ましくは0.6 dL/g以上である。ポリアミド酸含有液の粘度は、例えば、1.5 dL/g以下、1.3 dL/g以下、又は1.0 dL/g以下である。ポリアミド酸含有液の粘度は、オストワルド粘度計を用い、30℃にて測定される粘度である。粘度は、具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。

[0072] ポリアミド酸の質量平均分子量は、好ましくは5,000～130,000、より好ましくは10,000～120,000、更に好ましくは15,000～110,000、特に好ましくは15,000超100,000以下である。質量平均分子量が前記範囲であると、良好な成膜性が得られる傾向がある。

[0073] ポリアミド酸において、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造の含有率は、ポリアミド酸に含まれる全てのジアミン由来の構造の質量を基準として、好ましくは20質量%以上であり、例えば、30質量%以上、50質量%以上、70質量%以上、若しくは80質量%以上、又は100質量%である。20質量%以上である場合、優れた誘電特性が得られる傾向がある。脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造の含有率は、ポリアミド酸に含まれる全てのジアミン由来の構造の質量を基準として、例えば、80質量%以下、60質量%以下、50質量%以下、又は40質量%以下であってよい。

[0074] ポリアミド酸において、芳香族ジアミン由来の構造の含有率は、ポリアミド酸に含まれる全てのジアミン由来の構造の質量を基準として、好ましくは80質量%以下であり、例えば、70質量%以下、50質量%以下、30質量%以下、若しくは20質量%以下、又は0質量%である。ポリアミド酸が芳香族ジアミン由来の構造を含む場合、芳香族ジアミン由来の構造の含有率は、機械的強度の観点から、ポリアミド酸に含まれる全てのジアミン由来の構造の質量を基準として、20質量%以上、40質量%以上、50質量%以

上、又は60質量%以上であってよい。

[0075] ポリアミド酸において、ピロメリット酸二無水物由来の構造の含有率は、ポリアミド酸に含まれる全ての酸二無水物由来の構造の質量を基準として、好ましくは50質量%以上であり、例えば、70質量%以上、若しくは85質量%以上、又は100質量%である。

[0076] ポリアミド酸において、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造の含有率が、ポリアミド酸に含まれる全てのジアミン由来の構造の質量を基準として、20質量%以上であり、酸二無水物由来の構造の含有率が、ポリアミド酸に含まれる全てのテトラカルボン酸二無水物由来の構造の質量を基準として、50質量%以上であることが好ましい。ジアミン由来の構造と酸二無水物由来の構造とのモル比は、例えば1.00:0.90~1.00:1.10であり、好ましくは1.00:0.95~1.00:1.05である。

[0077] ポリアミド酸が含むことができるジアミン由来の構造と酸二無水物由来の構造の例については後述する。脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造は、脂環式ジアミン由来の構造を含むことが好ましく、ダイマージアミン由来の構造を含むことがより好ましい。ポリアミド酸がダイマージアミン由来の構造を含む場合、ポリイミドの誘電率と誘電正接とを低下させることができる。誘電率と誘電正接とが低いポリイミドは、伝送損失を抑えることができるために、FPC等の基板、高周波用アンテナ等の用途に好適である。

[0078] ポリアミド酸含有液は、溶剤を含有する。ポリアミド酸含有液は、ポリアミド酸と溶剤以外に任意の成分を含有することができる。ポリアミド酸含有液が含むことができる溶剤の例については、後述する。溶剤は、極性有機溶剤であってよく、アミド結合を含むアミド系溶剤を含むことが好ましい。

[0079] ポリアミド酸含有液を製造する方法は特に限定されないが、上述の実施形態の製造方法を好ましく使用できる。

[0080] <ジアミン>

上述の実施形態のポリアミド酸含有液の製造方法に使用できるジアミン、及び、上述の実施形態のポリアミド酸含有液が含有するポリアミド酸に含ま

れる「ジアミン由来の構造単位」におけるジアミンは、芳香族ジアミン、脂肪族又は脂環式ジアミン、又はこれらの両方を含んでよい。

[0081] 本開示において、芳香族ジアミンは、少なくとも1つの芳香環と、少なくとも1つの芳香環に結合する2つのアミノ基とを有するジアミンであってよい。芳香族ジアミンが2つ以上の芳香環を有する場合、2つ以上の芳香環は、互いに同一であっても、又は、互いに異なってもよい。芳香族ジアミンが2つ以上の芳香環を有する場合、2つのアミノ基は、1つの芳香環に結合していても、又は、2つのアミノ基がそれぞれ異なる芳香環に結合していてもよい。芳香族ジアミンは、脂肪族炭化水素基及び脂環式炭化水素基から選択される少なくとも1つの基を更に有してもよい。

[0082] 本開示において、脂肪族又は脂環式ジアミンは、脂肪族炭化水素基及び脂環式炭化水素基から選択される少なくとも1つの基と、2つのアミノ基とを有し、芳香族ジアミンに該当しないジアミンであってよい。脂肪族又は脂環式ジアミンは、少なくとも1つの芳香環を更に有してもよい。2つのアミノ基のうちの少なくとも1つは、脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素基に結合している。2つのアミノ基の両方が脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素基に結合していても、又は、2つのアミノ基のうちの1つのみが脂肪族又は脂環式ジアミンに結合していてもよい。脂肪族又は脂環式ジアミンが脂肪族炭化水素基及び脂環式炭化水素基から選択される基を2つ以上有する場合、2つ以上の基は、互いに同一であっても、又は、互いに異なってもよい。脂肪族又は脂環式ジアミンが脂肪族炭化水素基及び脂環式炭化水素基から選択される基を2つ以上有する場合、2つのアミノ基は、1つの脂肪族炭化水素基及び脂環式炭化水素基から選択される基に結合していても、又は、2つのアミノ基がそれぞれ異なる脂肪族炭化水素基及び脂環式炭化水素基から選択される基に結合していてもよい。脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素基に結合しているアミノ基は、芳香環に結合しているアミノ基と比べて塩基性が強いためにカルボン酸との塩を形成しやすい。

[0083] 芳香族ジアミンの例として、1, 4-フェニレンジアミン、1, 2-フェ

ニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、4, 4'- (ビフェニル-2, 5-ジイルビスオキシ) ビスアニリン、4, 4'- ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'- ジアミノジフェニルエーテル、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、2, 2-ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパン、ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェニル) スルホン、ビス (4- (3-アミノフェノキシ) フェニル) スルホン、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ネオペンタン、4, 4'- ジアミノ-3, 3'- ジメチルビフェニル、4, 4'- ジアミノ-2, 2'- ジメチルビフェニル、4, 4'- ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4'- ジアミノ-3, 3'- ジヒドロキシビフェニル、ビス (4-アミノ-3-カルボキシフェニル) メタン、4, 4'- ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'- ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'- ジアミノジフェニルスルフィド、N- (4-アミノフェノキシ) -4-アミノベンズアミン、2, 2'- ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'- ジアミノビフェニル、ビス (3-アミノフェニル) スルホン、4, 4'- ジアミノ-2- (トリフルオロメチル) ジフェニルエーテル、5-トリフルオロメチル-1, 3-ベンゼンジアミン、2, 2-ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェニル) ヘキサフルオロプロパン、4, 4'- ジアミノ-2, 2'- ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル、2, 2-ビス [4- {4-アミノ-2- (トリフルオロメチル) フェノキシ} フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2-トリフルオロメチル-p-フェニレンジアミン、2, 2-ビス (3-アミノ-4-メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、4, 4'- (9-フルオレニリデン) ジアニリン、2, 7-ジアミノフルオレン、1, 5-ジアミノナフタレン、及び3, 7-ジアミノ-2, 8-ジメチルジベンゾチオフェン5, 5-ジオキシド等の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を有するジアミンが挙げられる。

[0084] 脂肪族又は脂環式ジアミンの例として、

1, 2-エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミ

ノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、1, 14-ジアミノテトラデカン、1, 16-ジアミノヘキサデカン等の飽和脂肪族炭化水素基を有するジアミン；

1, 9-ジアミノノネン、1, 10-ジアミノデセン、1, 11-ジアミノウンデセン、1, 12-ジアミノドデセン、1, 14-ジアミノテトラデセン、1, 16-ジアミノヘキサデセン等の不飽和脂肪族炭化水素基を有するジアミン；

1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ノルボルナンジアミン、イソホロンジアミン、ビス（アミノメチル）ノルボルナン、1, 3-ジアミノアダマンタン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3, 5-ジエチル-3', 5'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルエーテル、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルエーテル、3, 5-ジエチル-3', 5'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルエーテル、2, 2-ビス（4-アミノシクロヘキシル）プロパン、2, 2-ビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）プロパン、2, 2-ビス（3-エチル-4-アミノシクロヘキシル）プロパン、2, 2-ビス（3, 5-ジメチル-4-アミノシクロヘキシル）プロパン、2, 2-ビ

ス（３，５－ジエチル－４－アミノシクロヘキシル）プロパン、２，２－（３，５－ジエチル－３’，５’－ジメチル－４，４’－ジアミノジシクロヘキシル）プロパン等の飽和脂肪族炭化水素基を有するジアミン；

ビス（アミノメチル）ノルボルネン、４，４’－ジアミノジシクロヘキセニルメタン等の不飽和脂環式炭化水素基を有するジアミン；

クロトン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、サピエン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、エイコセン酸、エルカ酸、ネルボン酸等のモノ不飽和脂肪酸；リノール酸、エイコサジエン酸、ドコサジエン酸等のジ不飽和脂肪酸；リノレン酸、ピノレン酸、エレオステアリン酸、ミード酸、ジホモγーリノレン酸、エイコサトリエン酸等のトリ不飽和脂肪酸などの不飽和脂肪酸の二量体（ダイマー酸ともいう。）から誘導されるジアミン；これらのジアミンにおいて、分子内に含まれる炭素－炭素二重結合が水素化された水添ジアミンなどのダイマージアミン

