

(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
2024年11月7日(07.11.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/228237 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/017047
- (22) 国際出願日: 2023年5月1日(01.05.2023)
- (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); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 川端 泰典 (KAWABATA Yasunori); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社レゾナック内 Tokyo (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, CV, 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, MG, MK, MN, MU, 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, CV, 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, ME, 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: BLOCK COPOLYMER, METHOD FOR PRODUCING BLOCK COPOLYMER, INSULATING MATERIAL, POLYIMIDE, AND PRINTED CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称: ブロック共重合体、ブロック共重合体の製造方法、絶縁材料、ポリイミド、及びプリント基板

(57) Abstract: The present disclosure relates to a block copolymer that contains a polyimide block (BI) and a polyamic acid block (BA), and that contains a structural unit (X) containing at least one non-aromatic hydrocarbon group, and having a group (X) in which the total carbon number of the at least one non-aromatic hydrocarbon group is 9 or more.

(57) 要約: 本開示は、ポリイミドブロック (BI) とポリアミド酸ブロック (BA) とを含み、少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上である基 (X) を有する構造単位 (X) を含む、ブロック共重合体に関する。

WO 2024/228237 A1

明 細 書

発明の名称：

ブロック共重合体、ブロック共重合体の製造方法、絶縁材料、ポリイミド、及びプリント基板

技術分野

[0001] 本開示は、ブロック共重合体、ブロック共重合体の製造方法、絶縁材料、耐熱絶縁材料、組成物、絶縁体用組成物、耐熱絶縁体用組成物、プリント基板用組成物、ポリイミド、成形体、絶縁体、耐熱絶縁体、及びプリント基板に関する。

背景技術

[0002] 自動車安全運転支援システム（Driving Safety Support System, DSSS）の普及に伴い、車載ミリ波レーダの需要が高まっている。車載ミリ波レーダ用基板の絶縁材料には、伝送信号の損失が小さく、エンジン付近の高温に耐え得る高い耐熱性を持つ樹脂が求められている。耐熱性に優れた絶縁材料として、ポリイミドが知られている（例えば、特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2010/113412号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、低誘電率、低誘電正接、及び低熱膨張率であるポリイミドを得ることができるブロック共重合体、及び、その製造方法を提供する。また、本開示は、優れた絶縁性、優れた耐熱性、又はこれらの両方を示すポリイミド、成形体、絶縁体、耐熱絶縁体、及びプリント基板、並びに、これらのいずれかを得ることができる絶縁材料、耐熱絶縁材料、組成物、絶縁体用組成

物、耐熱絶縁体用組成物、及びプリント基板用組成物を提供する。

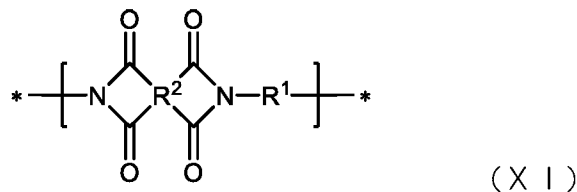
課題を解決するための手段

[0005] 本発明は以下の実施形態を含む。本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0006] 一実施形態は、ポリイミドブロック（B I）とポリアミド酸ブロック（B A）とを含み、少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上である基（X）を有する構造単位（X）を含む、ブロック共重合体に関する。

[0007] 他の一実施形態は、ポリイミドブロック（B I）とポリアミド酸ブロック（B A）とを含み、下記式（X I）で表される構造単位及び下記式（X A）で表される構造単位からなる群から選択される少なくとも1種を含む、ブロック共重合体に関する。

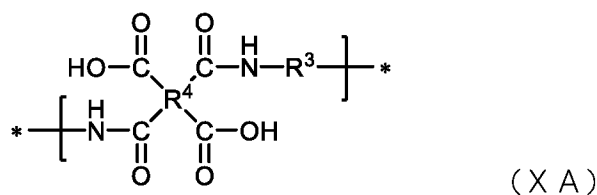
[化1]



（式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、有機基を表し、R¹及びR²の少なくとも一方は、少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上である基（X）である。

）

[化2]



（式中、R³及びR⁴は、それぞれ独立に、有機基を表し、R³及びR⁴の少なくとも一方は、少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上である基（X）である。

1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上である基(X)である。
)

[0008] 他の一実施形態は、ポリイミドブロック(BI)とポリアミド酸ブロック(BA)とを含み、ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造とテトラカルボン酸二無水物に由来する構造とを有し、前記ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造及び前記テトラカルボン酸二無水物に由来する構造の少なくとも一方が、少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上である基(X)を有する構造を含む、ブロック共重合体に関する。

[0009] 他の一実施形態は、ジアミン又はジイソシアネートと、テトラカルボン酸二無水物とを用いてポリイミド(PI)を得ること；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(PA)を得ること；及び、前記ポリイミド(PI)と、前記ポリアミド酸(PA)とを用いてブロック共重合体を得ること、を含み；前記ポリイミドを得るために使用されるジアミン又はジイソシアネート及びテトラカルボン酸二無水物、並びに、前記ポリアミド酸を得るために使用されるジアミン及びテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される少なくとも1種が、少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上である基(X)を有する、ブロック共重合体の製造方法に関する。

[0010] 他の実施形態は、上記いずれかのブロック共重合体を含有する、絶縁材料及び耐熱絶縁材料に関する。

[0011] 他の実施形態は、上記いずれかのブロック共重合体又は上記いずれかの材料を含有する、組成物、絶縁体用組成物、耐熱絶縁体用組成物、及びプリント基板用組成物に関する。

[0012] 他の一実施形態は、上記いずれかのブロック共重合体、上記いずれかの材料、又は上記いずれかの組成物を用いて得られる、ポリイミドに関する。

[0013] 他の実施形態は、上記いずれかのブロック共重合体、上記いずれかの材料、若しくは上記いずれかの組成物を用いて得られるか、又は、上記ポリイミ

ドを含む、成形体、絶縁体、及び耐熱絶縁体に関する。

[0014] 他の一実施形態は、上記いずれかのブロック共重合体、上記いずれかの材料、若しくは上記いずれかの組成物を用いて得られるか、又は、上記ポリイミド、上記成形体、上記絶縁体、若しくは、上記耐熱絶縁体を含む、プリント基板に関する。

発明の効果

[0015] 本開示によれば、低誘電率、低誘電正接、及び低熱膨張率であるポリイミドを得ることができるブロック共重合体、及び、その製造方法を得ることができる。また、本開示によれば、優れた絶縁性、優れた耐熱性、又はこれらの両方を示すポリイミド、成形体、絶縁体、耐熱絶縁体、及びプリント基板、並びに、これらのいずれかを得ることができる絶縁材料、耐熱絶縁材料、組成物、絶縁体用組成物、耐熱絶縁体用組成物、及びプリント基板用組成物を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0016] 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。

[0017] 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「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。「膜」についても同様である。

[0018] <ブロック共重合体>

本発明のいくつかの実施形態において、ブロック共重合体は、ポリイミドブロック（B1）とポリアミド酸ブロック（BA）とを含む。ブロック共重合体は、少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上である基（X）を含む。本開示において、「少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上である基（X）」を単に「基（X）」又は「炭化水素基（X）」という場合がある。

[0019] ポリアミド酸ブロック（BA）は、アミド酸結合が閉環することにより、ポリイミドブロック（B1）とは異なるポリイミドブロック（B1-A）になるブロックであってよい。ブロック共重合体は、ポリイミドブロック（B1）及びポリアミド酸ブロック（BA）とは異なる任意のブロックを更に含んでよい。ブロック共重合体は、1種又は2種以上の任意のブロックを含んでよい。

[0020] 本開示において、ブロックが同じか異なるかは、ブロックに含まれる構造単位によって区別できる。例えば、一方のブロックに含まれ、他方のブロックには含まれない構造単位が存在する場合、両者は異なるブロックである。異なる2種のブロックの組み合わせの例として、ブロック1が構造単位1を含み、ブロック2が構造単位2を含む場合；ブロック1が構造単位1を含み、ブロック2が構造単位1と構造単位2とを含む場合；ブロック1が構造単位1と構造単位2とを含み、ブロック2が構造単位1と構造単位3とを含む

場合などが挙げられる。ここでの説明に使用した構造単位 1 と構造単位 2 と構造単位 3 は、互いに異なる構造単位である。本開示において、各ブロックに含まれる構造単位の種類の数は 1 又は 2 に限定されず、3 以上であってもよい。本開示において、ブロック共重合体に含まれるブロックの種類数は 2 に限定されず、3 以上であってもよい。

[0021] ポリイミドブロック (B 1) とポリアミド酸ブロック (B A) とを含むブロック共重合体は、ポリマー鎖中に、イミド結合 (「イミド基」ともいう。) 及びアミド酸結合 (「アミド酸構造」又は「アミド酸基」ともいう。) を含む。炭化水素基 (X) は、イミド基とイミド基、アミド酸基とアミド酸基、又は、イミド基とアミド酸基との間に位置する基であってよい。ブロック共重合体は 1 種又は 2 種以上の炭化水素基 (X) を含むことができる。

[0022] 共重合体がブロック構造を有することにより、熱膨張率が低いポリイミドを得ることができる。ブロック共重合体が炭化水素基 (X) を有することにより、誘電率が低く、かつ、誘電正接が低いポリイミドを得ることができる。更に、ブロック共重合体が炭化水素基 (X) を有することにより、吸水率が低いポリイミドが得られやすい。

[0023] [構造単位 (X) を含むブロック共重合体]

本発明のいくつかの実施形態において、ブロック共重合体は、ポリイミドブロック (B 1) とポリアミド酸ブロック (B A) とを含み、基 (X) を有する構造単位 (X) を含む。本開示において、「少なくとも 1 つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも 1 つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が 9 以上である基 (X) を有する構造単位 (X)」を単に「構造単位 (X)」という場合がある。

[0024] ブロック共重合体は、構造単位 (X) 以外の構造単位を含んでよい。構造単位 (X) 以外の構造単位として、例えば、後述する構造単位 (Y) が挙げられる。構造単位 (Y) は、炭化水素基 (X) を有しない構造単位である。

[0025] ブロック共重合体においては、ポリイミドブロック (B 1) 及びポリアミド酸ブロック (B A) のいずれか一方のみが、構造単位 (X) を含むか、又

は、ポリイミドブロック（B1）及びポリアミド酸ブロック（BA）の両方が、構造単位（X）を含む。ポリイミドブロック（B1）及びポリアミド酸ブロック（BA）は、それぞれ独立に、1種又は2種以上の構造単位（X）を含んでよい。ブロック共重合体が構造単位（Y）を含む場合、ポリイミドブロック（B1）及びポリアミド酸ブロック（BA）のいずれか一方のみが、構造単位（Y）を含んでよく、又は、ポリイミドブロック（B1）及びポリアミド酸ブロック（BA）の両方が、構造単位（Y）を含んでよい。ポリイミドブロック（B1）及びポリアミド酸ブロック（BA）は、それぞれ独立に、1種又は2種以上の構造単位（Y）を含んでよい。

[0026]（構造単位（X））

構造単位（X）は、炭化水素基（X）を少なくとも含む。構造単位（X）は、イミド基及びアミド酸基の少なくとも一方を更に含んでよい。イミド基及びアミド酸基に含まれる炭素の数は、炭化水素基（X）における少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数に含まれない。例えば、構造単位（X）は、炭化水素基（X）と、イミド基又はアミド酸基とを含む構造単位である。ブロック共重合体は、構造単位（X）に含まれる炭化水素基（X）と、イミド基又はアミド酸基とをポリマー鎖中に含んでよい。構造単位（X）は、1種又は2種以上の炭化水素基（X）を含んでよい。構造単位（X）は、炭化水素基（X）、イミド基及びアミド酸基以外の任意の基を更に含んでよい。任意の基として、例えば、炭化水素基（X）に該当しない有機基が挙げられる。本開示において、有機基は、少なくとも1つの炭素原子を含む基である。本開示において、炭化水素基（X）に該当しない、炭化水素基（X）以外の有機基を「有機基（Y）」という場合がある。有機基（Y）は、イミド基とイミド基、アミド酸基とアミド酸基、又は、イミド基とアミド酸基との間に位置する基であってよい。ブロック共重合体は、有機基（Y）をポリマー鎖中に含んでよい

[0027]（炭化水素基（X））

炭化水素基（X）は、少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含む。炭化

水素基（X）において、少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数は、9以上である。炭化水素基（X）が1つの非芳香族炭化水素基を含む場合、合計の炭素数は、該1つの非芳香族炭化水素基に含まれる全ての炭素数を意味する。炭化水素基（X）が2つ以上の非芳香族炭化水素基を含む場合、合計の炭素数は、該2つ以上の非芳香族炭化水素基に含まれる全ての炭素数を意味する。炭化水素基（X）が非芳香族炭化水素基を2つ以上含む場合、非芳香族炭化水素基は互いに同一でも異なってもよい。炭化水素基（X）は、非芳香族炭化水素基以外の任意の基を更に含んでよい。炭化水素基（X）は、例えば、1～4価の基である。構造単位（X）は、好ましくは2～4価の炭化水素基（X）を含み、より好ましくは2価又は4価の炭化水素基（X）を含み、更に好ましくは2価の炭化水素基（X）を含む。


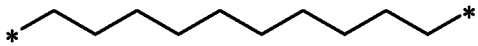
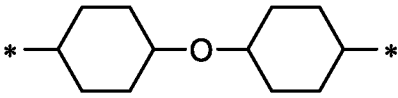
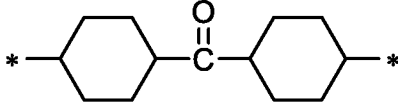
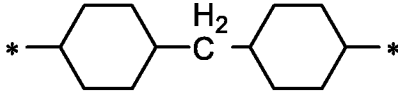
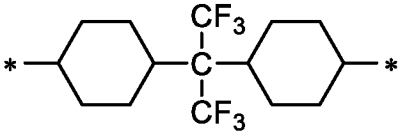
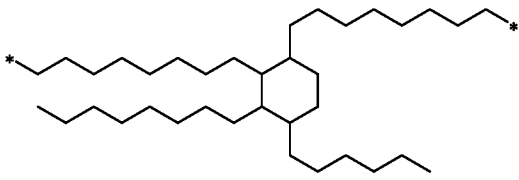
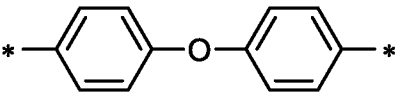
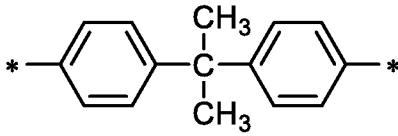