などが挙げられる。

[0085] ジアミンは、誘電率を低下させる観点から、脂環式ジアミンを含むことが好ましい。特に、ジアミンは、ダイマージアミン（水添されていないダイマージアミン及び水添ダイマージアミン）から選択される少なくとも１種を含むことがより好ましい。ポリアミド酸がダイマージアミン由来の構造を含む場合、ポリイミドの誘電率と誘電正接とを低下させることができる。ジアミンは、機械的強度を維持する観点から、芳香族ジアミンを含むことが好ましい。

[0086] ポリアミド酸において、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造の含有率は、ポリアミド酸に含まれる全てのジアミン由来の構造の質量を基準として、２０質量％以上であることが好ましい。より好ましくは３０質量％以上、５０質量％以上、７０質量％以上、若しくは９０質量％以上、又は１００質量％である。脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造の含有率は、ポリアミド酸に含まれる全てのジアミン由来の構造の質量を基準として、１００質量％以下であり、例えば、９０質量％以下、又は７０質量％以下である。

[0087] <テトラカルボン酸二無水物>

上述の実施形態のポリアミド酸含有液の製造方法に使用できるテトラカルボン酸二無水物、及び、上述の実施形態のポリアミド酸含有液が含有するポリアミド酸に含まれる「テトラカルボン酸二無水物由来の構造単位」におけるテトラカルボン酸二無水物は、芳香族テトラカルボン酸二無水物、脂肪族又は脂環式テトラカルボン酸二無水物、又はこれらの両方を含んでよい。

[0088] 本開示において、芳香族テトラカルボン酸二無水物は、少なくとも1つの芳香環と、少なくとも1つの芳香環に結合する2つの酸無水物基とを有する化合物であってよい。芳香族テトラカルボン酸二無水物が2つ以上の芳香環を有する場合、2つ以上の芳香環は、互いに同一であっても、又は、互いに異なってもよい。芳香族テトラカルボン酸二無水物が2つ以上の芳香環を有する場合、2つの酸無水物基は、1つの芳香環に結合していても、又は、2つの酸無水物基がそれぞれ異なる芳香環に結合していてもよい。芳香族テトラカルボン酸二無水物は、脂肪族炭化水素基及び脂環式炭化水素基から選択される少なくとも1つの基を更に有してもよい。

[0089] 本開示において、脂肪族又は脂環式テトラカルボン酸二無水物は、脂肪族炭化水素基及び脂環式炭化水素基から選択される少なくとも1つの基と、2つの酸無水物基とを有し、芳香族テトラカルボン酸二無水物に該当しないジアミンであってよい。脂肪族又は脂環式テトラカルボン酸二無水物は、少なくとも1つの芳香環を更に有してもよい。

[0090] 芳香族テトラカルボン酸二無水物の例として、ピロメリット酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフ

エニル) エーテル二無水物、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、4, 4-(p-フェニレンジオキシ) ジフタル酸二無水物、4, 4-(m-フェニレンジオキシ) ジフタル酸二無水物、2, 2', 6, 6'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロトリメチレン)-ジフタル酸二無水物、4, 4'-(オクタフルオロテトラメチレン)-ジフタル酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンジカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンジカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンジカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物等の芳香族炭化水素基を有するテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

[0091] 脂肪族又は脂環式テトラカルボン酸二無水物の例として、

エチレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物等の飽和脂肪族炭化水素基を有するテトラカルボン酸二無水物；

1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物等の飽和脂環式炭化水素基を有するテトラカルボン酸二無水物；

1, 1-ビス (2, 3-ジカルボキシシクロヘキシル) エタン二無水物、ビス (2, 3-ジカルボキシシクロヘキシル) メタン二無水物、ビス (3,

4-ジカルボキシシクロヘキシル)メタン二無水物、3, 3', 4, 4'-ビシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシシクロヘキシル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシシクロヘキシル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシシクロヘキシル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシシクロヘキシル)エーテル二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシシクロヘキシル)エーテル二無水物、2, 2', 6, 6'-ビシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-デカヒドロナフタレンジカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-デカヒドロナフタレンジカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-デカヒドロナフタレンジカルボン酸二無水物、オクタヒドロビフェニレン-4 a, 8 b : 4 b, 8 a-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物等の脂環式炭化水素基を有するテトラカルボン酸二無水物

などが挙げられる。

[0092] ポリアミド酸において、テトラカルボン酸二無水物は、芳香族テトラカルボン酸二無水物を含むことが好ましい。特に、テトラカルボン酸二無水物は、ピロメリット酸二無水物及び3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0093] ピロメリット酸二無水物由来の構造の含有率が、前記ポリアミド酸に含まれる全てのテトラカルボン酸二無水物由来の構造の質量を基準として、50質量%以上であることが好ましい。より好ましくは60質量%以上、70質量%以上、80質量%以上、若しくは90質量%以上、又は100質量%である。ピロメリット酸二無水物由来の構造の含有率は、ポリアミド酸に含まれる全てのテトラカルボン酸二無水物由来の構造の質量を基準として、100質量%以下であり、例えば、90質量%以下、又は70質量%以下である

。

[0094] <他のモノマー>

上述の実施形態のポリアミド酸含有液の製造方法には、ジアミン以外のアミン、テトラカルボン酸二無水物以外の酸無水物等の任意のモノマーを使用できる。上述の実施形態のポリアミド酸含有液が含有するポリアミド酸は、ジアミン以外のアミン由来の構造、テトラカルボン酸二無水物以外の酸無水物由来の構造等の任意の構造を含むことができる。アミンの例として、ジアミン、モノアミン、3官能以上のアミン等が挙げられる。酸無水物の例として、テトラカルボン酸二無水物、ジカルボン酸無水物、トリカルボン酸無水物等が挙げられる。

[0095] ポリアミド酸において、ジアミン由来の構造の含有率は、ポリアミド酸に含まれる全てのアミン由来の構造の質量を基準として、例えば、90質量%以上、95質量%以上、又は100質量%である。ポリアミド酸において、テトラカルボン酸二無水物の構造の含有率は、ポリアミド酸に含まれる全ての酸無水物由来の構造の質量を基準として、例えば、90質量%以上、95質量%以上、又は100質量%である。

[0096] <溶剤>

上述の実施形態のポリアミド酸含有液の製造方法に使用できる溶剤、及び、上述の実施形態のポリアミド酸含有液が含有することができる溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N-エチル-2-ピロリドン (NEP)、 γ -ブチロラクトン (GBL)、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド (MPA)、N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルプロピレン尿素〔1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリジミン-2 (1H)-オン〕、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド (DMAc)、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等の極性有機溶剤が挙げられる。溶剤は、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N-エチル-2-ピロリドン (NEP)、 γ -ブチロラクトン (GBL)、3-メトキシ-N,

N-ジメチルプロパンアミド（MPA）、及びジメチルアセトアミド（DMAc）からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、γ-ブチロラクトン（GBL）、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド（MPA）、及びジメチルアセトアミド（DMAc）からなる群から選択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0097] <絶縁材料用、耐熱絶縁材料用、又はプリント基板用のポリアミド酸含有液>

ポリアミド酸含有液は、絶縁体用組成物、耐熱絶縁体用組成物、又はプリント基板用組成物として好ましく使用できる。これらの組成物は、用途に応じて、ポリアミド、ポリエーテルスルホン、アクリルポリマー、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、メラミン化合物、充填材、消泡剤、防腐剤、界面活性剤等の任意の成分を更に含有してよい。組成物は、例えば、ポリアミド酸含有液と、必要に応じて使用される任意の成分とを混合し、攪拌する方法により製造することができる。ポリアミド酸の含有率は、組成物の用途に適した範囲にできる。ポリアミド酸の含有率は、組成物の質量を基準として、例えば、5～30質量%、8～25質量%、又は、10～23質量%である。

[0098] <ポリイミド>

ポリアミド酸を脱水環化（「イミド化」という場合がある。）させることにより、ポリイミドが得られる。ポリイミドの製造方法は、ポリアミド酸含有液を用いてポリイミドを得ることを含む。イミド化の方法は特に限定されない。簡便であることから、ポリアミド酸含有液を加熱する方法を好ましく使用できる。加熱温度は、例えば、250～400℃である。

[0099] <成形体、絶縁体、又は耐熱絶縁体>

ポリアミド酸は、成形体、絶縁体、及び耐熱絶縁体の製造に使用できる。成形体、絶縁体、及び耐熱絶縁体の製造方法は、ポリアミド酸含有液を用いてこれらを得ることを含む。成形体、絶縁体、及び耐熱絶縁体の形状に特に

制限はなく、用途に適した形状でよい。例えば、フィルム、板、膜、層等の形状であってよい。成形体、絶縁体、及び耐熱絶縁体は、各種の電子部品及び機械部品に使用できる。

[0100] <プリント基板>

ポリアミド酸は、プリント基板の製造に使用できる。プリント基板の製造方法は、ポリアミド酸含有液を用いてプリント基板を得ることを含む。プリント基板の例として、プリント配線板とプリント回路板とが挙げられる。プリント基板の例として、フレキシブル基板とリジッド基板とが挙げられる。プリント基板の例として、片面基板、両面基板、及び多層基板が挙げられる。例えば、これらの基板の材料、保護膜、絶縁層等をポリアミド酸含有液を用いて得ることができる。

[0101] フレキシブル基板の例として、ベースフィルムを備え、ベースフィルムがポリアミド酸含有液を用いて得られる基板が挙げられる。フレキシブル基板の他の例としては、ベースフィルムと、ベースフィルム上に形成された耐熱絶縁層とを備え、少なくとも耐熱絶縁層がポリアミド酸含有液を用いて得られる基板が挙げられる。

[0102] <実施形態の例>

本発明の実施形態の好ましい例を以下に挙げる。本発明の実施形態は以下の例に限定されない。

[0103] [1] アミド酸プレポリマーを含有するプレポリマー含有液と、ジアミンと、テトラカルボン酸とを用いてポリアミド酸を含有するポリアミド酸含有液を得ることを含む、ポリアミド酸含有液の製造方法。本開示において、アミド酸プレポリマーは、ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸由来の構造を含むポリアミド酸である。

[2] 下記の工程(1)又は工程(2)のいずれか一方を含む、上記[1]に記載のポリアミド酸含有液の製造方法。

(1) 芳香族ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸二無水物由来の構造を含むアミド酸プレポリマーを含有するプレポリマー含有液と、脂肪族又

は脂環式ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物とを用いてポリアミド酸を含有するポリアミド酸含有液を得ること。

(2) 脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸二無水物由来の構造を含むアミド酸プレポリマーを含有するプレポリマー含有液と、ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物とを用いてポリアミド酸を含有するポリアミド酸含有液を得ること。

上記の工程(1)の好ましい実施形態は、下記の[3]～[10]を含む。上記の工程(2)の好ましい実施形態は、下記の[11]～[17]を含む。

得られるポリアミド酸は、好ましくは、下記の[18]～[31]のいずれかである。

[0104] [3] 芳香族ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸二無水物由来の構造を含むアミド酸プレポリマーを含有するプレポリマー含有液と、脂肪族又は脂環式ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物とを用いてポリアミド酸を含有するポリアミド酸含有液を得ることを含む、ポリアミド酸含有液の製造方法。

[4] 芳香族ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物と、溶剤とを用いて前記プレポリマー含有液を得ること、及び、

前記プレポリマー含有液に、前記脂肪族又は脂環式ジアミンと、前記テトラカルボン酸二無水物とを加えて前記ポリアミド酸含有液を得ることを含む、上記[3]に記載のポリアミド酸含有液の製造方法。

[5] 前記プレポリマー含有液に、前記脂肪族又は脂環式ジアミン及び前記テトラカルボン酸二無水物の一方又は両方を、2回以上に分けて加えることを含む、上記[3]又は[4]に記載のポリアミド酸含有液の製造方法。

[6] 前記プレポリマー含有液中の前記アミド酸プレポリマーの含有率が、30.0質量%以下である、上記[3]～[5]のいずれかに記載のポリアミド酸含有液の製造方法。

[7] 前記ポリアミド酸の質量に対する前記アミド酸プレポリマーの質量が

、10.0質量%以上である、上記〔3〕～〔6〕のいずれかに記載のポリアミド酸含有液の製造方法。

〔8〕前記プレポリマー含有液中の前記アミド酸プレポリマーの含有率が、15.0質量%以上であり、前記ポリアミド酸の質量に対する前記アミド酸プレポリマーの質量が、50.0質量%以上である、上記〔3〕～〔7〕のいずれかに記載のポリアミド酸含有液の製造方法。

〔9〕前記アミド酸プレポリマーが、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造を更に含む、上記〔3〕～〔8〕のいずれかに記載のポリアミド酸含有液の製造方法。

〔10〕上記〔3〕～〔9〕のいずれかの実施形態と、下記〔18〕～〔31〕のいずれかの実施形態とを満たす、ポリアミド酸含有液の製造方法。

[0105] 〔11〕脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸二無水物由来の構造を含むアミド酸プレポリマーを含有するプレポリマー含有液と、ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物とを用いてポリアミド酸を含有するポリアミド酸含有液を得ることを含む、ポリアミド酸含有液の製造方法。

〔12〕脂肪族又は脂環式ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物と、溶剤とを用いて前記プレポリマー含有液を得ること、及び、

前記プレポリマー含有液に、前記ジアミンと、前記テトラカルボン酸二無水物とを加えて前記ポリアミド酸含有液を得ることを含む、上記〔11〕に記載のポリアミド酸含有液の製造方法。

〔13〕前記プレポリマー含有液に、前記ジアミン及び前記テトラカルボン酸二無水物の一方又は両方を、2回以上に分けて加えることを含む、上記〔11〕又は〔12〕に記載のポリアミド酸含有液の製造方法。

〔14〕前記プレポリマー含有液中の前記アミド酸プレポリマーの含有率が、15.0質量%以下である、上記〔11〕～〔13〕のいずれかに記載のポリアミド酸含有液の製造方法。

〔15〕前記ポリアミド酸の質量に対する前記アミド酸プレポリマーの質量が、10.0質量%以上である、上記〔11〕～〔14〕のいずれかに記載

のポリアミド酸含有液の製造方法。

〔16〕前記アミド酸プレポリマーが、芳香族ジアミン由来の構造を更に含む、上記〔11〕～〔15〕のいずれかに記載のポリアミド酸含有液の製造方法。

〔17〕上記〔11〕～〔16〕のいずれかの実施形態と、下記〔18〕～〔31〕のいずれかの実施形態とを満たす、ポリアミド酸含有液の製造方法。

[0106] 〔18〕脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸二無水物由来の構造を含むポリアミド酸と、溶剤とを含有し、

下記の（１）及び（２）の一方又は両方を満たす、ポリアミド酸含有液。

（１）アミン及びカルボン酸無水物に由来する成分の含有率が20.0質量%以上であり、濁度が2.5NTU以下である。

（２）前記ポリアミド酸の含有率が、前記ポリアミド酸と前記溶剤の合計の質量を基準として、20.0質量%以上である。

〔19〕前記（１）を満たす、上記〔18〕に記載のポリアミド酸含有液。

〔20〕前記（２）を満たす、上記〔18〕又は〔19〕に記載のポリアミド酸含有液。

〔21〕脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸二無水物由来の構造を含むポリアミド酸と、溶剤とを含有し、

下記の（３）及び（４）の一方又は両方を満たす、ポリアミド酸含有液。

（３）濁度が2.5NTU以下であり、前記ポリアミド酸含有液の質量に対する、前記ポリアミド酸含有液を加熱して得られるアミン及びカルボン酸無水物に由来する成分の質量の比率が、18.0質量%以上である。

（４）前記ポリアミド酸含有液の質量に対する、前記ポリアミド酸含有液のろ液を加熱して得られるポリイミドの質量の比率が、18.0質量%以上である。

〔22〕前記（３）を満たす、上記〔21〕に記載のポリアミド酸含有液。
前記ポリアミド酸含有液は、更に上記〔18〕～〔20〕のいずれかを満た

してよい。

〔23〕前記（4）を満たす、上記〔21〕又は〔22〕に記載のポリアミド酸含有液。前記ポリアミド酸含有液は、更に上記〔18〕～〔20〕のいずれかを満たしてよい。

〔24〕前記テトラカルボン酸二無水物由来の構造が、ピロメリット酸二無水物由来の構造を含む、上記〔18〕～〔23〕のいずれかに記載のポリアミド酸含有液。

〔25〕前記ポリアミド酸が、芳香族ジアミン由来の構造を更に含む、上記〔18〕～〔24〕のいずれかに記載のポリアミド酸含有液。

〔26〕前記脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造の含有率が、前記ポリアミド酸に含まれる全てのジアミン由来の構造の質量を基準として、20質量％以上である、上記〔18〕～〔25〕のいずれかに記載のポリアミド酸含有液。

〔27〕前記ピロメリット酸二無水物由来の構造の含有率が、前記ポリアミド酸に含まれる全てのテトラカルボン酸二無水物由来の構造の質量を基準として、50質量％以上である、上記〔24〕に記載のポリアミド酸含有液。

〔28〕前記脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造の含有率が、前記ポリアミド酸に含まれる全てのジアミン由来の構造の質量を基準として、20質量％以上であり、

前記ピロメリット酸二無水物由来の構造の含有率が、前記ポリアミド酸に含まれる全てのテトラカルボン酸二無水物由来の構造の質量を基準として、50質量％以上である、上記〔24〕～〔27〕のいずれかに記載のポリアミド酸含有液。

〔29〕前記脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造が、脂環式ジアミン由来の構造を含む、上記〔18〕～〔28〕のいずれかに記載のポリアミド酸含有液。

〔30〕前記脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造が、ダイマージアミン由来の構造を含む、上記〔18〕～〔29〕のいずれかに記載のポリアミド酸

含有液。

[31] 絶縁材料用、耐熱絶縁材料用、又はプリント基板用である、上記[18]～[30]のいずれかに記載のポリアミド酸含有液。

[0107] [32] 上記[18]～[31]のいずれかに記載のポリアミド酸含有液を用いてポリイミドを得ることを含む、ポリイミドの製造方法。

[33] 上記[18]～[31]のいずれかに記載のポリアミド酸含有液を用いて成形体を得ることを含む、成形体の製造方法。

[34] 上記[18]～[31]のいずれかに記載のポリアミド酸含有液を用いてプリント基板を得ることを含む、プリント基板の製造方法。

実施例

[0108] 本発明の実施形態について実施例により具体的に説明する。本発明の実施形態は以下の実施例に限定されない。

[0109] 実施例で使用した略号は、以下を表す。

PMDA：ピロメリット酸二無水物

ODA：オキシジアニリン

PACM：パラジアミノジシクロヘキシルメタン

NBDA：ノルボルナンジアミン

DDA：ダイマージアミン（分子量534.99、「PRIAMINE 1075」、クローダジャパン株式会社）

DMAc：ジメチルアセトアミド

[0110] <ポリアミド酸含有液の調製及び評価（1）>

製造方法Rs又は製造方法Lsを用いてポリアミド酸含有液を調製し、評価した。

[0111] [実施例1]

ドラフト内で、50mLスクリー管に表1に示すアミド酸プレポリマー（0.586g）と脱水DMAc（4.696g）とを含有するアミド酸プレポリマー含有液を用意した。次いで、ODA（0.295g，1.47mmol）、PACM（0.575g，2.73mmol）、及び脱水DMA

c (4.683 g) をサンプル瓶に仕込み、攪拌し、ジアミン溶液を調製した。アミド酸プレポリマー含有液に、ジアミン溶液とPMDA (0.910 g, 0.417 mmol) の全量を加え、室温で計24時間攪拌し、ポリアミド酸含有液1を得た。

[0112] [実施例2]