[0028] 非芳香族炭化水素基は、芳香環を含まない、非芳香族性である炭化水素基である。非芳香族炭化水素基は、例えば、飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、飽和脂環式炭化水素基、不飽和脂環式炭化水素基、又は、これらから選択される2種以上からなる基である。飽和脂肪族炭化水素基は、直鎖状又は分岐状であってよい。不飽和脂肪族炭化水素基は、直鎖状又は分岐状であってよい。炭化水素基（X）が2つ以上の非芳香族炭化水素基を含む場合、2つ以上の非芳香族炭化水素基は互いに同じであっても異なってもよい。

[0029] 以下に、炭化水素基（X）と、該炭化水素基（X）に含まれる少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数の例とを挙げる。また、参考例として、有機基（Y）と、該有機基（Y）に含まれる少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数の例を挙げる。後述するように、 $-C(O)-$ 基に含まれる炭素数は、合計の炭素数に含めない。本開示において、式中の「*」は、他の原子との結合位置を表す。

[0030]

[表1]

表 1

	基	炭素数
炭化水素基 (X)		9
		10
		12
		12
		13
		15
		36
有機基 (Y)		0
		3
		6

[0031] 炭化水素基 (X) に含まれる少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数は、9～50であってよい。炭素数は、例えば、12以上、16以上、20以上、24以上、28以上、32以上、又は36以上である。炭素数は、例えば、48以下、44以下、40以下、又は36以下である。炭素数は、例えば、12～48、20～44、又は28～40である。非芳香族

炭化水素基の合計の炭素数が9以上である場合、自由体積の増加、極性の低下等の理由により、誘電率が低く、かつ、誘電正接が低いポリイミドを得ることができると考えられる。非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が50以下である場合、溶媒への良好な溶解性を保つことができる。ブロック共重合体が炭化水素基(X)の代わりに芳香族炭化水素基及び複素芳香環化合物基の合計の炭素数が9以上である基を有していても、自由体積が小さいために、誘電率が低く、かつ、誘電正接が低いポリイミドを得ることができない。

[0032] 以下に、炭化水素基(X)が含み得る、飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、飽和脂環式炭化水素基、不飽和脂環式炭化水素基、及び、これらから選択される2種以上からなる基の例を挙げる。以下の例は、本開示における飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、飽和脂環式炭化水素基、不飽和脂環式炭化水素基、及び、これらから選択される2種以上からなる基に適用され得る。

[0033] 飽和脂肪族炭化水素基の炭素数は、例えば、1~50、2~40、3~30、4~20、又は5~10である。飽和脂肪族炭化水素基は、例えば、直鎖状又は分岐状のアルカンから1~4個の水素原子を除いた原子団である。アルカンの例として、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキササン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサン、ヘンエイコサン、ドコサン、トリコサン、テトラコサン、ヘキサコサン、オクタコサン、トリアコンタン、テトラコンタン、及びペンタコンタンが挙げられる。

[0034] 不飽和脂肪族炭化水素基の炭素数は、例えば、2~50、2~40、3~30、4~20、又は5~10である。不飽和脂肪族炭化水素基に含まれる炭素-炭素不飽和結合は、1個以上であり、例えば、5個以下、4個以下、3個以下、又は2個以下であってよい。不飽和脂肪族炭化水素は、1個の炭素-炭素二重結合を含むアルケン、又は、1個の炭素-炭素三重結合を含むアルキンであってよい。不飽和脂肪族炭化水素基は、例えば、直鎖状又は分

岐状のアルケンから1～4個の水素原子を除いた原子団、又は、直鎖状又は分岐状のアルキンから1～4個の水素原子を除いた原子団である。アルケンの例として、エテン、プロペン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、トリデセン、テトラデセン、ペンタデセン、ヘキサデセン、ヘプタデセン、オクタデセン、ノナデセン、エイコセン、ヘンエイコセン、ドコセン、トリコセン、テトラコセン、ペンタコセン、ヘキサコセン、ヘプタコセン、オクタコセン、ノナコセン、トリアコンテン、テトラコンテン、及びペンタコンテンが挙げられる。アルキンの例として、エチン、プロピン、ブチン、ペンチン、ヘキシン、ヘプチン、オクチン、ノニン、デシン、ウンデシン、ドデシン、トリデシン、テトラデシン、ペンタデシン、ヘキサデシン、ヘプタデシン、オクタデシン、ノナデシン、エイコシン、ヘンエイコシン、ドコシン、トリコシン、テトラコシン、ペンタコシン、ヘキサコシン、ヘプタコシン、オクタコシン、ノナコシン、トリアコンチン、テトラコンチン、及びペンタコンチンが挙げられる。

[0035] 飽和脂環式炭化水素基の炭素数は、例えば、3～20、4～16、5～10、又は6～8である。飽和脂環式炭化水素基は、例えば、シクロアルカンから1～4個の水素原子を除いた原子団である。シクロアルカンの例として、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、ノルボルナン、デカリン、ビスシクロブタン、ビスシクロヘキサン、ビスシクロオクタン、スピロペンタン、スピロヘプタン、グアドリシクラン、及びアダマンタンが挙げられる。

[0036] 不飽和脂環式炭化水素基の炭素数は、例えば、4～20、5～10、又は6～8である。不飽和脂肪族炭化水素基に含まれる炭素-炭素不飽和結合は、1個以上であり、例えば、5個以下、4個以下、3個以下、又は2個以下であってよい。不飽和脂肪族炭化水素は、1個の炭素-炭素二重結合を含むシクロアルケン、又は、1個の炭素-炭素三重結合を含むシクロアルキンであってよい。不飽和脂環式炭化水素基は、例えば、シクロアルケンから1～

4個の水素原子を除いた原子団、又は、シクロアルキンから1～4個の水素原子を除いた原子団である。不飽和脂環式炭化水素の例として、シクロブテン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、シクロヘプテン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、及びビスシクロオクタジエンが挙げられる。

[0037] これらから選択される2種以上からなる基の炭素数は、例えば、4～50、9～50、16～48、24～44、又は32～40である。これらから選択される2種以上からなる基は、飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、飽和脂環式炭化水素基、及び不飽和脂環式炭化水素基からなる群から選択される2種以上の基からなり、前記2種以上の基が互いに結合している基である。これらから選択される2種以上を有する基は、例えば、飽和脂肪族炭化水素基と飽和脂環式炭化水素基とからなる基、飽和脂肪族炭化水素基と不飽和脂環式炭化水素基とからなる基、不飽和脂肪族炭化水素基と飽和脂環式炭化水素基とからなる基、及び不飽和脂肪族炭化水素基と不飽和脂環式炭化水素基とからなる基からなる群から選択される少なくとも1種を含む。

[0038] 炭化水素基(X)が含むことができる任意の基として、例えば、芳香族炭化水素基、芳香族複素環化合物基、及びヘテロ原子を含む基が挙げられる。以下の例は、本開示における芳香族炭化水素基、芳香族複素環化合物基、及びヘテロ原子を含む基に適用され得る。

[0039] 芳香族炭化水素基の炭素数は、例えば、6～30、6～20、又は6～10である。芳香族炭化水素基は、例えば、芳香族炭化水素から1～4個の水素原子を除いた原子団である。芳香族炭化水素の例として、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン、及びペンタンが挙げられる。芳香族複素環化合物基の炭素数は、2～30、4～20、又は5～10である。芳香族複素環化合物基は、例えば、芳香族複素環化合物から1～4個の水素原子を除いた原子団である。芳香族複素環化合物の例として、ピリジン、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、及びベンゾチオフェンが挙げられる。

[0040] ヘテロ原子を含む基としては、例えば、ヘテロ原子を含む連結基（但し、イミド基及びアミド酸基を除く。）、及び、ヘテロ原子を含む置換基が挙げられる。ヘテロ原子を含む連結基の例として、オキシ基、チオ基、スルホニル基、スルフィニル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、イミノ基等が挙げられる。ヘテロ原子を含む置換基の例として、ヒドロキシ基、メルカプト基、スルホ基、スルフィノ基、カルボキシ基、フルオロ基、クロロ基等が挙げられる。本開示において、ヘテロ原子を含む基に含まれる—C(O)—基の炭素数は、少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数に含めない。

[0041] 炭化水素基（X）は、例えば、炭素数9以上の非芳香族炭化水素基からなる。炭化水素基（X）が非芳香族炭化水素基からなる場合、炭化水素基（X）は、芳香族炭化水素基と芳香族複素環化合物基とヘテロ原子を含む基とを含まない。炭化水素基（X）は、例えば、炭素数9以上の飽和脂肪族炭化水素基；炭素数9以上の不飽和脂肪族炭化水素基；炭素数9以上の飽和脂環式炭化水素基；炭素数9以上の不飽和脂環式炭化水素基；又は、飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、飽和脂環式炭化水素基、及び不飽和脂環式炭化水素基から選択される2種以上からなる炭素数9以上の基である。飽和脂肪族炭化水素基は、直鎖状又は分岐状であってよい。不飽和脂肪族炭化水素基は、直鎖状又は分岐状であってよい。炭化水素基（X）が炭素数9以上の非芳香族炭化水素基からなる場合、ブロック共重合体に含まれる極性基の濃度を低くしやすい。

[0042] 炭化水素基（X）は、好ましくは飽和脂環式炭化水素基及び不飽和脂環式炭化水素基からなる群から選択される少なくとも1種の基を含み、より好ましくは飽和脂環式炭化水素基を含む。ブロック共重合体が、飽和脂環式炭化水素基及び不飽和脂環式炭化水素基の少なくとも一方を含む場合、誘電率がより低いポリイミドが得られやすい傾向がある。その理由は、ポリイミドが脂環式構造を持つことによって自由体積が増加するためであると推測される。但し、本発明は以上の推測によって限定されない。

[0043] 炭化水素基（X）は、好ましくは、炭素数6以上の直鎖状の飽和脂肪族炭化水素基、及び、炭素数6以上の直鎖状の不飽和脂肪族炭化水素基からなる群から選択される少なくとも1種の基を含み、より好ましくは炭素数6以上の直鎖状の飽和脂肪族炭化水素基を含む。ブロック共重合体が、炭素数6以上の直鎖状の飽和脂肪族炭化水素基、及び、炭素数6以上の直鎖状の不飽和脂肪族炭化水素基の少なくとも一方を含む場合、誘電正接がより低いポリイミドが得られやすい傾向がある。その理由は、ポリイミドが長鎖構造を持つことによって、ポリイミド中のイミド基の濃度が低くなる、つまり、ポリイミド中の極性基の数が相対的に減少するためであると推測される。但し、本発明は以上の推測によって限定されない。

[0044] 炭化水素基（X）は、好ましくは、下記式（G1）で表される基を含む。

[0045] [化3]

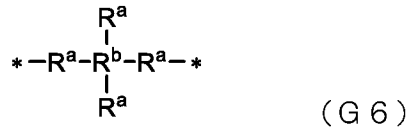
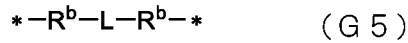
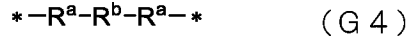
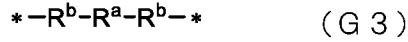


[0046] 式中、R^xは、少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上である基（X）を表す。

[0047] 炭化水素基（X）は、より好ましくは、下記式（G2）で表される基～下記式（G6）で表される基からなる群から選択される少なくとも1種を含む。

[0048]

[化4]

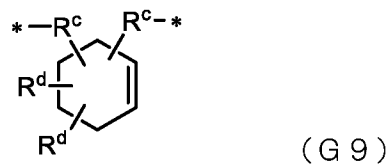
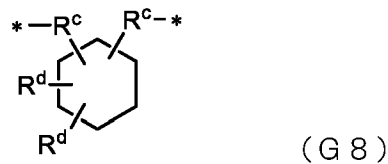
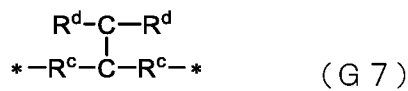


[0049] 式中、 R^a は、それぞれ独立に、直鎖状又は分岐状の飽和脂肪族炭化水素基（炭素数は、例えば1以上、6以上、又は8以上）、又は、直鎖状又は分岐状の不飽和脂肪族炭化水素基（炭素数は、例えば1以上、6以上、又は8以上）を表し、好ましくは直鎖状の飽和脂肪族炭化水素基（炭素数は、例えば1以上、6以上、又は8以上）又は直鎖状の不飽和脂肪族炭化水素基（炭素数は、例えば1以上、6以上、又は8以上）を表す。 R^b は、それぞれ独立に、飽和脂環式炭化水素基又は不飽和脂環式炭化水素基を表し、好ましくは飽和脂環式炭化水素基（炭素数は、例えば6（シクロヘキサン基）又は7（ノルボルナン基））を表す。 L は、単結合又はヘテロ原子を含む連結基（但し、イミド基及びアミド酸基を除く。）を表す。 R^a 及び R^b は、それぞれ独立に、置換基を有しても、又は、置換基を有しなくてもよい。 R^a 及び R^b の炭素数の上限は、例えば、48以下、44以下、40以下、又は36以下である。

[0050] 炭化水素基（X）は、更に好ましくは、下記式（G7）で表される基、下記式（G8）で表される基、及び、下記式（G9）で表される基からなる群から選択される少なくとも1種を含む。これらの基は、ブロック共重合体を

得るためのモノマーとして、例えばダイマージアミンを用いることによってブロック共重合体に導入できる。炭化水素基（X）は、特に好ましくは式（G 8）で表される基を含む。構造単位（X）が、式（G 7）で表される基、式（G 8）で表される基、及び式（G 9）で表される基からなる群から選択される少なくとも1種を含む場合、低誘電率、低誘電正接、及び低熱膨張率の十分な効果が得られやすい傾向がある。