ドラフト内で、50 mL スクリュー管内に表1に示すアミド酸プレポリマー (0.588 g) と脱水DMAc (4.694 g) とを含有するアミド酸プレポリマー含有液を用意した。次いで、PACM (0.863 g, 4.10 mmol) と脱水DMAc (4.683 g) をサンプル瓶に仕込み、攪拌し、ジアミン溶液を調製した。アミド酸プレポリマー含有液に、ジアミン溶液とPMDA (0.900 g, 0.410 mmol) の全量を加え、室温で8時間攪拌し、ポリアミド酸含有液2を得た。

[0113] [実施例3]

ドラフト内で、50 mL スクリュー管内に表1に示すアミド酸プレポリマー (0.588 g) と脱水DMAc (4.694 g) とを含有するアミド酸プレポリマー含有液を用意した。次いで、PACM (0.863 g, 4.10 mmol) と脱水DMAc (4.683 g) をサンプル瓶に仕込み、攪拌し、ジアミン溶液を調製した。その後、アミド酸プレポリマー含有液に、ジアミン溶液とPMDA (0.900 g, 4.10 mmol) をそれぞれ4等分し、アミド酸プレポリマーを攪拌しながら10分毎に4回に分けて加え、室温で計8時間攪拌し、ポリアミド酸含有液3を得た。攪拌時間は、1回目の添加から攪拌終了までの時間である。

[0114] [実施例4]

ドラフト内で、50 mL スクリュー管に表1に示すアミド酸プレポリマー (0.586 g) と脱水DMAc (7.027 g) とを含有するアミド酸プレポリマー含有液を用意した。次いで、ODA (0.575 g, 2.87 mmol)、PACM (0.288 g, 1.37 mmol)、及び脱水DMAc (2.342 g) をサンプル瓶に仕込み、攪拌し、ジアミン溶液を調製し

た。その後、アミド酸プレポリマー含有液に、ジアミン溶液とPMDA（0.923g, 4.23mmol）の全量を加え、室温で3時間攪拌し、ポリアミド酸含有液4を得た。

[0115] [実施例5]

ドラフト内で、50mLスクリー管に表1に示すアミド酸プレポリマー（0.360g）と脱水DMAc（6.123g）とを含有するアミド酸プレポリマー含有液を用意した。次いで、ODA（0.575g, 2.87mmol）、PACM（0.400g, 1.90mmol）、及び脱水DMAc（3.278g）をサンプル瓶に仕込み、攪拌し、ジアミン溶液を調製した。アミド酸プレポリマー含有液に、ジアミン溶液とPMDA（1.04g, 4.77mmol）の全量を加え、室温で24時間攪拌し、ポリアミド酸含有液5を得た。

[0116] [ポリアミド酸の含有率、濁度等の測定方法]

以下の方法によりポリアミド酸の含有率、ポリアミド酸含有液の濁度等を測定した。測定結果を表1に示す。実施例1～5のポリアミド酸含有液は、重合反応中に生じた析出物が溶解していたために、ろ過により固形分残渣が回収されなかった。

[0117] （ポリアミド酸の含有率（表中の（2）））

ポリアミド酸の含有率は、以下の手順により測定した。

ポリアミド酸含有液（25℃）をステンレスメッシュ（150メッシュ、「ステンレスメッシュ#150」（材質：SUS316、メッシュ数：150、線径：0.06mm、目開き：0.109mm、開口率：41.6%、織方：平織）、tantore株式会社）を用いて加圧ろ過し、固形分残渣を取り除き、ろ液としてポリアミド酸溶液を得た。ポリアミド酸溶液から高精度電子天びんを用いて1.5g（初期質量）を計量し、アルミシャーレに加えた。アルミシャーレに加えたポリアミド酸溶液を200℃で2時間にわたり加熱することで溶剤を揮発させるとともに、ポリアミド酸を脱水閉環させてポリイミドを得た。ポリイミドを高精度電子天秤で計量して得た値を加

熱後質量とした。加熱後質量を 1.5 g (初期質量) で除して 100 を乗じることにより NV2 値 (質量%) (Nonvolatile content) を得た。以下の計算式によりポリアミド酸の脱水環化反応により減量した水分量を補正することで、ポリアミド酸の含有率を求めた。ジアミンの平均分子量は、ポリアミド酸に含まれる「ジアミン」に由来する構造における各ジアミンの分子量とモル分率とを用いて算出した。テトラカルボン酸二無水物の平均分子量は、ポリアミド酸に含まれる「テトラカルボン酸二無水物」に由来する構造における各テトラカルボン酸二無水物の分子量とモル分率とを用いて算出した。

ポリアミド酸の含有率 (質量%) =

$$\text{NV2 値} \times \{ (\text{ジアミンの平均分子量}) + (\text{テトラカルボン酸二無水物の平均分子量}) \} / \{ (\text{ジアミンの平均分子量}) + (\text{テトラカルボン酸二無水物の平均分子量}) - \text{水の分子量 } 18.01 \times 2 \}$$

[0118] (アミン及びカルボン酸無水物に由来する成分の含有率 (表中の (1)))

ろ過していないポリアミド酸含有液を加熱したこと以外は上記 (ポリアミド酸の含有率) と同じ手順を用いて NV1 値 (質量%) を求めた。上記の計算式において NV2 値 (質量%) に代えて NV1 値 (質量%) を用い、ポリアミド酸含有液に含まれるアミン及びカルボン酸無水物に由来する成分におけるジアミンの平均分子量とテトラカルボン酸二無水物の平均分子量とを用いて、ポリアミド酸含有液の質量に対する、アミン及びカルボン酸無水物に由来する成分の含有率を求めた。

[0119] (ポリイミドの質量の比率 (表中の (4)))

上記で得た NV2 値 (質量%) を、ポリアミド酸含有液の質量に対する、ポリアミド酸含有液のろ液を加熱して得られるポリイミドの質量の比率とした。

[0120] (加熱後のアミン及びカルボン酸無水物に由来する成分の含有率 (表中の (

3)))

上記で得たN V 1 値（質量％）を、ポリアミド酸含有液の質量に対する、ポリアミド酸含有液を加熱して得られるアミン及びカルボン酸無水物に由来する成分の質量の比率とした。

[0121] （濁度）

濁度は、透過散乱光方式により測定を行い、ホルマジン標準液を用いた検量線に基づき求めた。測定の条件を以下に示す。

測定装置：分光色彩計「C O H 4 0 0」（日本電色工業株式会社）

光源：タングステンランプ、色温度2 5 0 0 度（絶対温度）

セル寸法（光路長）：1 0 m m

入射光に対する受光角：9 0 ± 3 0 °

感度特性のピーク：5 0 0 n m

試料温度：2 5 °C

[0122] （粘度）

粘度（ η i n h）測定は、オストワルド粘度計を使用し、恒温槽K I N E M A T I C V I S C O S I T Y B A T H T V - 5 S（T H O M A S K A G A K U C O., L t d.）中に行った。ポリアミド酸濃度が0. 5 g / d L になるようにD M A c に溶解して試料を調製し、3 0 °C で流下時間を測定した。

[0123] （質量平均分子量）

質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G P C）によって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算した。検量線は、標準ポリスチレンの5 サンプルセット（「T S K s t a n d a r d P O L Y S T Y R E N E」、東ソー株式会社）を用いて3 次式で近似した。G P C の条件を、以下に示す。

G P C 装置：高速G P C 装置「H L C - 8 3 2 0 G P C」（東ソー株式会社）

検出器：紫外吸光検出器「U V - 8 3 2 0」（東ソー株式会社）

カラム：「Gel pack GL-S300MDT-5」（計2本）（昭和電工マテリアルズ株式会社）

溶離液：THF／DMF＝1／1（容積比）＋LiBr（0.06mol／L）＋H₃PO₄（0.06mol／L）

流量：1 mL／分

カラムサイズ：8 mm I.D. × 300 mm

試料濃度：5 mg／1 mL

注入量：5 μL

測定温度：40℃

[0124] ＜ポリアミド酸含有液の評価＞

（フィルムの作製）

ポリアミド酸含有液（ワニス）を用いて以下の手順に従ってフィルムを作製した。

市販のガラス基板の表面をアセトンで脱脂し、膜厚調整機能付きフィルムアプリーケーターを用いてイミド化後の膜厚が25 μmになるようポリアミド酸のワニスを塗布した。塗布したワニスを、熱板（ホットプレート）を用いて80℃で60分間にわたり予備乾燥させ、ポリアミド酸の層を形成した。次に、ポリアミド酸の層をイナートガスオーブンをを用いて窒素雰囲気にて350℃で1時間にわたり加熱してポリイミドのフィルム1を得た。フィルムが形成されたガラス基板を15分ほど温水に浸した後、フィルム1をガラス基板上から剥離した。

また、ポリアミド酸含有液（ワニス）をイミド化後の膜厚が50 μmになるように塗布したこと以外は上記と同じ手順を用いてポリイミドのフィルム2を得て、フィルム2をガラス基板上から剥離した。

[0125] （比誘電率及び誘電正接）

フィルム1を60 mm×60 mmサイズに切り出し、125℃で1時間にわたり乾燥処理を行った後、素早く測定した。フィルムの誘電特性（誘電率D_k及び誘電正接D_f）を空洞共振器法（TEモード）にて測定した。測定

には、コンパクトUSBベクトルネットワークアナライザ（「MS46122B」、アンリツ株式会社）を使用した。条件は周波数10GHz、測定温度25℃とした。

[0126] （成膜性）

フィルム1とフィルム2とを縦140mm×横70mmに切り出した後、それぞれ、高精度デジマチックマイクロメーター（「MDH-25MB」、株式会社ミットヨ）を用いて15点（20～30mm間隔で、縦5点、横3点）のフィルム厚みを測定し、以下の基準で評価した。

◎：イミド化後の膜厚が50μmになるように塗布した際に、膜厚の面内分布のばらつきが50μm±3μm以内（すなわち、15点全ての膜厚が47～53μmである。）

○：イミド化後の膜厚が25μmになるように塗布した際に、膜厚の面内分布のばらつきが25μm±3μm以内（すなわち、15点全ての膜厚が22～28μmである。）

×：イミド化後の膜厚が25μmになるように塗布した際に、膜厚の面内分布のばらつきが25μm±3μmより大きい（すなわち、1点以上の膜厚が22μm未満であるか又は28μmより大きい。）

[0127]

[表1]

表1		実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5	
		質量(g)又は 濃度(質量%)	モノ比率 (質量%)	質量(g)又は 濃度(質量%)	モノ比率 (質量%)	質量(g)又は 濃度(質量%)	モノ比率 (質量%)	質量(g)又は 濃度(質量%)	モノ比率 (質量%)	質量(g)又は 濃度(質量%)	モノ比率 (質量%)
工程 R 1 又は 工程 L 1	芳香族 プレポリマー	0.586	24.8%	-	-	-	-	-	-	-	-
	(酸二無水物)	0.305	12.9%	-	-	-	-	-	-	-	-
	(芳香族ジアミン)	0.280	11.9%	-	-	-	-	-	-	-	-
	脂肪族又は脂環式 プレポリマー	-	-	0.588	25.0%	0.588	25.0%	0.586	24.7%	0.360	15.2%
	(酸二無水物)	-	-	0.299	12.7%	0.299	12.7%	0.298	12.6%	0.183	7.7%
	(脂肪族又は脂環式 ジアミン)	-	-	0.289	12.3%	0.289	12.3%	0.288	12.1%	0.177	7.4%
	溶剤	4.695	-	4.694	-	4.694	-	7.027	-	6.123	-
	濃度(質量%)	11.1%	-	10.0%	-	10.0%	-	7.1%	-	5.3%	-
	酸二無水物	0.910	38.5%	0.900	38.3%	0.900	38.3%	0.923	38.9%	1.040	43.8%
	芳香族ジアミン	0.295	12.5%	-	-	-	-	0.575	24.2%	0.575	24.2%
工程 R 2 又は 工程 L 2	脂肪族又は脂環式 ジアミン	0.575	24.3%	0.863	36.7%	0.863	36.7%	0.288	12.1%	0.400	16.8%
	溶剤	4.683	-	4.683	-	4.683	-	2.342	-	3.278	-
	濃度(質量%)	15.7%	-	15.6%	-	15.6%	-	26.9%	-	22.9%	-
	添加回数	1回	1回	1回	1回	1回	1回	1回	1回	1回	1回
工程 R 1 + R 2 又は 工程 L 1 + L 2	脂肪族又は脂環式ジアミン /芳香族ジアミン	50%/50%	100%/0%	100%/0%	100%/0%	100%/0%	100%/0%	50%/50%	50%/50%	50%/50%	50%/50%
	濃度(質量%)	20.1%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.2%	20.2%	20.2%	20.2%
析出物 (塩)	溶解時間(hr)	24	8	8	8	8	8	3	3	24	24
	(1) 及び (2) (質量%)	20.0%以上	20.0%以上	20.0%以上	20.0%以上	20.0%以上	20.0%以上	20.0%以上	20.0%以上	20.0%以上	20.0%以上
	(3) 及び (4) (質量%)	18.0%以上	18.0%以上	18.0%以上	18.0%以上	18.0%以上	18.0%以上	18.0%以上	18.0%以上	18.0%以上	18.0%以上
	濁度(NTU)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ポリアミド酸含有液	粘度(dL/g)	0.42	0.38	0.38	0.41	0.41	0.41	0.69	0.69	0.68	0.68
	誘電率(Dk)	2.97	2.66	2.66	2.66	2.66	2.66	2.98	2.98	2.96	2.96
	誘電正接(Df)	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.0024	0.0024	0.0023	0.0023
	成膜性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0128] <ポリアミド酸含有液の調製及び評価 (2)>

製造方法 R i 又は製造方法 L i を用いてポリアミド酸含有液を調製し、評価した。

[0129] [実施例 6]

ドラフト内で ODA (0.575 g, 2.87 mmol)、PMDA (0.586 g, 2.67 mmol)、及び脱水 DMAc (7.025 g) を 50 mL スクリュー管に仕込み、1 時間攪拌した。別途、PACM (0.575 g, 2.73 mmol) と脱水 DMAc (2.342 g) をサンプル瓶に仕込み、攪拌し、ジアミン溶液を調製した。その後、スクリュー管にジアミン溶液と PMDA (0.637 g, 2.92 mmol) の全量を仕込み、室温で計 24 時間攪拌し、ポリアミド酸含有液 6 を得た。

[0130] [実施例 7]

ドラフト内で ODA (0.626 g, 3.13 mmol)、PMDA (0.634 g, 2.91 mmol)、及び脱水 DMAc (9.366 g) を 50 mL スクリュー管に仕込み、1 時間攪拌した。別途、NBDA (0.626 g, 4.06 mmol) と脱水 DMAc (1.873 g) をサンプル瓶に仕込み、攪拌し、ジアミン溶液を調製した。その後、スクリュー管にジアミン溶液と PMDA (0.933 g, 4.28 mmol) の全量を仕込み、室温で計 8 時間攪拌し、ポリアミド酸含有液 7 を得た。

[0131] [実施例 8]

ドラフト内で ODA (0.870 g, 4.34 mmol)、PMDA (0.220 g, 1.01 mmol)、及び脱水 DMAc (7.025 g) を 50 mL スクリュー管に仕込み、1 時間攪拌した。別途、DDA (0.378 g, 0.71 mmol) と脱水 DMAc (2.342 g) をサンプル瓶に仕込み、攪拌し、ジアミン溶液を調製した。その後、スクリュー管にジアミン溶液と PMDA (0.881 g, 4.04 mmol) の全量を仕込み、室温で計 8 時間攪拌することで、ポリアミド酸含有液 8 を得た。

[0132] [実施例 9]

ドラフト内で ODA (0.703 g, 3.51 mmol)、PMDA (0

、204 g, 0.94 mmol)、及び脱水DMAc (7.025 g) を50 mL スクリュー管に仕込み、1時間攪拌した。別途、DDA (0.626 g, 1.17 mmol) と脱水DMAc (2.342 g) をサンプル瓶に仕込み、攪拌し、ジアミン溶液を調製した。その後、スクリュー管にジアミン溶液とPMDA (0.817 g, 3.74 mmol) の全量を仕込み、室温で計3時間攪拌することで、ポリアミド酸含有液9を得た。

[0133] [実施例10]

ドラフト内でODA (0.402 g, 2.01 mmol)、PMDA (0.175 g, 0.80 mmol)、及び脱水DMAc (7.025 g) を50 mL スクリュー管に仕込み、1時間攪拌した。別途、DDA (1.073 g, 2.01 mmol) と脱水DMAc (2.342 g) をサンプル瓶に仕込み、攪拌し、ジアミン溶液を調製した。その後、スクリュー管にジアミン溶液とPMDA (0.700 g, 3.21 mmol) の全量を仕込み、室温で計3時間攪拌することで、ポリアミド酸含有液10を得た。

[0134] [実施例11]

ドラフト内でODA (0.288 g, 1.44 mmol)、PACM (0.288 g, 1.37 mmol)、PMDA (0.613 g, 2.81 mmol)、及び脱水DMAc (8.429 g) を50 mL スクリュー管に仕込み、1時間攪拌した。別途、PACM (0.288 g, 1.37 mmol) と脱水DMAc (0.937 g) をサンプル瓶に仕込み、攪拌し、ジアミン溶液を調製した。その後、スクリュー管に、ジアミン溶液、ODA (0.288 g, 1.44 mmol)、及びPMDA (0.610 g, 2.80 mmol) の全量を仕込み、室温で計8時間攪拌することで、ポリアミド酸含有液11を得た。

[0135] [実施例12]

ドラフト内でPACM (0.575 g, 2.73 mmol)、PMDA (0.596 g, 2.73 mmol)、及び脱水DMAc (9.366 g) を50 mL スクリュー管に仕込み、1時間攪拌した。次いで、スクリュー管に

ODA (0.575 g, 2.87 mmol) と PMDA (0.627 g, 2.87 mmol) の全量を仕込み、室温で計3時間攪拌することで、ポリアミド酸含有液12を得た。

[0136] [実施例13]

ドラフト内で PACM (0.575 g, 2.73 mmol)、PMDA (0.596 g, 2.73 mmol)、及び脱水DMAc (8.429 g) を50 mL スクリュー管に仕込み、1時間攪拌した。別途、PACM (0.288 g, 1.37 mmol) と脱水DMAc (0.937 g) をサンプル瓶に仕込み、攪拌し、ジアミン溶液を調製した。その後、スクリュー管に、ジアミン溶液、ODA (0.288 g, 1.44 mmol)、及び PMDA (0.627 g, 2.87 mmol) の全量を仕込み、室温で計8時間攪拌することで、ポリアミド酸含有液13を得た。

[0137] [実施例14]

ドラフト内で PACM (0.577 g, 2.74 mmol)、PMDA (0.598 g, 2.74 mmol)、及び脱水DMAc (8.429 g) を50 mL スクリュー管に仕込み、1時間攪拌した。別途、PACM (0.577 g, 2.74 mmol) と DMAc (0.937 g) をサンプル瓶に仕込み、攪拌し、ジアミン溶液を調製した。その後、スクリュー管にジアミン溶液と PMDA (0.637 g, 2.92 mmol) の全量を仕込み、室温で計8時間攪拌することで、ポリアミド酸含有液14を得た。

[0138] [実施例15]

ドラフト内で PACM (0.288 g, 1.37 mmol) と脱水DMAc (4.683 g) を50 mL スクリュー管に仕込み、攪拌し、ジアミン溶液1を調製した。次いで、PMDA (0.300 g, 1.37 mmol) をジアミン溶液1に加え10分間攪拌した。別途、PACM (0.863 g, 4.10 mmol) と脱水DMAc (4.683 g) をサンプル瓶に仕込み、攪拌し、ジアミン溶液2を調製した。その後、スクリュー管に PMDA (0.900 g, 4.10 mmol) とジアミン溶液2をそれぞれ3等分し、