[0051] [化5]



[0052] 式中、R^cは、それぞれ独立に、直鎖状のアルキレン基又は直鎖状のアルケニレン基（炭素数は、例えば6以上、8以上、又は9以上）を表し、R^dは、それぞれ独立に、直鎖状のアルキル基又は直鎖状のアルケニル基（炭素数は、例えば6以上、8以上、又は9以上）を表す。R^c及びR^dは、それぞれ独立に、置換基を有しても、又は、置換基を有しなくてもよい。R^c及びR^dの炭素数の上限は、例えば、48以下、44以下、40以下、又は36以下である。

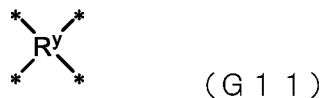
[0053] （有機基（Y））

構造単位（X）は、有機基（Y）を含むことができる。有機基（Y）は、例えば、飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、飽和脂環式炭化水素基、不飽和脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環化合物基、及びこれらから選択される2種以上からなる基からなる群から選択され

る少なくとも1種を含む基である。有機基（Y）が少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含む場合、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基に含まれる合計の炭素数は、8以下である。有機基（Y）は、芳香族炭化水素基を含むことが好ましい。有機基（Y）は、ヘテロ原子を含む連結基、ヘテロ原子を含む置換基等を更に含んでよい。有機基（Y）は、例えば、1～4価の基である。構造単位（X）は、好ましくは2～4価の有機基（Y）を含み、より好ましくは2価又は4価の有機基（Y）を含み、更に好ましくは4価の有機基（Y）を含む。

[0054] 有機基（Y）は、好ましくは、下記式（G11）で表される基を含む。

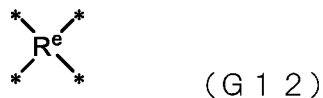
[0055] [化6]



[0056] 式中、R^yは、有機基（Y）を表す。

[0057] 有機基（Y）は、より好ましくは、下記式（G12）で表される基～下記式（G14）で表される基からなる群から選択される少なくとも1種を含む。

[0058] [化7]



[0059] 式中、R^eは、それぞれ独立に、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環化合物基を表し、好ましくは芳香族炭化水素基を表し、より好ましくはベンゼン基を表す。R^fは、直鎖状又は分岐状の飽和脂肪族炭化水素基、又は、直鎖状又

は分岐状の不飽和脂肪族炭化水素基を表す。R^fの炭素数は、8以下である。Lは、単結合又はヘテロ原子を含む連結基（但し、イミド基及びアミド酸基を除く。）を表す。R^o及びR^fは、それぞれ独立に、置換基を有しても、又は、置換基を有しなくてもよい。

[0060] 構造単位（X）の例として、後述の式（X 1）で表される構造単位及び式（X A）で表される構造単位が挙げられる。好ましい実施形態において、構造単位（X）は、式（X 1）で表される構造単位及び式（X A）で表される構造単位からなる群から選択される少なくとも1種を含む。構造単位（X）の例として、後述の構造単位（X d）が挙げられる。好ましい実施形態において、構造単位（X）は、構造単位（X d）を含む。

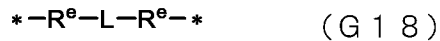
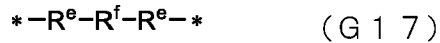
[0061]（構造単位（Y））

ブロック共重合体は、構造単位（Y）を含むことができる。構造単位（Y）は、炭化水素基（X）を有しない構造単位である。構造単位（Y）は、例えば、上述の有機基（Y）を有してよい。構造単位（Y）は、イミド基及びアミド酸基の少なくとも一方を更に含んでよい。例えば、構造単位（Y）は、有機基（Y）と、イミド基又はアミド酸基とを含む構造単位である。ブロック共重合体は、構造単位（Y）に含まれる有機基（Y）と、イミド基又はアミド酸基とをポリマー鎖中に含んでよい。構造単位（Y）は、1種又は2種以上の有機基（Y）を含んでよい。

[0062] 構造単位（Y）において、有機基（Y）は、好ましくは上述の式（G 1 1）で表される基と下記式（G 1 5）で表される基とを含み、より好ましくは、上述の式（G 1 2）で表される基～式（G 1 4）で表される基からなる群から選択される少なくとも1種と、下記式（G 1 6）で表される基～下記式（G 1 8）で表される基からなる群から選択される少なくとも1種とを含む。

[0063]

[化8]



[0064] 式中、 R^{y} は、有機基（ Y ）を表す。 R^{e} は、それぞれ独立に、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環化合物基を表し、好ましくは芳香族炭化水素基を表し、より好ましくはベンゼン基を表す。 R^{f} は、直鎖状又は分岐状の飽和脂肪族炭化水素基、又は、直鎖状又は分岐状の不飽和脂肪族炭化水素基を表す。 R^{f} の炭素数は、8以下である。 L は、単結合又はヘテロ原子を含む連結基（但し、イミド基及びアミド酸基を除く。）を表す。 R^{e} 及び R^{f} は、それぞれ独立に、置換基を有しても、又は、置換基を有しなくてもよい。

[0065] 構造単位（ Y ）の例として、後述の式（ $\text{Y } 1$ ）で表される構造単位及び式（ Y A ）で表される構造単位が挙げられる。好ましい実施形態において、構造単位（ Y ）は、式（ $\text{Y } 1$ ）で表される構造単位及び式（ Y A ）で表される構造単位からなる群から選択される少なくとも1種を含む。構造単位（ Y ）の例として、後述の構造単位（ Y d ）が挙げられる。好ましい実施形態において、構造単位（ Y ）は、構造単位（ Y d ）を含む。

[0066] [式（ $\text{X } 1$ ）で表される構造単位及び／又は式（ X A ）で表される構造単位を含むブロック共重合体]

本発明のいくつかの実施形態において、ブロック共重合体は、ポリイミドブロック（ $\text{B } 1$ ）とポリアミド酸ブロック（ B A ）とを含み、下記式（ $\text{X } 1$ ）で表される構造単位及び下記式（ X A ）で表される構造単位からなる群から選択される少なくとも1種の構造単位を含む。ブロック共重合体の例として、ポリイミドブロック（ $\text{B } 1$ ）が式（ $\text{X } 1$ ）で表される構造単位を含むブロック共重合体；ポリアミド酸ブロック（ B A ）が式（ X A ）で表される構

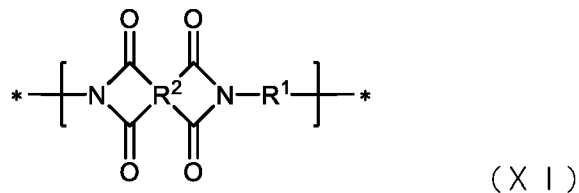
造単位を含むブロック共重合体；ポリイミドブロック（B I）が式（X I）で表される構造単位を含み、かつ、ポリアミド酸ブロック（B A）が式（X A）で表される構造単位を含むブロック共重合体等が挙げられる。

[0067] ブロック共重合体は、下記式（X I）で表される構造単位及び下記式（X A）で表される構造単位以外の構造単位を含んでよい。下記式（X I）で表される構造単位及び下記式（X A）で表される構造単位以外の構造単位として、例えば、後述する式（Y I）で表される構造単位及び式（Y A）で表される構造単位が挙げられる。ブロック共重合体は、式（Y I）で表される構造単位及び式（Y A）で表される構造単位からなる群から選択される少なくとも1種の構造単位を含むことができる。式（Y I）で表される構造単位及び式（Y A）で表される構造単位は、炭化水素基（X）を有しない。

[0068] 式（X I）で表される構造単位及び式（X A）で表される構造単位は、構造単位（X）に該当する構造単位であり、式（X I）で表される構造単位及び式（X A）で表される構造単位の例として、後述の構造単位（X d）が挙げられる。式（Y I）で表される構造単位及び式（Y A）で表される構造単位は、構造単位（Y）に該当する構造単位であり、式（Y I）で表される構造単位及び式（Y A）で表される構造単位の例として、後述の構造単位（Y d）が挙げられる。

[0069] （式（X I）で表される構造単位）

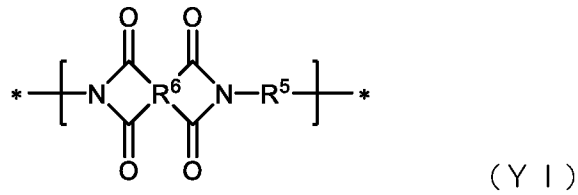
[0070] [化9]



[0071] 式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、有機基を表し、R¹及びR²の少なくとも一方は、炭化水素基（X）である。

[0072] 式（X I）で表される構造単位において、例えば、R¹は炭化水素基（X）であり、R²は有機基（Y）であり、好ましくは、R¹は式（G 2）で表され

[化11]

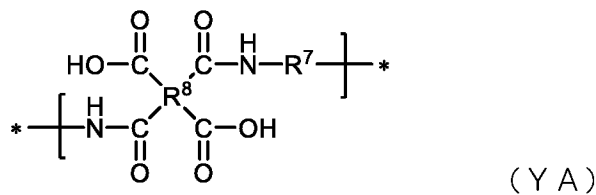


[0080] 式中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、有機基（Y）を表す。

[0081] 式（Y1）で表される構造単位において、例えば、 R^5 は式（G16）で表される基～式（G18）で表される基からなる群から選択される基であり、 R^6 は式（G12）で表される基～式（G14）で表される基からなる群から選択される基であり；好ましくは、 R^5 は式（G16）で表される基又は式（G18）で表される基であり、 R^6 は式（G12）で表される基又は式（G14）で表される基であり；より好ましくは、 R^5 は式（G16）で表され R^6 がベンゼン基又は式（18）で表され R^6 がベンゼン基であり、 R^6 は式（G12）で表され R^6 がベンゼン基又は式（14）で表され R^6 がベンゼン基である。

[0082] （式（YA）で表される構造単位）

[0083] [化12]



[0084] 式中、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、有機基（Y）を表す。

[0085] 式（YA）で表される構造単位において、例えば、 R^7 は式（G16）で表される基～式（G18）で表される基からなる群から選択される基であり、 R^8 は式（G12）で表される基～式（G14）で表される基からなる群から選択される基であり；好ましくは、 R^7 は式（G16）で表される基又は式（G18）で表される基であり、 R^8 は式（G12）で表される基又は式（G14）で表される基であり；より好ましくは、 R^7 は式（G16）で表され R^8

がベンゼン基又は式(18)で表されR^oがベンゼン基であり、R⁸は式(G12)で表されR^oがベンゼン基又は式(14)で表されR^oがベンゼン基である。

[0086] (含有率等)

ポリイミドブロック(B1)は、式(X1)で表される構造単位を含むことが好ましく、式(X1)で表される構造単位であって、炭化水素基(X)が飽和脂環式炭化水素基を含む構造単位を含むことがより好ましい。

[0087] ポリイミドブロック(B1)において、炭化水素基(X)の含有率は、R¹~R⁸の合計の質量を基準として、好ましくは、0~70質量%、10~60質量%、又は20~50質量%である。特に炭化水素基(X)の含有率が20質量%以上である場合、誘電率が低く、かつ、誘電正接が低いポリイミドが得られやすい。ポリイミドブロック(B1)において、有機基(Y)の含有率は、R¹~R⁸の合計の質量を基準として、好ましくは、0~60質量%、2~50質量%、又は4~40質量%である。特に芳香族炭化水素基及び芳香族複素環化合物基の少なくとも一方を含む有機基(Y)の含有率が4質量%以上である場合、良好な機械的強度及び耐熱性を有するポリイミドが得られやすい。本開示において、ブロック又はポリマーに含まれる構造によっては、「R¹~R⁸の合計の質量」におけるR¹~R⁸のいずれか1つ以上の質量が0であってよい。

[0088] ポリアミド酸ブロック(BA)は、式(YA)で表される構造単位を含むことが好ましく、式(YA)で表される構造単位であって、有機基(Y)が芳香族炭化水素基を含む構造単位を含むことがより好ましい。

[0089] ポリアミド酸ブロック(BA)において、炭化水素基(X)の含有率は、R¹~R⁸の合計の質量を基準として、好ましくは、0~80質量%、0~50質量%、又は0~30質量%である。ポリアミド酸ブロック(BA)において、有機基(Y)の含有率は、R¹~R⁸の合計の質量を基準として、好ましくは、20~100質量%、30~80質量%、又は40~60質量%である。特に芳香族炭化水素基及び芳香族複素環化合物基の少なくとも一方を

含む有機基（Y）の含有率が40質量%以上である場合、良好な機械的強度及び耐熱性を有するポリイミドが得られやすい。

[0090] ブロック共重合体において、炭化水素基（X）の含有率は、 $R^1 \sim R^8$ の合計の質量を基準として、好ましくは、5～70質量%、10～60質量%、又は20～50質量%である。誘電率及び誘電正接を低くする観点からは、炭化水素基（X）の含有率は大きいことが好ましい。特に炭化水素基（X）の含有率が10質量%以上である場合、誘電率が低く、かつ、誘電正接が低いポリイミドが得られやすい。

[0091] ブロック共重合体において、有機基（Y）の含有率は、 $R^1 \sim R^8$ の合計の質量を基準として、好ましくは、30～95質量%、40～90質量%、又は50～80質量%である。良好な機械的強度及び耐熱性を得る観点からは、有機基（Y）は芳香族炭化水素基及び芳香族複素環化合物基の少なくとも一方を含むことが好ましく、このような有機基（Y）の含有率が大きいことが好ましい。特に芳香族炭化水素基及び芳香族複素環化合物基の少なくとも一方を含む有機基（Y）の含有率が50質量%以上である場合、良好な機械的強度及び耐熱性を有するポリイミドが得られやすい。

[0092] （任意の構造単位）

ブロック共重合体は、式（Y1）で表される構造単位及び式（YA）で表される構造単位以外にも、更に別の任意の構造単位を含むことができる。ブロック共重合体において、別の任意の構造単位の含有率は、例えば、ブロック共重合体に含まれる全構造単位の合計の質量を基準として、0～10質量%、又は0～5質量%である。別の任意の構造単位として、例えば、3官能以上のポリアミンに由来する構造又は3官能以上のポリイソシアネートに由来する構造を含む構造単位、アミド結合（アミド基ともいう。）を有する構造単位、イミド基とアミド基とを有する構造単位、アミド酸基とアミド基とを有する構造単位等の任意の構造単位を含むことができる。これらの任意の構造単位は、炭化水素基（X）を含んでもよく、又は、含まなくてもよい。

[0093] [ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造とテトラカルボン酸二無水

物に由来する構造とを含むブロック共重合体]

本発明のいくつかの実施形態において、ブロック共重合体は、ポリイミドブロック（B1）とポリアミド酸ブロック（BA）とを含み、ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造とテトラカルボン酸二無水物に由来する構造とを有し、前記ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造及び前記テトラカルボン酸二無水物に由来する構造の少なくとも一方が、炭化水素基（X）を有する構造を含む。炭化水素基（X）を有する構造の例として、炭化水素基（X）を有するジアミン又はジイソシアネートに由来する構造と、炭化水素基（X）を有するテトラカルボン酸二無水物に由来する構造とが挙げられる。本開示において、「ジアミン又はジイソシアネート」は、「ジアミン及びジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも1種の化合物」を意味する。

[0094] 好ましい実施形態において、少なくともジアミン又はジイソシアネートに由来する構造が、炭化水素基（X）を有するジアミン又はジイソシアネートに由来する構造を含む。テトラカルボン酸二無水物に由来する構造が、炭化水素基（X）を有するテトラカルボン酸二無水物に由来する構造を含んでもよい。

[0095] 好ましい実施形態において、少なくともテトラカルボン酸二無水物に由来する構造が、有機基（Y）を有するテトラカルボン酸二無水物に由来する構造を含む。ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造が、有機基（Y）を有するジアミン又はジイソシアネートに由来する構造を含んでもよい。

[0096] 本開示において、ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造とテトラカルボン酸二無水物に由来する構造とを有し、前記ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造及び前記テトラカルボン酸二無水物に由来する構造の少なくとも一方が、炭化水素基（X）を有する構造を含む構造単位を「構造単位（Xd）」という場合がある。

[0097] （炭化水素基（X）を有するジアミン）

炭化水素基（X）を有するジアミンは、例えば、下記式（Ax）で表すこ

とができる。

[0098] [化13]



[0099] 式中、 R^{\times} は、炭化水素基 (X) を表す。 R^{\times} の例として、上述の式 (G 2) で表される基～式 (G 9) で表される基が挙げられる。

[0100] 炭化水素基 (X) を有するジアミンの具体例として、以下が挙げられる。

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炭素数が9以上のジアミン；

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炭素数が9以上のジアミン；

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等の飽和脂環式炭化水素基を有する炭素数が9以上のジアミン；

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炭素数が9以上のジアミン；

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-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；及び、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化合物であるジアミンなどの炭素数が9以上

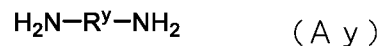
のダイマージアミン

[0101] 炭素数が9以上のダイマージアミンの市販品としては、例えば、クローダジャパン株式会社製の「PRIAMINE 1075」、「PRIAMINE 1074」等が挙げられる。

[0102] (有機基 (Y) を有するジアミン)

有機基 (Y) を有するジアミンは、例えば、下記式 (A_y) で表すことができる。

[0103] [化14]



[0104] 式中、R^yは、有機基 (Y) を表す。R^yの例として、上述の式 (G16) で表される基～式 (G18) で表される基が挙げられる。

[0105] 有機基 (Y) を有するジアミンの具体例として、以下が挙げられる。

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-ジアミノヘキサン等の飽和脂肪族炭化水素基を有する炭素数が8以下のジアミン；

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) シクロヘキサン等の飽和脂肪族炭化水素基を有する炭素数が8以下のジアミン；

1, 4-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、1, 4-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) プロパン等の芳香族炭化水素基を有する、非芳香族炭化水素基の炭素数が8以下のジアミン

[0106] (炭化水素基 (X) を有するジイソシアネート)

炭化水素基 (X) を有するジイソシアネートは、例えば、下記式 (I_x) で表すことができる。

[0107] [化15]



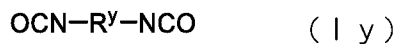
[0108] 式中、 R^x は、炭化水素基（X）を表す。 R^x の例として、上述の式（G 2）で表される基～式（G 9）で表される基が挙げられる。

[0109] 炭化水素基（X）を有するジイソシアネートの具体例として、アミノ基をイソシアネート基に置き換えた以外は上述のジアミンの具体例として示した化合物と同じ構造を持つ化合物が挙げられる。

[0110] （有機基（Y）を有するジイソシアネート）

有機基（Y）を有するジイソシアネートは、例えば、下記式（1 y）で表すことができる。

[0111] [化16]



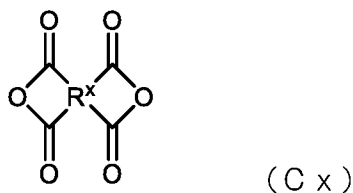
[0112] 式中、 R^y は、有機基（Y）を表す。 R^y の例として、上述の式（G 1 6）で表される基～式（G 1 8）で表される基が挙げられる。

[0113] 有機基（Y）を有するジイソシアネートの具体例として、アミノ基をイソシアネート基に置き換えた以外は上述のジアミンの具体例として示した化合物と同じ構造を持つ化合物が挙げられる。

[0114] （炭化水素基（X）を有するテトラカルボン酸二無水物）

炭化水素基（X）を有するテトラカルボン酸二無水物は、例えば、下記式（C x）で表すことができる。

[0115] [化17]



[0116] 式中、 R^x は、炭化水素基（X）を表す。炭化水素基（X）の好ましい例は、上述のとおりである。

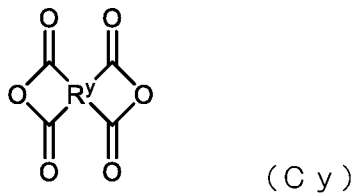
[0117] 炭化水素基（X）を有するテトラカルボン酸二無水物の具体例として、以下が挙げられる。以下の「炭素数」は、炭化水素基（X）の炭素数であり、以下の「炭素数」にカルボン酸無水物基に含まれる炭素の数は含まれない。

3, 3', 4, 4' -ビスクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス（3, 4-ジカルボキシクロヘキシル）プロパン二無水物等の脂環式炭化水素基を有する炭素数9以上のテトラカルボン酸二無水物

[0118] （有機基（Y）を有するテトラカルボン酸二無水物）

有機基（Y）を有するテトラカルボン酸二無水物は、例えば、下記式（C_y）で表すことができる。

[0119] [化18]



[0120] 式中、R^yは、有機基（Y）を表す。R^yの例として、上述の式（G12）で表される基～式（G14）で表される基が挙げられる。

[0121] 有機基（Y）を有するテトラカルボン酸二無水物の具体例として、以下が挙げられる。以下の「炭素数」は、有機基（Y）に含まれる非芳香族炭化水素基の炭素数であり、以下の「炭素数」に芳香環及びカルボン酸無水物基に含まれる炭素の数は含まれない。

1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ヘキサント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炭素数8以下の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, 4, 5-シクロヘキサント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炭素数8以下のテトラカルボン酸二無水物；

ピロメリット酸二無水物、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、 3， 3’， 4， 4’
-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
無水物、 3， 4’ -オキシジフタル酸無水物等の芳香族炭化水素基を有する
炭素数 8 以下のテトラカルボン酸二無水物；

ピリジンテトラカルボン酸二無水物、 チオフェンテトラカルボン酸二無水
物等の芳香族複素環化合物基を有する炭素数 8 以下のテトラカルボン酸二無
水物

[0122] ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造は、好ましくは、炭化水素
基 (X) を有するジアミン又はジイソシアネートに由来する構造を含み；よ
り好ましくは、飽和脂肪族炭化水素基を有する炭素数が 9 以上のジアミンに
由来する構造、不飽和脂肪族炭化水素基を有する炭素数が 9 以上のジアミン
に由来する構造、飽和脂環式炭化水素基を有する炭素数が 9 以上のジアミン
に由来する構造、不飽和脂環式炭化水素基を有する炭素数が 9 以上のジアミ
ンに由来する構造、及び炭素数が 9 以上のダイマージアミンに由来する構造
からなる群から選択される少なくとも 1 種を含み；更に好ましくは、炭素数
が 9 以上のダイマージアミンに由来する構造を含む。

[0123] ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造は、好ましくは炭化水素基
(X) を有するジアミン又はジイソシアネートに由来する構造を含み、より
好ましくは、炭化水素基 (X) を有するジアミン又はジイソシアネートに由
来する構造と、芳香族炭化水素基を有するジアミン又はジイソシアネートに
由来する構造とを含む。

[0124] ブロック共重合体において、例えば、ポリアミド酸ブロック (BA) に含
まれるジアミン又はジイソシアネートに由来する構造が、芳香族炭化水素基
を有するジアミン又はジイソシアネートに由来する構造を含む。

[0125] テトラカルボン酸二無水物に由来する構造は、好ましくは、有機基 (Y)
を有するテトラカルボン酸二無水物に由来する構造を含み；より好ましくは
、芳香族炭化水素基を有するテトラカルボン酸二無水物に由来する構造を含
み；更に好ましくは、ピロメリット酸二無水物に由来する構造及び 3， 3’

、4、4′-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物に由来する構造からなる群から選択される少なくとも1種を含む。

[0126] (含有率等)

ポリイミドブロック (B1) において、炭化水素基 (X) を有する構造の含有率は、ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造とテトラカルボン酸二無水物に由来する構造との合計の質量を基準として、例えば0~95質量%であり、好ましくは、40~95質量%、50~95質量%、又は70~90質量%である。特に炭化水素基 (X) を有する構造の含有率が70質量%以上である場合、誘電率が低く、かつ、誘電正接が低いポリイミドが得られやすい。ポリイミドブロック (B1) において、有機基 (Y) を有する構造の含有率は、ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造とテトラカルボン酸二無水物に由来する構造の合計の質量を基準として、例えば5~100質量%であり、好ましくは、5~60質量%、5~50質量%、又は10~30質量%である。特に芳香族炭化水素基及び芳香族複素環化合物基の少なくとも一方を含む有機基 (Y) を有する構造の含有率が10質量%以上である場合、良好な機械的強度及び耐熱性を有するポリイミドが得られやすい。

[0127] ポリアミド酸ブロック (BA) において、炭化水素基 (X) を有する構造の含有率は、ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造とテトラカルボン酸二無水物に由来する構造との合計の質量を基準として、好ましくは、0~60質量%、10~50質量%、又は20~40質量%である。特に炭化水素基 (X) を有する構造の含有率が10質量%以上である場合、誘電率が低く、かつ、誘電正接が低いポリイミドが得られやすい。ポリアミド酸ブロック (BA) において、有機基 (Y) を有する構造の含有率は、ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造とテトラカルボン酸二無水物に由来する構造の合計の質量を基準として、好ましくは、30~100質量%、50~95質量%、又は70~90質量%である。特に芳香族炭化水素基及び芳香族複素環化合物基の少なくとも一方を含む有機基 (Y) を有する構造の含有

率が70質量%以上である場合、良好な機械的強度及び耐熱性を有するポリイミドが得られやすい。

[0128] ブロック共重合体において、炭化水素基（X）を有する構造の含有率は、ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造とテトラカルボン酸二無水物に由来する構造との合計の質量を基準として、好ましくは、3～60質量%、5～50質量%、又は10～40質量%である。誘電率及び誘電正接を低くする観点からは、炭化水素基（X）を有する構造の含有率は大きいことが好ましい。特に炭化水素基（X）を有する構造の含有率が5質量%以上である場合、誘電率が低く、かつ、誘電正接が低いポリイミドが得られやすい。

[0129] ブロック共重合体において、有機基（Y）を有する構造の含有率は、ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造とテトラカルボン酸二無水物に由来する構造の合計の質量を基準として、好ましくは、40～97質量%、50～95質量%、又は60～90質量%である。良好な機械的強度及び耐熱性を得る観点からは、有機基（Y）は芳香族炭化水素基及び芳香族複素環化合物基の少なくとも一方を含むことが好ましく、このような有機基（Y）を有する構造の含有率が大きいことが好ましい。特に芳香族炭化水素基及び芳香族複素環化合物基の少なくとも一方を含む有機基（Y）を有する構造の含有率が50質量%以上である場合、良好な機械的強度及び耐熱性を有するポリイミドが得られやすい。

[0130] （任意の構造）

ブロック共重合体は、ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造とテトラカルボン酸二無水物に由来する構造以外にも、更に別の任意の構造を含むことができる。ブロック共重合体において、別の任意の構造単位の含有率は、例えば、ブロック共重合体に含まれる全構造の合計の質量を基準として、0～10質量%、又は0～5質量%である。別の任意の構造として、3官能以上のポリアミン又はポリイソシアネートに由来する構造、ジカルボン酸化合物に由来する構造、トリカルボン酸化合物に由来する構造等の任意の構造を含むことができる。これらの任意の構造は、炭化水素基（X）を含んで

もよく、又は、含まなくてもよい。

[0131] [ジアミン又はジイソシアネートと、テトラカルボン酸二無水物とを用いて得られるブロック共重合体]

本発明のいくつかの実施形態において、ブロック共重合体は、ジアミン又はジイソシアネートとテトラカルボン酸二無水物とを用いて得られたポリイミド (P I) と、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを用いて得られたポリアミド酸 (P A) とを用いて得られ、前記ポリイミド (P I) を得るために使用されたジアミン又はジイソシアネート及びテトラカルボン酸二無水物、並びに、前記ポリアミド酸 (P A) を得るために使用されたジアミン及びテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される少なくとも1種が、炭化水素基 (X) を有する、ブロック共重合体である。ポリイミド (P I)、ポリアミド酸 (P A)、及びブロック共重合体を得る方法については後述する。

[0132] [ポリイミドブロック (B I)]

ブロック共重合体がポリイミドブロック (B I) を有することにより、ブロック共重合体を得るとき又はアミド酸基を閉環するとき、交換反応が生じたり、架橋が形成されたりすることを防止することができる。

[0133] 本開示において、ポリイミドブロック (B I) は、イミド基とアミド酸基の合計に対するイミド基の含有率が、例えば、50モル%超、80モル%以上、又は、90モル%以上である。イミド基の含有率の上限は100モル%であってよい。本開示において、含有率は、フーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) により測定することができる。