スクリー管内を攪拌しながら10分毎に3回に分けて加え、室温で計8時間攪拌し、ポリアミド酸含有液15を得た。攪拌時間は、1回目の添加から攪拌終了までの時間である。

[0139] [実施例16]

ドラフト内でNBDA (0.575 g, 3.73 mmol)、PMDA (0.586 g, 2.69 mmol)、及び脱水DMAc (8.429 g)を50 mLスクリー管に仕込み、1時間攪拌した。別途、PACM (0.575 g, 2.73 mmol)と脱水DMAc (0.937 g)をサンプル瓶に仕込み、ジアミン溶液を調製した。その後、スクリー管にジアミン溶液とPMDA (0.637 g, 2.92 mmol)を、それぞれ2回と3回に分けて10分毎に加え、室温で計8時間攪拌し、ポリアミド酸溶液16を得た。ジアミン溶液は2等分して2回に分け、PMDAは5:4:1の比で3回に分けた。

[0140] [比較例1]

ドラフト内でPACM (1.151 g, 5.47 mmol)と脱水DMAc (9.366 g)を50 mLスクリー管に仕込み、ジアミン溶液を調製した。その後、PMDA (1.195 g, 5.48 mmol)を10分毎に4回に分けて加えた。添加後、室温で計24時間にわたり攪拌し、ポリアミド酸含有液を得た。

[0141] [比較例2]

ドラフト内でPACM (0.342 g, 1.62 mmol)と脱水DMAc (9.366 g)を50 mLスクリー管に仕込み、ジアミン溶液を調製した。その後、ODA (0.797 g, 3.98 mmol)とPMDA (1.221 g, 5.60 mmol)の全量を加えた。添加後、室温で計24時間にわたり攪拌し、ポリアミド酸含有液を得た。

[0142] [ポリアミド酸の含有率、濁度等の測定方法]

ポリアミド酸含有液の調製及び評価(1)と同様にして測定した。測定結果を表2-1~2-3に示す。実施例6~16のポリアミド酸含有液は、重

合反応中に生じた析出物が溶解していたために、ろ過により固形分残渣が回収されなかった。

[0143] <ポリアミド酸含有液の評価>

ポリアミド酸含有液の調製及び評価（１）と同様にして評価した。評価結果を表２に示す。なお、比較例１及び２では、ポリアミド酸含有液を用いてフィルムを作製することができなかった。

[0144]

[表2-1]

表 2 - 1

		実施例 6		実施例 7		実施例 8		実施例 9		実施例 10				
		質量(g)又は濃度(質量%)	モノマ比率 (質量%)	質量(g)又は濃度(質量%)	モノマ比率 (質量%)	質量(g)又は濃度(質量%)	モノマ比率 (質量%)	質量(g)又は濃度(質量%)	モノマ比率 (質量%)	質量(g)又は濃度(質量%)	モノマ比率 (質量%)			
工程 R 1	酸二無水物	芳香族	PMDA	0.586	24.7%	0.634	22.5%	0.220	9.4%	0.204	8.7%	0.175	7.4%	
			ODA	0.575	24.2%	0.626	22.2%	0.870	37.0%	0.703	29.9%	0.402	17.1%	
	ジアミン	脂肪族 又は 脂環式	PACM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			NBDA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	溶剤		DMAc	7.025	-	9.366	-	7.025	-	7.025	-	7.025	-	-
			濃度(質量%)	14.2%	-	11.9%	-	13.4%	-	11.4%	-	7.6%	-	-
		質量平均分子量		6,100		6,400		550		570		700		
工程 R 2	酸二無水物	芳香族	PMDA	0.637	26.8%	0.933	33.1%	0.881	37.5%	0.817	34.8%	0.700	29.8%	-
			ODA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	脂肪族 又は 脂環式	PACM	0.575	24.2%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		NBDA	-	-	0.626	22.2%	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶剤		DDA	-	-	-	-	0.378	16.1%	0.626	26.6%	1.073	45.7%	-
			DMAc	2.342	-	1.873	-	2.342	-	2.342	-	2.342	-	2.342
		濃度(質量%)		19.7%	-	25.0%	-	13.9%	-	21.1%	-	31.4%	-	-
		添加回数		1 回		1 回		1 回		1 回		1 回		-
工程 R 1 + R 2	脂肪族又は脂環式ジアミン／芳香族ジアミン		50%/50%		50%/50%		30%/70%		47%/53%		73%/27%			
	濃度(質量%)		20.2%		20.1%		20.1%		20.1%		20.1%		20.1%	
析出物 (塩)	溶解時間(hr)		24		8		8		3		3			
	(1) 及び (2) (質量%)		20.0%以上		20.0%以上		20.0%以上		20.0%以上		20.0%以上		20.0%以上	
	(3) 及び (4) (質量%)		18.0%以上		18.0%以上		18.0%以上		18.0%以上		18.0%以上		18.0%以上	
	濁度(NTU)		0		0		0		0		0		0	
ポリアミド酸含有液	粘度(dL/g)		0.79		0.58		0.76		0.83		0.52			
	誘電率(Dk)		2.97		2.99		2.95		2.86		2.66			
	誘電正接(Df)		0.0024		0.0039		0.0020		0.0014		0.0014			
	成膜性		○		○		○		○		○		○	

[0145]

[表2-2]

表 2 - 2

	実施例 1 1		実施例 1 2		実施例 1 3		実施例 1 4		実施例 1 5		実施例 1 6	
	質量(g)又は濃度(質量%)	モノマ比率(質量%)	質量(g)又は濃度(質量%)	モノマ比率(質量%)	質量(g)又は濃度(質量%)	モノマ比率(質量%)	質量(g)又は濃度(質量%)	モノマ比率(質量%)	質量(g)又は濃度(質量%)	モノマ比率(質量%)	質量(g)又は濃度(質量%)	モノマ比率(質量%)
工程 L 1	酸二無水物	PMDA	0.613	25.8%	0.596	25.1%	0.598	25.0%	0.300	12.8%	0.586	24.7%
	ジアミン	芳香族	0.288	12.1%	-	-	-	-	-	-	-	-
		脂肪族又は脂環式	0.288	12.1%	0.575	24.2%	0.577	24.2%	0.288	12.3%	-	-
	溶剤	NBDA	-	-	-	-	-	-	-	-	0.575	24.2%
		DMAc	8.429	-	9.366	-	8.429	-	4.683	-	8.429	-
工程 L 2	濃度(質量%)		12.4%	-	11.1%	-	12.2%	-	11.2%	-	12.1%	-
	質量平均分子量		73,500	-	55,000	-	47,600	-	55,000	-	36,000	-
	酸二無水物	PMDA	0.610	25.7%	0.627	26.4%	0.637	26.7%	0.900	38.3%	0.637	26.8%
	ジアミン	芳香族	0.288	12.1%	0.575	24.2%	-	-	-	-	-	-
		脂肪族又は脂環式	0.288	12.1%	-	-	0.577	24.2%	0.863	36.7%	0.575	24.2%
工程 L 1 + L 2	添加回数	NBDA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		DIDA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		DMAc	0.937	-	-	-	0.937	-	4.683	-	0.937	-
		濃度(質量%)	23.5%	-	-	-	38.1%	-	15.6%	-	38.0%	-
	脂肪族又は脂環式ジアミン/芳香族ジアミン		50%/50%	-	50%/50%	-	100%/0%	-	100%/0%	-	50%/50%	-
濃度(質量%)		20.2%	20.2%	20.2%	20.2%	20.3%	20.3%	20.1%	20.2%	20.2%	20.2%	20.2%

析出物 (塩)	溶解時間(hr)	8	3	8	8	8	8
	(1) 及び (2) (質量%)	20.0%以上	20.0%以上	20.0%以上	20.0%以上	20.0%以上	20.0%以上
	(3) 及び (4) (質量%)	18.0%以上	18.0%以上	18.0%以上	18.0%以上	18.0%以上	18.0%以上
	濁度(NTU)	0	0	0	0	0	0
	粘度(dL/g)	0.61	0.61	0.57	0.35	0.55	0.41
ポリイミド	誘電率(Dk)	2.99	2.98	2.72	2.66	2.66	2.57
	誘電正接(Df)	0.0023	0.0024	0.0025	0.0023	0.0023	0.0053
	成膜性	○	○	○	○	○	○

[0146] [表2-3]

表 2-3	工程 R 1 又は 工程 L 1	比較例 1		比較例 2	
		質量(g)又は 濃度(質量%)		質量(g)又は 濃度(質量%)	
		(質量%)		(質量%)	
		モノマ比率		モノマ比率	
		51.0%		1.221	
		51.8%		33.8%	
		14.5%		14.5%	
		-		-	
		9.366		9.366	
		20.1%		20.1%	
工程 R 2 又は 工程 L 2	ジアミン	添加回数		1 回	
		酸無水物:10分間隔で計4回 ジアミン溶液:1回			
		PMDA		-	
		ODA		-	
		PACM		-	
		NBDA		-	
		DDA		-	
		DMAc		-	
		濃度(質量%)		濃度(質量%)	
		脂肪族又は脂環式ジアミン /芳香族ジアミン		100%/0%	
工程 R 1 又は 工程 L 1	ジアミン	濃度(質量%)		20.0%	
		濃度(質量%)		30%/70%	
		濃度(質量%)		20.1%	
		濃度(質量%)		20.0%	
		濃度(質量%)		20.0%	
		濃度(質量%)		20.0%	
		濃度(質量%)		20.0%	
		濃度(質量%)		20.0%	
		濃度(質量%)		20.0%	
		濃度(質量%)		20.0%	
析出物 (塩)	ポリアミド酸含有液	溶解時間(hr)		24hr後に析出物が残存	
		(1) (質量%)		20.0%以上	
		(2) (質量%)		17.4%	
		(3) (質量%)		18.0%以上	
		(4) (質量%)		16.0%	
		濁度(NTU)		2.8	
		粘度(dL/g)		0.70	
		誘電率(Dk)		フィルムを形成	
		誘電正接(Df)		できなかった。	
		成膜性		フィルムを形成	