[0134] ポリイミドブロック (B I) は、構造単位 (X) を含んでも、又は、構造単位 (X) を含まなくてもよい。ブロック共重合体において、ポリイミドブロック (B I) が構造単位 (X) を含まない場合、ポリイミドブロック (B I) は構造単位 (Y) を含む。ブロック共重合体において、ポリイミドブロック (B I) が構造単位 (X) を含まない場合、ポリアミド酸ブロック (B

A) が構造単位 (X) を含む。

[0135] ポリイミドブロック (B I) の数平均分子量は、例えば、500以上、1,000以上、2,000以上、又は3,000以上である。ポリイミドブロック (B I) の数平均分子量は、例えば、10,000以下、8,000以下、7,000以下、又は5,000以下である。数平均分子量が500以上であると、膨張係数が低いポリイミドが得られやすい傾向がある。数平均分子量が10,000以下であると、ブロック共重合体の溶媒への溶解性を確保しやすい傾向がある。ポリイミドブロック (B I) の数平均分子量は、例えば、500~10,000、1,000~8,000、2,000~7,000、又は3,000~5,000である。本開示において、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、標準ポリスチレンの検量線を用いて測定することができる。具体的には、実施例に記載の方法で求めることができる。

[0136] ポリイミドブロック (B I) は、直鎖状ブロックであっても、又は、分岐状ブロックであってもよく、好ましくは直鎖状ブロックである。

[0137] [ポリアミド酸ブロック (B A)]

ブロック共重合体がポリアミド酸ブロックを含むことにより、溶媒への良好な溶解性が得られやすい傾向がある。

[0138] 本開示において、ポリアミド酸ブロック (B A) は、イミド基とアミド酸基の合計に対するアミド酸基の含有率が、例えば、50モル%超、80モル%以上、又は、90モル%以上である。アミド酸基の含有率の上限は100モル%であってよい。含有率は、FTIRにより測定することができる。

[0139] ポリアミド酸ブロック (B A) は、構造単位 (X) を含んでも、又は、構造単位 (X) を含まなくてもよい。ブロック共重合体において、ポリアミド酸ブロック (B A) が構造単位 (X) を含まない場合、ポリアミド酸ブロック (B A) は構造単位 (Y) を含む。ブロック共重合体において、ポリアミド酸ブロック (B A) が構造単位 (X) を含まない場合、ポリイミドブロック (B I) が構造単位 (X) を含む。

- [0140] ポリアミド酸ブロック（BA）の数平均分子量は、例えば、500以上、1,000以上、3,000以上、又は6,000以上である。ポリアミド酸ブロック（BA）の数平均分子量は、例えば、30,000以下、25,000以下、20,000以下、又は10,000以下である。数平均分子量が500以上であると、良好な成膜性が得られやすい傾向がある。数平均分子量が30,000以下であると、ブロック共重合体と溶媒とを含む組成物を、塗布に適した粘度に調整しやすい傾向がある。ポリアミド酸ブロック（BA）の数平均分子量は、例えば、500～30,000、1,000～25,000、3,000～20,000、又は6,000～10,000である。
- [0141] ポリアミド酸ブロック（BA）は、直鎖状ブロックであっても、又は、分岐状ブロックであってもよく、好ましくは直鎖状ブロックである。
- [0142] [ブロック共重合体の分子量、構造単位（X）の含有率等]
ブロック共重合体がポリイミドブロック（BI）とポリアミド酸ブロック（BA）とを含むことにより、低い熱膨張率を有するポリイミドが得られやすい傾向がある。ブロック構造を持つことで、ポリイミド分子が配向しやすくなるためであると考えられる。
- [0143] ブロック共重合体においては、ポリイミドブロック（BI）及びポリアミド酸ブロック（BA）のいずれか一方のみが、炭化水素基（X）を含むか、又は、ポリイミドブロック（BI）及びポリアミド酸ブロック（BA）の両方が、炭化水素基（X）を含む。ポリイミドブロック（BI）及びポリアミド酸ブロック（BA）は、それぞれ独立に、1種又は2種以上の炭化水素基（X）を含んでよい。
- [0144] ブロック共重合体の数平均分子量は、例えば、5,000以上、10,000以上、20,000以上、又は30,000以上である。ブロック共重合体の数平均分子量は、例えば、100,000以下、80,000以下、70,000以下、又は60,000以下である。数平均分子量が5,000以上であると、良好な成膜性が得られやすい傾向がある。数平均分子量が

100,000以下であると、ブロック共重合体と溶媒とを含む組成物を、塗布に適した粘度に調整しやすい傾向がある。ブロック共重合体の数平均分子量は、例えば、5,000~100,000、10,000~80,000、20,000~70,000、又は30,000~60,000である。

[0145] ブロック共重合体におけるポリイミドブロック (B1) の含有率は、ブロック共重合体の質量を基準として、0質量%超100質量%未満である。ポリイミドブロック (B1) の含有率は、例えば、0質量%超、30質量%以上、60質量%以上、又は90質量%以上である。ポリイミドブロック (B1) の含有率は、例えば、100質量%未満、70質量%以下、40質量%以下、又は10質量%以下である。ポリイミドブロック (B1) の含有率は、例えば、0質量%超70質量%以下、0質量%超40質量%以下、30質量%以上100質量%未満、又は60質量%以上100質量%未満である。ポリイミドブロック (B1) の含有率は、例えば、10~60質量%又は20~50質量%であってもよい。

[0146] ブロック共重合体におけるポリアミド酸ブロック (BA) の含有率は、ブロック共重合体の質量を基準として、0質量%超100質量%未満である。ポリアミド酸ブロック (BA) の含有率は、例えば、0質量%超、30質量%以上、60質量%以上、又は90質量%以上である。ポリアミド酸ブロック (BA) の含有率は、例えば、100質量%未満、70質量%以下、40質量%以下、又は10質量%以下である。ポリアミド酸ブロック (BA) の含有率は、例えば、0質量%超70質量%以下、0質量%超40質量%以下、30質量%以上100質量%未満、又は60質量%以上100質量%未満である。ポリイミドブロック (B1) の含有率は、例えば、40~90質量%又は50~80質量%であってもよい。

[0147] ポリイミドブロック (B1) の含有率が大きいほど、ブロック共重合体を得るとき又はアミド酸基を閉環するときに、交換反応が生じたり、架橋が形成されたりすることを防止できる。一方で、ポリアミド酸ブロック (BA)

の含有率が大きいほど、ブロック共重合体が有機溶媒に溶解しやすい。

[0148] ブロック共重合体において、例えば、ポリイミドブロック（B1）の数平均分子量は、ポリアミド酸ブロック（BA）の数平均分子量よりも小さい。好ましくは、ブロック共重合体は、ポリイミドブロック（B1）と、ポリイミドブロック（B1）よりも数平均分子量が大きいポリアミド酸ブロック（BA）を含む。ポリイミドブロック（B1）の数平均分子量がポリアミド酸ブロック（BA）の数平均分子量よりも小さい場合、ブロック共重合体を合成しやすく、また、ブロック共重合体の溶解性を確保できる傾向がある。ポリイミドブロック（B1）よりも数平均分子量が大きいポリアミド酸ブロック（BA）を含むことで、十分な数平均分子量を有するブロック共重合体を合成しやすい傾向がある。

[0149] ブロック共重合体は、ブロック共重合体を用いて得られるポリイミドが、後述する比誘電率、誘電正接、熱膨張率、及び吸水率のいずれか1つ以上を満たすことが好ましい。特に好ましくは、ブロック共重合体は、ブロック共重合体を用いて得られるポリイミドが、後述する比誘電率、誘電正接、及び熱膨張率のいずれか1つ以上を満たす。

[0150] [用途]

本発明のいくつかの実施形態において、ブロック共重合体を使用して、低誘電率、低誘電正接、及び低熱膨張率であるポリイミドを得ることができる。得られるポリイミドは、各種の電子部品及び機械部品に用いることができ、例えば、ディスプレイ、太陽電池、タッチパネル、有機EL照明、ミリ波レーダ、高周波アンテナ、高速伝送用基板等に用いることができる。これらのうち、高周波数領域で用いられる機器に好ましく用いることができ、例えばミリ波レーダ、高周波アンテナ、高速伝送用基板等が挙げられる。ミリ波レーダは、ミリ波を対象物に発信し対象物からの反射波を受信し対象物を検知するレーダであり、車両等に搭載される車載ミリ波レーダは、衝突防止システム、自動運転システム等に応用される。高周波アンテナでは、通信機器等において高速通信化のために高周波数及び高速伝送への要求があり、小型

通信機器等において筐体内に高周波アンテナを収容する場合はより低誘電率及び低誘電正接を備える材料が望まれる。高速伝送用基板としては、高速伝送ケーブル及び高速伝送コネクタ等が挙げられる。

[0151] <ブロック共重合体の製造方法>

本発明のいくつかの実施形態において、ブロック共重合体の製造方法は、ジアミン又はジイソシアネートと、テトラカルボン酸二無水物とを用いてポリイミド（P I）を得ること；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（P A）を得ること；及び、前記ポリイミド（P I）と、前記ポリアミド酸（P A）とを用いてブロック共重合体を得ること、を含み、前記ポリイミド（P I）を得るために使用されるジアミン又はジイソシアネート及びテトラカルボン酸二無水物、並びに、前記ポリアミド酸（P A）を得るために使用されるジアミン及びテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される少なくとも1種が、炭化水素基（X）を有する。この製造方法によれば、上述した実施形態のブロック共重合体を容易に製造することができる。

[0152] ポリイミド（P I）及びポリアミド酸（P A）の合成には、上述のジアミン、ジイソシアネート、テトラカルボン酸二無水物、ポリアミン、ポリイソシアネート、ジカルボン酸化合物、トリカルボン酸化合物等のモノマーを使用することができる。

[0153] モノマーの反応は、溶液重合で行うことができる。反応時の溶媒としては、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、スルホラン等の極性溶媒；キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒など

を使用できる。溶媒は、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)、及び3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド (MPA) 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)、及び3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド (MPA) 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。

[0154] 溶媒の使用量は、モノマーの合計量100質量部に対し、100~600質量部が好ましく、200~400質量部がより好ましい。溶媒の使用量が100質量部以上であることで、各モノマーを均質に反応させることができる。溶媒の使用量が600質量部以下であることで、重合反応を促進することができる。また、溶媒の使用量が少ないことで、ポリイミド (PI) 又はポリアミド酸 (PA) を高い濃度で含有するポリイミド (PI) 又はポリアミド酸 (PA) 含有液を得ることができる。

[0155] モノマーを用いてポリアミド酸を合成するときの反応温度は、特に制限されるものではない。反応温度は、例えば、10~50℃であってよく、20~40℃であってよい。反応時間は、例えば、30分間~24時間、1~12時間、又は3~6時間である。反応生成物をサンプリングして、数平均分子量、残存するアミノ基又はイソシアネート基の濃度等を測定し、所期の反応生成物が得られるように反応時間を調整することができる。

[0156] ポリアミド酸を用いてポリイミドを得るとき (すなわち、イミド化するとき) の温度は、特に制限されるものではない。イミド化温度は、例えば、120~200℃であってよく、160~180℃であってよい。反応時間は、例えば、30分間~24時間、1~12時間、又は3~6時間である。反応生成物をサンプリングして、数平均分子量、残存するアミド酸基の濃度等を測定し、所期の反応生成物が得られるように反応時間を調整することができる。

[0157] 合成が容易であることから、ポリイミド (PI) のポリマー鎖の末端がカ

ルボン酸無水物基であり、ポリアミド酸（PA）のポリマー鎖の末端がアミノ基であることが好ましい。ポリイミド（PI）を得るために使用されるジアミン又はジイソシアネートと、テトラカルボン酸二無水物との比率は、ジアミン又はジイソシアネートを基準として、テトラカルボン酸二無水物が、例えば、1.00モル%超、1.05モル%以上、又は1.10モル%以上である。ポリアミド酸（PA）を得るために使用されるジアミンと、テトラカルボン酸二無水物との比率は、ジアミンを基準として、テトラカルボン酸二無水物が、例えば、1.00モル%未満、0.98モル%以下、又は0.97モル%以下である。

[0158] ポリイミド（PI）とポリアミド酸（PA）とを用いてブロック共重合体を合成する。合成には、任意のポリマーを更に用いてもよい。

[0159] ポリイミド（PI）とポリアミド酸（PA）の反応は、溶液重合で行うことができる。反応時の溶媒として、上述の溶媒を使用できる。

[0160] 反応温度は、特に制限されるものではない。反応温度は、反応を十分に進行させる観点から、例えば、20～100℃、30～80℃、又は40～70℃であってよい。反応時間は、例えば、30分間～24時間、1～12時間、又は3～6時間である。反応生成物をサンプリングして、数平均分子量、残存するアミノ基又はイソシアネート基の濃度等を測定し、所期の反応生成物が得られるように反応時間を調整することができる。

[0161] <絶縁材料、耐熱絶縁材料>

本発明のいくつかの実施形態において、絶縁材料及び耐熱絶縁材料は、上述のいずれかの実施形態のブロック共重合体を含有する。ブロック共重合体は、それを用いて得られるポリイミドが優れた絶縁性及び耐熱絶縁性を有するために、絶縁材料又は耐熱絶縁材料として好ましく使用できる。

[0162] <組成物>

本発明のいくつかの実施形態において、組成物は、上述のいずれかの実施形態のブロック共重合体と溶媒とを含有する。組成物に含まれる溶媒として、ブロック共重合体の合成に使用できる上述の反応時の溶媒が挙げられる。

溶媒は、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）、及び3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド（MPA）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-エチル-2-ピロリドン（NEP）、 γ -ブチロラクトン（GBL）、及び3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド（MPA）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。組成物は、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。

[0163] 組成物は、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、ブロック共重合体及び溶媒と、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。

[0164] ブロック共重合体の含有率は、組成物の用途に適した範囲にできる。ブロック共重合体の含有率は、組成物の質量を基準として、例えば、5～50質量%、8～40質量%、又は、10～30質量%である。

[0165] 組成物の粘度は、30℃において、2～30 Pa·sが好ましく、5～20 Pa·sがより好ましく、10～15 Pa·sが更に好ましい。本開示において、粘度は、回転式B型粘度計を用い、30℃で、No. 3ローターを用いて測定することができる。

[0166] <ポリイミド>

本発明のいくつかの実施形態において、ポリイミドは、上述のいずれかの実施形態のブロック共重合体、又は、上述のいずれかの実施形態の組成物を用いて得ることができる。例えば、ブロック共重合体はポリアミド酸ブロック（BA）を含むことから、アミド酸基を閉環させてイミド基に変換することにより（本開示において、この変換を「イミド化」という場合がある。）ポリイミドが得られる。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、ブロック共重合体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。

[0167] ブロック共重合体から得られるポリイミドは、ポリイミドブロック（B1）と、ポリアミド酸ブロック（BA）がイミド化されたブロックであるポリイミドブロック（B1-A）とを含む。ポリイミドブロック（B1）とポリイミドブロック（B1-A）とは異なるブロックである。ポリイミドはブロック構造を有することにより、低い熱膨張率を示す。ポリイミドは炭化水素基（X）を有することにより、低い誘電率、かつ、低い誘電正接を示す。更に、ポリイミドは炭化水素基（X）を有することにより、低い吸水率を示す傾向がある。

[0168] ポリイミドの比誘電率は、例えば、優れた絶縁性を得る観点から、3.5以下、3.0以下、又は2.5以下である。ポリイミドの比誘電率は、特に限定されないが、例えば、2.0以上である。比誘電率（Dk）は、ポリイミドフィルム（例えば、厚さ25μm）を用い、空洞共振器法（TEモード）にて、周波数10GHz、測定温度25℃の条件で測定することができる。比誘電率（Dk）は、ポリイミドフィルムを十分に乾燥した後、温度23℃、相対湿度50%の雰囲気下で24時間にわたり静置した直後に測定して求められる値であってよい。

[0169] ポリイミドの誘電正接は、例えば、伝送損失を抑える観点から、0.0100以下、0.0050以下、又は0.0020以下である。ポリイミドの誘電正接は、特に限定されないが、例えば、0.0005以上である。誘電正接（Df）は、ポリイミドフィルム（例えば、厚さ25μm）を用い、空洞共振器法（TEモード）にて、周波数10GHz、測定温度25℃の条件で測定することができる。誘電正接（Df）は、ポリイミドフィルムを十分に乾燥した後、温度23℃、相対湿度50%の雰囲気下で24時間にわたり静置した直後に測定して求められる値であってよい。

[0170] ポリイミドの熱膨張率（Coefficient of Thermal Expansion, CTE）は、例えば、優れた耐熱性を得る観点から、80ppm/K以下、50ppm/K以下、又は20ppm/K以下であ

る。ポリイミドの熱膨張率は、例えば、ポリイミドフィルムが他の材料に貼り付けられて使用されることを考慮して、 -5 ppm/K 以上、 0 ppm/K 以上、 10 ppm/K 以上、又は 15 ppm/K 以上である。熱膨張率 (ppm/K) は、ポリイミドフィルム (例えば、厚さ $25 \mu\text{m}$) を用い、熱機械分析装置にて昇温速度 10°C/分 の条件で測定した $30\sim 200^\circ\text{C}$ の平均線熱膨張係数 ($\text{ppm/}^\circ\text{C}$) を換算して求めることができる。

[0171] ポリイミドのガラス転移温度 (T_g) は、例えば、成形体の耐熱性の観点から、 200°C 以上、 250°C 以上、又は 300°C 以上である。ポリイミドのガラス転移温度 (T_g) は、特に制限はないが、例えば、 600°C 以下である。ガラス転移温度は、ポリイミドフィルム (例えば、厚さ $25 \mu\text{m}$) を用い、熱機械分析装置にて昇温速度 10°C/分 の条件で測定した $30\sim 200^\circ\text{C}$ の線熱膨張係数曲線における変曲点に対応する温度 ($^\circ\text{C}$) として求めることができる。

[0172] ポリイミドの吸水率は、例えば、吸湿による誘電特性の変化を防ぐ観点から、 1.0% 以下、 0.5% 以下、又は 0.3% 以下である。ポリイミドの吸水率は、特に制限はないが、例えば、 0.0% 以上である。吸水率 (%) は、ポリイミドフィルム (例えば、厚さ $25 \mu\text{m}$ 、幅 70mm 、長さ 70mm) を乾燥させた後に、 23°C の水に 24 時間浸漬させた前後の重量から、下記計算式を用いて算出することができる。

$$\text{吸水率 (\%)} = (\text{吸水後のポリイミドフィルムの重量} - \text{吸水前のポリイミドフィルムの重量}) / \text{吸水前のポリイミドフィルムの重量} \times 100$$

[0173] より具体的には、ポリイミドの比誘電率、誘電正接、熱膨張率、ガラス転移温度、及び吸水率は、それぞれ、実施例に記載の方法に従ってポリイミドフィルムを作製し、作製したポリイミドフィルムを用いて実施例に記載の方法に従って測定することができる。

[0174] <成形体、絶縁体、耐熱絶縁体>

本発明のいくつかの実施形態において、成形体、絶縁体、及び耐熱絶縁体は、上述のいずれかの実施形態のブロック共重合体、材料、若しくは組成物

を用いて得られるか、又は、上述の実施形態のポリイミドを含む。絶縁体は、比誘電率が3.5以下であり、誘電正接が0.0100以下であることが好ましい。耐熱絶縁体は、比誘電率が3.5以下であり、誘電正接が0.0100以下であり、熱膨張率が80ppm/K以下であることが好ましい。

[0175] 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。

[0176] <プリント基板>

本発明のいくつかの実施形態において、プリント基板は、上述のいずれかの実施形態のブロック共重合体、材料、若しくは組成物を用いて得られるか、又は、上述の実施形態のポリイミド、成形体、絶縁体、若しくは、耐熱絶縁体を含む。本発明の実施形態であるプリント基板は、伝送損失が小さく、耐熱性に優れている。

[0177] 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、絶縁層等がブロック共重合体を用いて得られるか、又は、ポリイミド等を含む。

[0178] フレキシブル基板の例として、ベースフィルムを備え、ベースフィルムがブロック共重合体を用いて得られるか、又は、ポリイミド等を含む基板が挙げられる。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ブロック共重合体を用いて得られるか、又は、ポリイミド等を含む基板が挙げられる。

[0179] <実施の形態の例>

本発明の実施形態の例を以下に挙げる。本発明は以下の実施形態に限定されない。

[1] ポリイミドブロック (B1) とポリアミド酸ブロック (BA) とを

含み、

少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上である基(X)を有する構造単位(X)を含む、

ブロック共重合体。

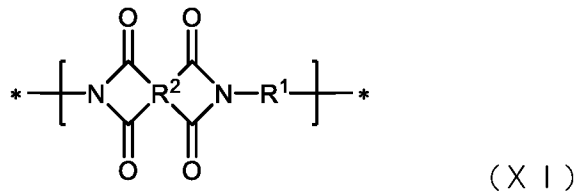
[2] ポリイミドブロック(B1)とポリアミド酸ブロック(BA)とを含み、

下記式(X1)で表される構造単位及び下記式(XA)で表される構造単位からなる群から選択される少なくとも1種を含む、

ブロック共重合体。

又は、上記[1]と[2]を満たす、ブロック共重合体。

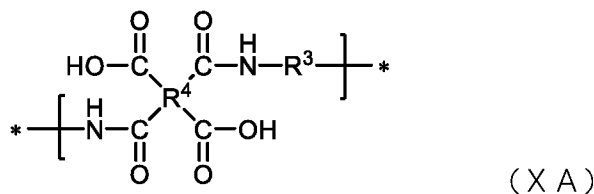
[化19]



(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、有機基を表し、R¹及びR²の少なくとも一方は、少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上である基(X)である。

)

[化20]

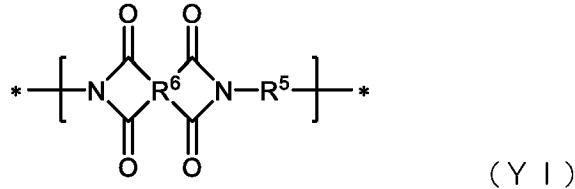


(式中、R³及びR⁴は、それぞれ独立に、有機基を表し、R³及びR⁴の少なくとも一方は、少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上である基(X)である。

)

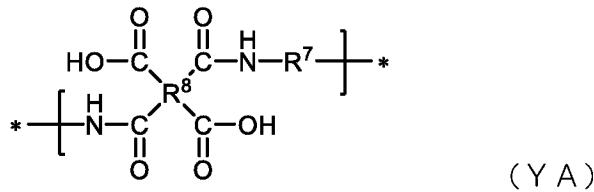
[3] 下記式 (Y1) で表される構造単位及び下記式 (YA) で表される構造単位からなる群から選択される少なくとも1種を更に含む、上記 [2] に記載のブロック共重合体。

[化21]



(式中、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、有機基 (Y) を表し、有機基 (Y) は前記基 (X) に該当しない有機基である。)

[化22]



(式中、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立に、有機基 (Y) を表し、有機基 (Y) は前記基 (X) に該当しない有機基である。)

[4] 前記基 (X) の含有率が、R¹~R⁸の合計の質量を基準として、5~70質量%である、上記 [3] に記載のブロック共重合体。

[5] 前記式 (Y1) 及び前記式 (YA) 中、前記有機基 (Y) が、芳香族炭化水素基を含む、上記 [3] 又は [4] に記載のブロック共重合体。

[6] 前記ポリアミド酸ブロック (BA) が、前記式 (YA) で表される構造単位を含む、上記 [3] ~ [5] のいずれかに記載のブロック共重合体。

[7] ポリイミドブロック (B1) とポリアミド酸ブロック (BA) とを含み、

ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造とテトラカルボン酸二無水物に由来する構造とを有し、

前記ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造及び前記テトラカルボ

ン酸二無水物に由来する構造の少なくとも一方が、少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上である基(X)を有する構造を含む、

ブロック共重合体。

又は、上記[1]と[7]、上記[2]と[7]、若しくは上記[1]と[2]と[7]を満たす、ブロック共重合体。

[8] 前記基(X)を有する構造の含有率が、前記ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造と前記テトラカルボン酸二無水物に由来する構造との合計の質量を基準として、3~60質量%である、上記[7]に記載のブロック共重合体。

[9] 前記ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造が、前記基(X)を有するジアミン又はジイソシアネートに由来する構造と、芳香族炭化水素基を有するジアミン又はジイソシアネートに由来する構造とを含む、上記[7]又は[8]に記載のブロック共重合体。

[10] 前記ポリアミド酸ブロック(BA)に含まれる前記ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造が、前記芳香族炭化水素基を有するジアミン又はジイソシアネートに由来する構造を含む、上記[9]に記載のブロック共重合体。

[11] 前記少なくとも1つの非芳香族炭化水素基が、飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、飽和脂環式炭化水素基、不飽和脂環式炭化水素基、又は、これらから選択される2種以上からなる基である、上記[1]~[10]のいずれかに記載のブロック共重合体。

[12] 前記基(X)が、炭素数9以上の飽和脂肪族炭化水素基、炭素数9以上の不飽和脂肪族炭化水素基、炭素数9以上の飽和脂環式炭化水素基、炭素数9以上の不飽和脂環式炭化水素基、又は、飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、飽和脂環式炭化水素基、及び不飽和脂環式炭化水素基から選択される2種以上からなる炭素数9以上の基である、上記[1]~[11]のいずれかに記載のブロック共重合体。

[13] 前記基 (X) が、飽和脂環式炭化水素基を含む、上記 [1] ~ [12] のいずれかに記載のブロック共重合体。

[14] 前記基 (X) が、炭素数 6 以上の直鎖状の飽和脂肪族炭化水素基を含む、上記 [1] ~ [13] のいずれかに記載のブロック共重合体。

[15] 前記炭素数が、12 以上である、上記 [1] ~ [14] のいずれかに記載のブロック共重合体。

[16] 前記炭素数が、28 以上である、上記 [1] ~ [15] のいずれかに記載のブロック共重合体。

[17] 前記ポリイミドブロック (B1) 及び前記ポリアミド酸ブロック (BA) のいずれか一方のみが、前記基 (X) を含む、上記 [1] ~ [16] のいずれかに記載のブロック共重合体。

[18] 前記ポリイミドブロック (B1) 及び前記ポリアミド酸ブロック (BA) の両方が、前記基 (X) を含む、上記 [1] ~ [16] のいずれかに記載のブロック共重合体。

[19] 前記ポリイミドブロック (B1) の数平均分子量が、500~10,000 である、上記 [1] ~ [18] のいずれかに記載のブロック共重合体。

[20] 前記ポリアミド酸ブロック (BA) の数平均分子量が、500~30,000 である、上記 [1] ~ [19] のいずれかに記載のブロック共重合体。

[21] ジアミン又はジイソシアネートと、テトラカルボン酸二無水物とを用いてポリイミド (P1) を得ること、

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 (PA) を得ること、及び

前記ポリイミド (P1) と、前記ポリアミド酸 (PA) とを用いてブロック共重合体を得ること、を含み、

前記ポリイミド (P1) を得るために使用されるジアミン又はジイソシアネート及びテトラカルボン酸二無水物、並びに、前記ポリアミド酸 (PA)

を得るために使用されるジアミン及びテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される少なくとも1種が、少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上である基(X)を有する化合物を含む、

ブロック共重合体の製造方法。

又は、上記[1]、[2]、及び[7]のいずれか1つ以上と、[21]を満たす、ブロック共重合体の製造方法。

[22] 上記[1]～[20]のいずれかに記載のブロック共重合体を含む、絶縁材料。

[23] 上記[1]～[20]のいずれかに記載のブロック共重合体を含む、耐熱絶縁材料。

[24] 上記[1]～[20]のいずれかに記載のブロック共重合体と、溶媒とを含有する、組成物。

[25] 上記[1]～[20]のいずれかに記載のブロック共重合体又は上記[22]に記載の絶縁材料と、溶媒とを含有する、絶縁体用組成物。

[26] 上記[1]～[20]のいずれかに記載のブロック共重合体又は上記[23]に記載の耐熱絶縁材料と、溶媒とを含有する、耐熱絶縁体用組成物。

[27] 上記[1]～[20]のいずれかに記載のブロック共重合体、上記[22]に記載の絶縁材料、又は上記[23]に記載の耐熱絶縁材料と、溶媒とを含有する、プリント基板用組成物。