[0147] <ポリアミド酸含有液の調製及び評価 (3)>

[実施例 1 7]

(ポリアミド酸含有液 1 7 a の調製)

製造方法 R i を用いてポリアミド酸含有液 1 7 a を調製した。

ドラフト内で ODA (24.5 g, 0.122 mol)、PMDA (7.11 g, 0.033 mol)、及び脱水 DMAc (300.0 g) を 500 mL 三口フラスコに仕込み、1 時間攪拌した。別途、DDA (21.8 g, 0.041 mol) と脱水 DMAc (20.0 g) をサンプル瓶に仕込み、攪拌し、ジアミン溶液 a を調製した。その後、スクリー管にジアミン溶液 a と PMDA (26.6 g, 0.122 mol) の全量を仕込み、室温で計 8 時間攪拌することで、ポリアミド酸含有液 1 7 a 得た。

[0148] (ポリアミド酸含有液 17b の調製)

ポリアミド酸含有液 17a を芳香族プレポリマー含有液として用い、製造方法 R s によりポリアミド酸含有液 17b を調製した。

ポリアミド酸含有液 17a が入った 500 mL 三口フラスコに ODA (10.2 g, 0.051 mol) と PMDA (2.97 g, 0.014 mol) を仕込み、1 時間攪拌した。別途、DDA (9.10 g, 0.017 mol) と脱水 DMAc (18.2 g) をサンプル瓶に仕込み、攪拌し、ジアミン溶液 b を調製した。その後、スクリー管にジアミン溶液 b と PMDA (11.1 g, 0.051 mol) の全量を仕込み、室温で計 8 時間攪拌することで、ポリアミド酸含有液 17b を得た。

[0149] [ポリアミド酸の含有率、濁度等の測定方法]

粘度を以下の方法で測定したこと以外はポリアミド酸含有液の調製及び評価 (1) と同様にして測定した。測定結果を表 3 に示す。実施例 17 のポリアミド酸含有液は、重合反応中に生じた析出物が溶解していたために、ろ過により固形分残渣が回収されなかった。

[0150] (粘度)

粘度は、回転式 B 型粘度計 (「TVB-10M」、東機産業株式会社) を用い、ポリアミド酸含有液の温度を 30℃ とし、No. 3 ローターを用いて測定した。

[0151] <ポリアミド酸含有液の評価>

ポリアミド酸含有液の調製及び評価 (1) と同様にして評価した。評価結果を表 3 に示す。

[0152]

[表3]

表 3

実施例 17						
		質量(g)又は濃度(質量%)	モノマ比率(質量%)			
工程 R 1	アミド酸 ブレポリマー 含有液	芳香族 ブレポリマー	PMDA	80.0	70.5%	
		(酸二無水物)	ODA			
			(PMDA)	33.8	29.8%	
			(ODA)	24.5	21.6%	
			(DDA)	21.8	19.2%	
		(脂肪族又は脂環式 ジアミン)				
工程 R 2	ジアミン	溶剤	DMAc	320.0	-	
		濃度(質量%)		20.0%	-	
		酸二無水物		PMDA	14.1	12.4%
		芳香族ジアミン	ODA	10.2	9.0%	
			(脂肪族又は脂環式 ジアミン)	DDA	9.1	8.0%
				溶剤	DMAc	18.2
濃度(質量%)			33.3%	-		
工程 R 1 + R 2	脂肪酸又は脂環式ジアミン ／芳香族ジアミン	添加回数		酸二無水物:1時間間隔で計2回 ジアミン:1時間間隔で計2回		
		濃度(質量%)		50%/50%	25.1%	
析出物 (塩)		溶解時間(hr)		8		
ポリアミド酸含有液		(1) 及び (2) (質量%)		25.0以上		
		(3) 及び (4) (質量%)		22.5以上		
		濁度(NTU)		0		
		粘度(Pa・s)		8.5		
ポリイミド		誘電率(Dk)		2.84		
		誘電正接(Df)		0.00121		
		成膜性		◎		

請求の範囲

- [請求項1] 芳香族ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸二無水物由来の構造を含むアミド酸プレポリマーを含有するプレポリマー含有液と、脂肪族又は脂環式ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物とを用いてポリアミド酸を含有するポリアミド酸含有液を得ることを含む、ポリアミド酸含有液の製造方法。
- [請求項2] 芳香族ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物と、溶剤とを用いて前記プレポリマー含有液を得ること、及び、
前記プレポリマー含有液に、前記脂肪族又は脂環式ジアミンと、前記テトラカルボン酸二無水物とを加えて前記ポリアミド酸含有液を得ることを含む、請求項1に記載のポリアミド酸含有液の製造方法。
- [請求項3] 前記プレポリマー含有液に、前記脂肪族又は脂環式ジアミン及び前記テトラカルボン酸二無水物の一方又は両方を、2回以上に分けて加えることを含む、請求項1又は2に記載のポリアミド酸含有液の製造方法。
- [請求項4] 前記プレポリマー含有液中の前記アミド酸プレポリマーの含有率が、30.0質量%以下である、請求項1～3のいずれかに記載のポリアミド酸含有液の製造方法。
- [請求項5] 前記ポリアミド酸の質量に対する前記アミド酸プレポリマーの質量の比率が、10.0質量%以上である、請求項1～4のいずれかに記載のポリアミド酸含有液の製造方法。
- [請求項6] 前記プレポリマー含有液中の前記アミド酸プレポリマーの含有率が、15.0質量%以上であり、前記ポリアミド酸の質量に対する前記アミド酸プレポリマーの質量が、50.0質量%以上である、請求項1～5のいずれかに記載のポリアミド酸含有液の製造方法。
- [請求項7] 前記アミド酸プレポリマーが、脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造を更に含む、請求項1～6のいずれかに記載のポリアミド酸含有液の製造方法。

- [請求項8] 脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸二無水物由来の構造を含むアミド酸プレポリマーを含有するプレポリマー含有液と、ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物とを用いてポリアミド酸を含有するポリアミド酸含有液を得ることを含む、ポリアミド酸含有液の製造方法。
- [請求項9] 脂肪族又は脂環式ジアミンと、テトラカルボン酸二無水物と、溶剤とを用いて前記プレポリマー含有液を得ること、及び、
前記プレポリマー含有液に、前記ジアミンと、前記テトラカルボン酸二無水物とを加えて前記ポリアミド酸含有液を得ることを含む、請求項8に記載のポリアミド酸含有液の製造方法。
- [請求項10] 前記プレポリマー含有液に、前記ジアミン及び前記テトラカルボン酸二無水物の一方又は両方を、2回以上に分けて加えることを含む、請求項8又は9に記載のポリアミド酸含有液の製造方法。
- [請求項11] 前記プレポリマー含有液中の前記アミド酸プレポリマーの含有率が、15.0質量%以下である、請求項8～10のいずれかに記載のポリアミド酸含有液の製造方法。
- [請求項12] 前記ポリアミド酸の質量に対する前記アミド酸プレポリマーの質量の比率が、10.0質量%以上である、請求項8～11のいずれかに記載のポリアミド酸含有液の製造方法。
- [請求項13] 前記アミド酸プレポリマーが、芳香族ジアミン由来の構造を更に含む、請求項8～12のいずれかに記載のポリアミド酸含有液の製造方法。
- [請求項14] 脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸二無水物由来の構造を含むポリアミド酸と、溶剤とを含有し、
下記の(1)及び(2)の一方又は両方を満たす、ポリアミド酸含有液。
(1) アミン及びカルボン酸無水物に由来する成分の含有率が20.0質量%以上であり、濁度が2.5NTU以下である。

(2) 前記ポリアミド酸の含有率が、前記ポリアミド酸と前記溶剤の合計の質量を基準として、20.0質量%以上である。

[請求項15] 前記(1)を満たす、請求項14に記載のポリアミド酸含有液。

[請求項16] 前記(2)を満たす、請求項14又は15に記載のポリアミド酸含有液。

[請求項17] 脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造及びテトラカルボン酸二無水物由来の構造を含むポリアミド酸と、溶剤とを含有し、

下記の(3)及び(4)の一方又は両方を満たす、ポリアミド酸含有液。

(3) 濁度が2.5NTU以下であり、前記ポリアミド酸含有液の質量に対する、前記ポリアミド酸含有液を加熱して得られるアミン及びカルボン酸無水物に由来する成分の質量の比率が、18.0質量%以上である。

(4) 前記ポリアミド酸含有液の質量に対する、前記ポリアミド酸含有液のろ液を加熱して得られるポリイミドの質量の比率が、18.0質量%以上である。

[請求項18] 前記(3)を満たす、請求項17に記載のポリアミド酸含有液。

[請求項19] 前記(4)を満たす、請求項17又は18に記載のポリアミド酸含有液。

[請求項20] 前記テトラカルボン酸二無水物由来の構造が、ピロメリット酸二無水物由来の構造を含む、請求項14～19のいずれかに記載のポリアミド酸含有液。

[請求項21] 前記ポリアミド酸が、芳香族ジアミン由来の構造を更に含む、請求項14～20のいずれかに記載のポリアミド酸含有液。

[請求項22] 前記脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造の含有率が、前記ポリアミド酸に含まれる全てのジアミン由来の構造の質量を基準として、20質量%以上である、請求項14～21のいずれかに記載のポリアミド酸含有液。