[28] 上記[1]～[20]のいずれかに記載のブロック共重合体、又は、上記[24]に記載の組成物を用いて得られる、ポリイミド。

[29] 上記[1]～[20]のいずれかに記載のブロック共重合体、上記[22]に記載の絶縁材料、上記[23]に記載の耐熱絶縁材料、若しくは上記[24]～[27]のいずれかに記載の組成物を用いて得られるか、又は、上記[28]に記載のポリイミドを含む、成形体。

[30] 上記[1]～[20]のいずれかに記載のブロック共重合体、上

記〔22〕に記載の絶縁材料、上記〔23〕に記載の耐熱絶縁材料、若しくは上記〔24〕～〔27〕のいずれかに記載の組成物を用いて得られるか、又は、上記〔28〕に記載のポリイミドを含む、絶縁体。

〔31〕 比誘電率が3.5以下であり、誘電正接が0.0100以下である、上記〔30〕に記載の絶縁体。

〔32〕 上記〔1〕～〔20〕のいずれかに記載のブロック共重合体、上記〔22〕に記載の絶縁材料、上記〔23〕に記載の耐熱絶縁材料、若しくは上記〔24〕～〔27〕のいずれかに記載の組成物を用いて得られるか、又は、上記〔28〕に記載のポリイミドを含む、耐熱絶縁体。

〔33〕 比誘電率が3.5以下であり、誘電正接が0.0100以下であり、熱膨張率が80ppm/K以下である、上記〔32〕に記載の耐熱絶縁体。

〔34〕 上記〔1〕～〔20〕のいずれかに記載のブロック共重合体、上記〔22〕に記載の絶縁材料、上記〔23〕に記載の耐熱絶縁材料、又は上記〔24〕～〔27〕のいずれかに記載の組成物を用いて得られるか、あるいは、上記〔28〕に記載のポリイミド、上記〔29〕に記載の成形体、上記〔30〕若しくは〔31〕に記載の絶縁体、又は上記〔32〕若しくは〔33〕に記載の耐熱絶縁体を含む、プリント基板。

実施例

〔0180〕 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。

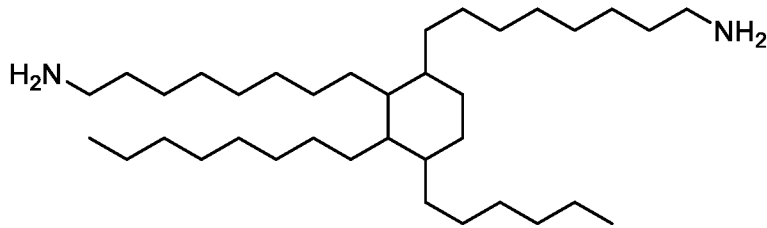
〔0181〕 <ポリイミド（PI）及びポリアミド酸（PA）の合成>

〔ポリイミド（PI-1）〕

ダイマージアミン（「PRIAMINE1075」、クローダジャパン株式会社、下記式で表されるダイマージアミンを含む。）（以下、「DDA」という。）62.3g（0.12モル）をジメチルアセトアミド400.0g及びトルエン20.0gに溶解してジアミン溶液を得た。ジアミン溶液にピロメリット酸二無水物（以下、「PMDA」という。）29.0g（0.

1.3モル)を加えて、均一な透明の溶液となるまで反応させた。反応は、溶液を50℃以下で1時間以上にわたり攪拌して行った。その後、透明な溶液を180℃で4時間以上にわたり攪拌しながら脱水熱イミド化反応を行い、末端にPMDA由来の酸無水物構造を有するポリイミド(P1-1)の溶液(ワニス)を得た。ポリイミド(P1-1)の数平均分子量は、6,100であった。

[0182] [化23]



[0183] [ポリイミド(P1-2)～(P1-5)]

表2に示すジアミン及びテトラカルボン酸二無水物を使用した以外はポリイミド(P1-1)と同様にして、ポリイミド(P1-2)～(P1-5)の溶液を得た。

[0184] [ポリアミド酸(PA-1)]

p-フェニレンジアミン(以下、「PPD」という。)32.6g(0.30モル)をジメチルアセトアミド485.6gに溶解してジアミン溶液を得た。ジアミン溶液に3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、「BPDA」という。)84.9g(0.29モル)を加えて反応させ、末端にPPD由来のアミン構造を有するポリアミド酸(ポリイミド前駆体)(PA-1)の溶液を得た。反応は、溶液を50℃以下で8時間以上にわたり攪拌して行った。ポリアミド酸(PA-1)の数平均分子量は、9,100であった。

[0185] [ポリアミド酸(PA-2)～(PA-5)]

表2に示すジアミン及びテトラカルボン酸二無水物を使用した以外はポリアミド酸(PA-1)と同様にして、ポリアミド酸(PA-2)～(PA-5)の溶液を得た。

[0186] <ブロック共重合体（ブロックポリアミド酸イミド）の合成>

[実施例 1]

ポリイミド（P I - 1）の溶液 5 0 6 . 5 g と、ポリアミド酸（P A - 1）の溶液 6 0 3 . 1 g とを混合して反応させ、ブロックポリアミド酸イミド 1 のワニスを得た。反応は、溶液を 1 0 0 °C 以下で 1 時間以上にわたり攪拌して行った。ブロックポリアミド酸イミド 1 の数平均分子量は、2 5 , 2 4 0 であった。ブロックポリアミド酸イミド 1 の濃度は、ワニスの質量を基準として、1 9 . 5 質量% であった。ワニスは、ブロック共重合体と溶媒とを含有する組成物である。

[0187] [実施例 2 ~ 5]

表 2 に示すポリイミド及びポリアミド酸の溶液を使用した以外は実施例 1 と同様にして、ブロックポリアミド酸イミド 2 ~ 5 のワニスを得た。

[0188] <ポリアミド酸の合成>

[比較例 1]

4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル（以下、「ODA」という。） 7 6 . 6 g （0 . 3 8 モル）をジメチルアセトアミド 6 4 0 . 0 g に溶解してジアミン溶液を得た。ジアミン溶液にピロメリット酸二無水物（以下、「PMDA」という。） 8 1 . 8 g （0 . 3 8 モル）を加えて反応させ、ポリアミド酸（ポリイミド前駆体）の溶液を得た。反応は、溶液を 5 0 °C 以下で 8 時間以上にわたり攪拌して行った。

[0189] [比較例 2 ~ 6]

表 3 に示すジアミン及びテトラカルボン酸二無水物を使用した以外は比較例 1 と同様にして、ポリアミド酸 2 ~ 6 のワニスを得た。

[0190] 表 2 及び 3 に、ポリイミド及びポリアミド酸の合成に使用したジアミン及びテトラカルボン酸二無水物と、ブロックポリアミド酸イミドの合成に使用したポリイミド及びポリアミド酸の種類及び量を示す。また、表 2 及び 3 に、ポリイミド及びポリアミド酸の数平均分子量を示す。数平均分子量は、下記の方法に従って測定した。

[0191] 表2及び3中の略号の意味を以下に示す。

PMDA : ピロメリット酸二無水物

BPDA : 3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

DDA : ダイマージアミン

NBDA : ビス(アミノメチル)ノルボルナン

ODA : 4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル

PPD : p-フェニレンジアミン

DMAc : ジメチルアセトアミド

TLS : トルエン

[0192]

[表2]

表2

	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		
	質量 (g)	含有率 (質量%)	質量 (g)	含有率 (質量%)	質量 (g)	含有率 (質量%)	質量 (g)	含有率 (質量%)	質量 (g)	含有率 (質量%)	
ポリアミド ブロック	酸無水物	29.0	13.9	29.0	14.2	8.7	9.0	36.5	19.6	17.6	17.8
	PMDA										
	BPDA										
	ジアミン	62.3	29.9	62.3	30.5	16.0	16.5			10.9	11.1
	NBDA							30.2	16.2		
	ODA							280.0		120.0	
	DMA c	400.0		400.0		120.0					
	TLS	20.0		20.0		6.0		14.0		6.0	
モノマー合計質量	91.3	43.7	91.3	44.7	24.7	25.4	66.7	35.8	28.5	28.9	
数平均分子量	約6000		約6000		約3000		約4000		約3000		
ポリアミド酸 ブロック	酸無水物	84.9	40.6	73.4	35.9	47.0	48.5	77.7	41.7	45.5	46.2
	PMDA										
	BPDA										
	ジアミン			14.0	6.9	9.0	9.3	14.9	8.0	8.7	8.8
	PPD	32.6	15.6	25.5	12.5	16.4	16.9	27.0	14.5	15.8	16.1
	DMA c	485.6		466.8		299.2		494.4		289.7	
	モノマー合計質量	117.5	56.3	112.9	55.3	72.4	74.6	119.6	64.2	70.1	71.1
	数平均分子量	約9000		約9000		約9000		約9000		約9000	
ポリアミド酸 イミド	モノマー合計質量	208.8	100.0	204.2	100.0	97.0	100.0	186.2	100.0	98.6	100.0
	数平均分子量	25240		25160		24800		24320		24160	
	比誘電率 (Dk)	3.0		3.0		2.8		2.6		2.8	
	誘電正接 (Df)	0.0062		0.0018		0.0015		0.0028		0.0084	
ポリアミド	線膨張係数 (ppm/K)	-2.2		24		21		31		18	
	吸水率 (%)	0.4		0.3		0.5		0.8		0.8	
	ガラス転移温度 (°C)	370		383		392		382		367	

[表3]

表3

	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6			
	質量 (g)	含有率 (質量%)	質量 (g)	含有率 (質量%)	質量 (g)	含有率 (質量%)	質量 (g)	含有率 (質量%)	質量 (g)	含有率 (質量%)	質量 (g)	含有率 (質量%)		
ポリアミド酸 イミド	酸無水物	PMDA 有機基(Y)	81.8	51.6			45.4	28.5			91.8	58.1		
		BPDA 有機基(Y)			114.7	72.7			103.7	65.7			1.3	43.4
	ジアミン	DDA 基(X)					113.7	71.5						
		NBDA 基(X)									66.3	41.9		
		ODA 有機基(Y)	76.6	48.4										
		PPD 有機基(Y)			43.0	27.3			35.0	22.2				15.5
	溶剤	DMAc	640.0		640.0		640.0		640.0		640.0		12.0	
		TLS												
	モノマー合計質量	158.3	100.0	157.7	100.0	159.1	100.0	157.9	100.0	158.1	100.0	3.0	100.0	
	数平均分子量	20900		20100		37700		22300		18600		25200		
比誘電率 (Dk)	3.4		3.6		2.4		3.4		3.1		2.9			
誘電正接 (Df)	0.0164		0.0020		0.0018		0.0017		0.0184		0.0013			
線膨張係数 (ppm/K)	38		9.1		429		19		64		74			
吸水率 (%)	1.5		1.4		0.1		0.5		1.9		0.1			
ガラス転移温度 (°C)	385		420		72		410		295		368			

[0194] (数平均分子量)

数平均分子量 (M_n) 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した。検量線は、標準ポリスチレンの5サンプルセット (「TSK standard POLYSTYRENE」、東ソー株式会社製) を用いて3次式で近似した。GPCの条件を、以下に示す。

GPC装置：高速GPC装置 HLC-8320GPC (東ソー株式会社製)

検出器：紫外吸光検出器 UV-8320 (東ソー株式会社製)

カラム：Gel pack GL-S300MDT-5 (計2本) (株式会社レゾナック製)

溶離液：THF/DMF = 1/1 (容積比) + LiBr (0.06 mol/L) + H_3PO_4 (0.06 mol/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 μ L

測定温度：40°C

[0195] <フィルムの作製>

[実施例1]

得られたワニス (組成物) 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ケーションターを用いてイミド化後の膜厚が25 μ mになるようブロックポリアミド酸イミド1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°Cで60分間にわたり予備乾燥させ、ブロックポリアミド酸イミド1の層を形成した。次に、ブロックポリアミド酸イミド1の層をイナートガスオーブンを用いて窒素雰囲気にて350°Cで1時間にわた

り加熱してブロックポリイミド1のフィルムを得た。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、フィルムをガラス基板上から剥離した。

[0196] [実施例2～5及び比較例1～6]

ブロックポリアミド酸イミド1のワニス、実施例2～5及び比較例1～6のワニスに変更した以外は上記と同じ方法で、フィルムを得た。

[0197] <フィルムの評価>

以下の方法に従い、実施例1～5及び比較例1～6のワニスを用いて作製したフィルムの特性を評価した。表2及び3に評価結果を示す。引張強度、引張弾性率、及び破断伸度については、実施例1～5は、いずれも良好な結果を示した。

[0198] (比誘電率及び誘電正接)

フィルムを60mm×60mm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、温度；23℃、相対湿度；50%の条件下で24時間にわたり放置した。放置後すぐに、フィルムの誘電特性（比誘電率 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、アンリツ株式会社製「MS46122B」を使用した。条件は周波数10GHz、測定温度25℃とした。

[0199] (線熱膨張係数（熱膨張率）及びガラス転移温度)

フィルムを幅4mm、長さ25mmに切り出し、試験片を作製した。測定には、熱機械分析装置（「TMA7100」、株式会社日立ハイテクサイエンス製）を使用した。試験片を、チャック間距離10mm、荷重10g、引張法にて室温から10℃/分の速度で350℃まで昇温した後、10℃/分の速度で30℃まで冷却した。再び10℃/分の速度で昇温し、30℃から200℃までの平均線熱膨張係数（ppm/℃）を算出して、得られた値を線熱膨張係数（ppm/K）とした。また、線熱膨張係数曲線の変曲点に対応する温度を、ガラス転移温度（℃）とした。

[0200] (吸水率)