- [請求項23] 前記ピロメリット酸二無水物由来の構造の含有率が、前記ポリアミド酸に含まれる全てのテトラカルボン酸二無水物由来の構造の質量を基準として、50質量%以上である、請求項20～22のいずれかに記載のポリアミド酸含有液。
- [請求項24] 前記脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造の含有率が、前記ポリアミド酸に含まれる全てのジアミン由来の構造の質量を基準として、20質量%以上であり、
前記ピロメリット酸二無水物由来の構造の含有率が、前記ポリアミド酸に含まれる全てのテトラカルボン酸二無水物由来の構造の質量を基準として、50質量%以上である、請求項20～23のいずれかに記載のポリアミド酸含有液。
- [請求項25] 前記脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造が、脂環式ジアミン由来の構造を含む、請求項14～24のいずれかに記載のポリアミド酸含有液。
- [請求項26] 前記脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造が、ダイマージアミン由来の構造を含む、請求項14～25のいずれかに記載のポリアミド酸含有液。
- [請求項27] プリント基板用である、請求項14～26のいずれかに記載のポリアミド酸含有液。
- [請求項28] 請求項14～26のいずれかに記載のポリアミド酸含有液を用いてポリイミドを得ることを含む、ポリイミドの製造方法。
- [請求項29] 請求項14～26のいずれかに記載のポリアミド酸含有液を用いて成形体を得ることを含む、成形体の製造方法。
- [請求項30] 請求項14～26のいずれかに記載のポリアミド酸含有液を用いてプリント基板を得ることを含む、プリント基板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/019740

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G 73/10 (2006.01)i FI: C08G73/10 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																							
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G73/10 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)																							
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2012/081644 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 21 June 2012 (2012-06-21) claims, examples (in particular, examples 11-14)</td> <td>1-5, 14-19, 21, 28-29</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2021-161387 A (NIPPON STEEL CHEMICAL & MAT CO LTD) 11 October 2021 (2021-10-11) claims, paragraph [0001], examples</td> <td>14, 16-17, 19, 21-22, 25-30</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2009-294538 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 17 December 2009 (2009-12-17) claims, examples</td> <td>14, 16-17, 19, 21-22, 25-26</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2021/176779 A1 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) 10 September 2021 (2021-09-10) claims, paragraphs [0051], [0064], examples</td> <td>14, 16-17, 19-25, 27-30</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2022-046213 A (HEFEI HANNOVA NEW MATERIALS TECH CO LTD) 23 March 2022 (2022-03-23) claims, examples</td> <td>1-30</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2010/113412 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 07 October 2010 (2010-10-07) claims, examples</td> <td>1-30</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2012/081644 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 21 June 2012 (2012-06-21) claims, examples (in particular, examples 11-14)	1-5, 14-19, 21, 28-29	X	JP 2021-161387 A (NIPPON STEEL CHEMICAL & MAT CO LTD) 11 October 2021 (2021-10-11) claims, paragraph [0001], examples	14, 16-17, 19, 21-22, 25-30	X	JP 2009-294538 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 17 December 2009 (2009-12-17) claims, examples	14, 16-17, 19, 21-22, 25-26	X	WO 2021/176779 A1 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) 10 September 2021 (2021-09-10) claims, paragraphs [0051], [0064], examples	14, 16-17, 19-25, 27-30	A	JP 2022-046213 A (HEFEI HANNOVA NEW MATERIALS TECH CO LTD) 23 March 2022 (2022-03-23) claims, examples	1-30	A	WO 2010/113412 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 07 October 2010 (2010-10-07) claims, examples	1-30
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
X	WO 2012/081644 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 21 June 2012 (2012-06-21) claims, examples (in particular, examples 11-14)	1-5, 14-19, 21, 28-29																					
X	JP 2021-161387 A (NIPPON STEEL CHEMICAL & MAT CO LTD) 11 October 2021 (2021-10-11) claims, paragraph [0001], examples	14, 16-17, 19, 21-22, 25-30																					
X	JP 2009-294538 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 17 December 2009 (2009-12-17) claims, examples	14, 16-17, 19, 21-22, 25-26																					
X	WO 2021/176779 A1 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) 10 September 2021 (2021-09-10) claims, paragraphs [0051], [0064], examples	14, 16-17, 19-25, 27-30																					
A	JP 2022-046213 A (HEFEI HANNOVA NEW MATERIALS TECH CO LTD) 23 March 2022 (2022-03-23) claims, examples	1-30																					
A	WO 2010/113412 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 07 October 2010 (2010-10-07) claims, examples	1-30																					
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																							
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																							
Date of the actual completion of the international search 11 July 2022		Date of mailing of the international search report 19 July 2022																					
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.																					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/019740**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-076072 A (UNITIKA LTD) 21 May 2020 (2020-05-21) claims, examples	1-30
A	JP 2013-067769 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 18 April 2013 (2013-04-18) claims, examples	1-30

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

For example, as disclosed in Patent Document 1 (JP 2020-076072 A, in particular, claims, examples, etc.) described in paragraph [0004] of the present specification, a polyamic acid-containing liquid having a "structure derived from an aliphatic or alicyclic diamine" and a "structure derived from tetracarboxylic acid dianhydride" is known prior to filing of the present specification.

Accordingly, it cannot be said that the invention in claim 1, the invention in claim 8, and the invention in claims 14 or 17 have technical features identical or corresponding to each other.

Accordingly, these inventions cannot be said to be a group of inventions linked to form a single general inventive concept as defined in PCT Rule 13.1, and do not comply with unity of invention.

Meanwhile, the invention in claim 14 and the invention in claim 17 have identical or corresponding special technical features.

Thus, the claims include the following three inventions.

(Invention 1) Inventions in claim 1, and claims 2-7 referring to claim 1

(Invention 2) Inventions in claim 8, and claims 9-13 referring to claim 8

(Invention 2) Inventions in claims 14 and 17, and claims 15-16 and 18-30 referring to any of claims 14 and 17

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/019740

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2012/081644	A1	21 June 2012	US 2013/0327982 A1 claims, examples (in particular, examples 11-14) EP 2653491 A1 CN 103370359 A KR 10-2014-0031184 A	
JP	2021-161387	A	11 October 2021	CN 113402708 A KR 10-2021-0116311 A	
JP	2009-294538	A	17 December 2009	KR 10-2009-0127221 A	
WO	2021/176779	A1	10 September 2021	(Family: none)	
JP	2022-046213	A	23 March 2022	(Family: none)	
WO	2010/113412	A1	07 October 2010	US 2012/0021234 A1 claims, examples KR 10-2011-0120975 A CN 102369233 A	
JP	2020-076072	A	21 May 2020	TW 202027985 A	
JP	2013-067769	A	18 April 2013	US 2014/0218875 A1 claims, examples EP 2754683 A1 KR 10-2014-0059283 A CN 103930470 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 73/10(2006.01)i FI: C08G73/10		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G73/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2012/081644 A1（宇部興産株式会社）21.06.2012（2012-06-21） 請求の範囲，実施例(特に実施例11-14)	1-5, 14-19, 21, 28-29
X	JP 2021-161387 A（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）11.10.2021（2021-10-11） 特許請求の範囲，段落[0001]，実施例	14, 16-17, 19, 21-22, 25-30
X	JP 2009-294538 A（日立化成工業株式会社）17.12.2009（2009-12-17） 特許請求の範囲，実施例	14, 16-17, 19, 21-22, 25-26
X	WO 2021/176779 A1（昭和電工マテリアルズ株式会社）10.09.2021（2021-09-10） 請求の範囲，段落[0051]，[0064]，実施例	14, 16-17, 19-25, 27-30
A	JP 2022-046213 A（合肥漢之和新材料科技有限公司）23.03.2022（2022-03-23） 特許請求の範囲，実施例	1-30
A	WO 2010/113412 A1（三井化学株式会社）07.10.2010（2010-10-07） 請求の範囲，実施例	1-30
A	JP 2020-076072 A（ユニチカ株式会社）21.05.2020（2020-05-21） 特許請求の範囲，実施例	1-30
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 11.07.2022		国際調査報告の発送日 19.07.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 佐藤 貴浩 4J 5811 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-067769 A (字部興産株式会社) 18.04.2013 (2013 - 04 - 18) 特許請求の範囲, 実施例	1-30

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

例えば本願明細書の段落〔０００４〕に記載の特許文献１（JP 2020-076072 A、特に特許請求の範囲、実施例等）に記載のように、「脂肪族又は脂環式ジアミン由来の構造」及び「テトラカルボン酸二無水物由来の構造」を含むポリアミド酸含有液は、本願出願前より公知である。

してみれば、請求項１に係る発明と、請求項８に係る発明と、請求項１４又は１７に係る発明とは、互いに同一の又は対応する特別な技術的特徴を有しているとはいえない。

したがって、これらの発明は、PCT 規則13.1 でいう単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明とはいえず、発明の単一性を満たしていない。

一方、請求項１４に係る発明と、請求項１７に係る発明とは、同一の又は対応する特別な技術的特徴を有している。

よって、請求の範囲には、以下に示す３の発明が含まれる。

（発明１）請求項１、及び当該請求項を引用する請求項２－７に係る発明

（発明２）請求項８、及び当該請求項を引用する請求項９－１３に係る発明

（発明３）請求項１４、１７、及び当該請求項を引用する請求項１５－１６、１８－３０に係る発明

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/019740

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2012/081644	A1	21.06.2012	US 2013/0327982 A1 請求の範囲, 実施例(特に実施例11-14) EP 2653491 A1 CN 103370359 A KR 10-2014-0031184 A	
JP	2021-161387	A	11.10.2021	CN 113402708 A KR 10-2021-0116311 A	
JP	2009-294538	A	17.12.2009	KR 10-2009-0127221 A	
WO	2021/176779	A1	10.09.2021	(ファミリーなし)	
JP	2022-046213	A	23.03.2022	(ファミリーなし)	
WO	2010/113412	A1	07.10.2010	US 2012/0021234 A1 請求の範囲, 実施例 KR 10-2011-0120975 A CN 102369233 A	
JP	2020-076072	A	21.05.2020	TW 202027985 A	
JP	2013-067769	A	18.04.2013	US 2014/0218875 A1 請求の範囲, 実施例 EP 2754683 A1 KR 10-2014-0059283 A CN 103930470 A	