フィルムを幅70mm、長さ70mmのサイズに切り出し、試験片を作製した。試験片を125℃で1時間にわたり乾燥処理した後、試験片の重量を測定した。次いで、試験片を23℃の水に24時間浸漬させた後、試験片を水から取り出し、表面の水を完全に除去した。取り出してから1分後に試験片の重量を測定し、試験前後での重量の増加量を求めた。下記式に基づき吸水率を算出した。

吸水率 (%) = (吸水後の試験片の重量 - 吸水前の試験片の重量) / 吸水前の試験片の重量 × 100

[0201] (引張強度、引張弾性率、及び破断伸度)

フィルムを幅10mm、長さ60mmのサイズに切り出し、試験片を作製した。以下の測定条件にて引張試験をし、引張試験中に加わった最大引張応力を引張強度 (MPa) とした。破断伸度 (%) は、破断するまでの試験片の伸び量をチャック間距離20mmで割ることにより算出した。また、応力立ち上がり初期の弾性変形領域の傾きからヤング率 (MPa) を算出し、得られた値を引張弾性率 (MPa) とした。その他の詳細な条件及び算出方法は、国際規格 ISO 5271 (1993) に準じて行った。

装置名：株式会社島津製作所製「オートグラフAGS-100NG」(商品名)

試験速度：5mm/min

チャック間距離：20mm

試験片サイズ：幅10mm、長さ60mm

設定温度：室温 (25℃)

請求の範囲

[請求項1] ポリイミドブロック（B I）とポリアミド酸ブロック（B A）とを含み、

少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上である基（X）を有する構造単位（X）を含む、

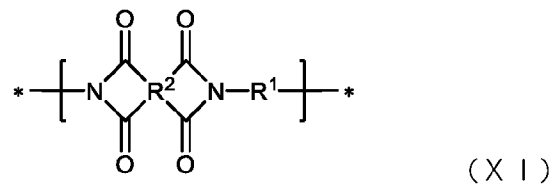
ブロック共重合体。

[請求項2] ポリイミドブロック（B I）とポリアミド酸ブロック（B A）とを含み、

下記式（X I）で表される構造単位及び下記式（X A）で表される構造単位からなる群から選択される少なくとも1種を含む、

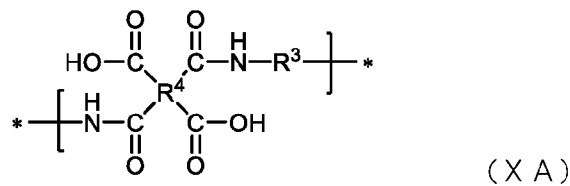
ブロック共重合体。

[化1]



（式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に、有機基を表し、R¹及びR²の少なくとも一方は、少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上である基（X）である。）

[化2]

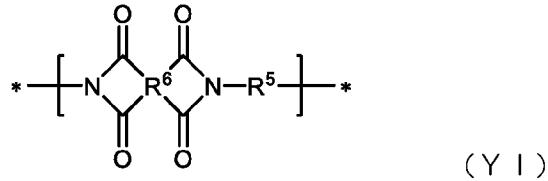


（式中、R³及びR⁴は、それぞれ独立に、有機基を表し、R³及びR⁴の少なくとも一方は、少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上で

ある基 (X) である。)

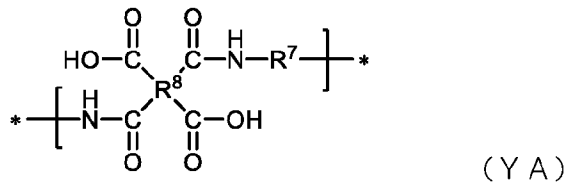
[請求項3] 下記式 (Y I) で表される構造単位及び下記式 (Y A) で表される構造単位からなる群から選択される少なくとも1種を更に含む、請求項2に記載のブロック共重合体。

[化3]



(式中、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、有機基 (Y) を表し、有機基 (Y) は前記基 (X) に該当しない有機基である。)

[化4]



(式中、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立に、有機基 (Y) を表し、有機基 (Y) は前記基 (X) に該当しない有機基である。)

[請求項4] 前記基 (X) の含有率が、R¹～R⁸の合計の質量を基準として、5～70質量%である、請求項3に記載のブロック共重合体。

[請求項5] 前記式 (Y I) 及び前記式 (Y A) 中、前記有機基 (Y) が、芳香族炭化水素基を含む、請求項3又は4に記載のブロック共重合体。

[請求項6] 前記ポリアミド酸ブロック (B A) が、前記式 (Y A) で表される構造単位を含む、請求項5に記載のブロック共重合体。

[請求項7] ポリイミドブロック (B I) とポリアミド酸ブロック (B A) とを含み、

ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造とテトラカルボン酸二無水物に由来する構造とを有し、

前記ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造及び前記テトラ

カルボン酸二無水物に由来する構造の少なくとも一方が、少なくとも1つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上である基(X)を有する構造を含む、ブロック共重合体。

[請求項8] 前記基(X)を有する構造の含有率が、前記ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造と前記テトラカルボン酸二無水物に由来する構造との合計の質量を基準として、3～60質量%である、請求項7に記載のブロック共重合体。

[請求項9] 前記ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造が、前記基(X)を有するジアミン又はジイソシアネートに由来する構造と、芳香族炭化水素基を有するジアミン又はジイソシアネートに由来する構造とを含む、請求項7又は8に記載のブロック共重合体。

[請求項10] 前記ポリアミド酸ブロック(BA)に含まれる前記ジアミン又はジイソシアネートに由来する構造が、前記芳香族炭化水素基を有するジアミン又はジイソシアネートに由来する構造を含む、請求項9に記載のブロック共重合体。

[請求項11] 前記少なくとも1つの非芳香族炭化水素基が、飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、飽和脂環式炭化水素基、不飽和脂環式炭化水素基、又は、これらから選択される2種以上からなる基である、請求項1～10のいずれかに記載のブロック共重合体。

[請求項12] 前記基(X)が、炭素数9以上の飽和脂肪族炭化水素基、炭素数9以上の不飽和脂肪族炭化水素基、炭素数9以上の飽和脂環式炭化水素基、炭素数9以上の不飽和脂環式炭化水素基、又は、飽和脂肪族炭化水素基、不飽和脂肪族炭化水素基、飽和脂環式炭化水素基、及び不飽和脂環式炭化水素基から選択される2種以上からなる炭素数9以上の基である、請求項1～11のいずれかに記載のブロック共重合体。

[請求項13] 前記基(X)が、飽和脂環式炭化水素基を含む、請求項1～12のいずれかに記載のブロック共重合体。

- [請求項14] 前記基（X）が、炭素数6以上の直鎖状の飽和脂肪族炭化水素基を含む、請求項1～13のいずれかに記載のブロック共重合体。
- [請求項15] 前記炭素数が、12以上である、請求項1～14のいずれかに記載のブロック共重合体。
- [請求項16] 前記炭素数が、28以上である、請求項1～15のいずれかに記載のブロック共重合体。
- [請求項17] 前記ポリイミドブロック（B1）及び前記ポリアミド酸ブロック（BA）のいずれか一方のみが、前記基（X）を含む、請求項1～16のいずれかに記載のブロック共重合体。
- [請求項18] 前記ポリイミドブロック（B1）及び前記ポリアミド酸ブロック（BA）の両方が、前記基（X）を含む、請求項1～16のいずれかに記載のブロック共重合体。
- [請求項19] 前記ポリイミドブロック（B1）の数平均分子量が、500～10,000である、請求項1～18のいずれかに記載のブロック共重合体。
- [請求項20] 前記ポリアミド酸ブロック（BA）の数平均分子量が、500～30,000である、請求項1～19のいずれかに記載のブロック共重合体。
- [請求項21] ジアミン又はジイソシアネートと、テトラカルボン酸二無水物とを用いてポリイミド（P1）を得ること、
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（PA）を得ること、及び
前記ポリイミド（P1）と、前記ポリアミド酸（PA）とを用いてブロック共重合体を得ること、を含み、
前記ポリイミド（P1）を得るために使用されるジアミン又はジイソシアネート及びテトラカルボン酸二無水物、並びに、前記ポリアミド酸（PA）を得るために使用されるジアミン及びテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される少なくとも1種が、少なくとも1

つの非芳香族炭化水素基を含み、該少なくとも1つの非芳香族炭化水素基の合計の炭素数が9以上である基(X)を有する化合物を含む、ブロック共重合体の製造方法。

- [請求項22] 請求項1～20のいずれかに記載のブロック共重合体を含有する、絶縁材料。
- [請求項23] 請求項1～20のいずれかに記載のブロック共重合体を含有する、耐熱絶縁材料。
- [請求項24] 請求項1～20のいずれかに記載のブロック共重合体と、溶媒とを含有する、組成物。
- [請求項25] 請求項1～20のいずれかに記載のブロック共重合体又は請求項22に記載の絶縁材料と、溶媒とを含有する、絶縁体用組成物。
- [請求項26] 請求項1～20のいずれかに記載のブロック共重合体又は請求項23に記載の耐熱絶縁材料と、溶媒とを含有する、耐熱絶縁体用組成物。
- [請求項27] 請求項1～20のいずれかに記載のブロック共重合体、請求項22に記載の絶縁材料、又は請求項23に記載の耐熱絶縁材料と、溶媒とを含有する、プリント基板用組成物。
- [請求項28] 請求項1～20のいずれかに記載のブロック共重合体、又は、請求項24に記載の組成物を用いて得られる、ポリイミド。
- [請求項29] 請求項1～20のいずれかに記載のブロック共重合体、請求項22に記載の絶縁材料、請求項23に記載の耐熱絶縁材料、若しくは請求項24～27のいずれかに記載の組成物を用いて得られるか、又は、請求項28に記載のポリイミドを含む、成形体。
- [請求項30] 請求項1～20のいずれかに記載のブロック共重合体、請求項22に記載の絶縁材料、請求項23に記載の耐熱絶縁材料、若しくは請求項24～27のいずれかに記載の組成物を用いて得られるか、又は、請求項28に記載のポリイミドを含む、絶縁体。
- [請求項31] 比誘電率が3.5以下であり、誘電正接が0.0100以下である

、請求項30に記載の絶縁体。

[請求項32] 請求項1～20のいずれかに記載のブロック共重合体、請求項22に記載の絶縁材料、請求項23に記載の耐熱絶縁材料、若しくは請求項24～27のいずれかに記載の組成物を用いて得られるか、又は、請求項28に記載のポリイミドを含む、耐熱絶縁体。

[請求項33] 比誘電率が3.5以下であり、誘電正接が0.0100以下であり、熱膨張率が80ppm/K以下である、請求項32に記載の耐熱絶縁体。

[請求項34] 請求項1～20のいずれかに記載のブロック共重合体、請求項22に記載の絶縁材料、請求項23に記載の耐熱絶縁材料、又は請求項24～27のいずれかに記載の組成物を用いて得られるか、あるいは、請求項28に記載のポリイミド、請求項29に記載の成形体、請求項30若しくは31に記載の絶縁体、又は請求項32若しくは33に記載の耐熱絶縁体を含む、プリント基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/017047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08G 73/06(2006.01) FI: C08G73/06		
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) C08G73/06		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 8-208835 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 13 August 1996 (1996-08-13) claims, paragraphs [0083]-[0084], examples	1-13, 15, 17, 19-26, 28-33 14, 16, 18, 27, 34
X A	WO 2010/113412 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 07 October 2010 (2010-10-07) claims, paragraphs [0075], [0079]-[0080], examples	1-8, 11-13, 15, 17, 19-24, 27-34 9-10, 14, 16, 18, 25-26
X A	JP 2000-204250 A (JSR CORP.) 25 July 2000 (2000-07-25) claims, examples	1-13, 15, 17, 19-21, 24, 28-29 14, 16, 18, 22-23, 25-27, 30-34
X A	JP 2011-227500 A (CHI MEI CORP.) 10 November 2011 (2011-11-10) claims, examples	1-13, 15, 18- 21, 24, 28-29 14, 16-17, 22- 23, 25-27, 30-34
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 10 July 2023		Date of mailing of the international search report 18 July 2023
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/017047

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	8-208835	A	13 August 1996	US 5773559 A claims, column 16, lines 21-32, examples	
				EP 725302 A2	
				KR 10-1996-0029368 A	

WO	2010/113412	A1	07 October 2010	US 2012/0021234 A1 claims, paragraphs [0103], [0107]-[0108], examples	
				KR 10-2011-0120975 A	
				CN 102369233 A	
				TW 201038626 A	

JP	2000-204250	A	25 July 2000	TW 228614 B	
				KR 10-2000-0035404 A	

JP	2011-227500	A	10 November 2011	US 2011/0255042 A1 claims, examples	
				TW 201139401 A	

WO	2014/112448	A1	24 July 2014	JP 2014-156584 A	
				CN 104937454 A	
				TW 201434636 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 73/06(2006.01)i FI: C08G73/06		
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）） C08G73/06 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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）		
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 A	JP 8-208835 A（日本合成ゴム株式会社）13.08.1996（1996-08-13） 特許請求の範囲、[0083]-[0084]、実施例	1-13, 15, 17, 19-26, 28-33 14, 16, 18, 27, 34
X A	WO 2010/113412 A1（三井化学株式会社）07.10.2010（2010-10-07） 請求の範囲、[0075]、[0079]-[0080]、実施例	1-8, 11-13, 15, 17, 19-24, 27-34 9-10, 14, 16, 18, 25-26
X A	JP 2000-204250 A（ジェイエスアール株式会社）25.07.2000（2000-07-25） 特許請求の範囲、実施例	1-13, 15, 17, 19-21, 24, 28-29 14, 16, 18, 22-23, 25-27, 30-34
X A	JP 2011-227500 A（奇美実業股▲分▼有限公司）10.11.2011（2011-11-10） 特許請求の範囲、実施例	1-13, 15, 18- 21, 24, 28-29 14, 16-17, 22- 23, 25-27, 30-34
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 10.07.2023	国際調査報告の発送日 18.07.2023	
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） 吉田 早希 4J 2670 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
X A	WO 2014/112448 A1 (旭硝子株式会社) 24.07.2014 (2014 - 07 - 24) 請求の範囲、実施例	1-8, 11-13, 15, 17, 19- 21, 24, 28-29 9-10, 14, 16, 18, 22-23, 25-27, 30-34

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/JP2023/017047

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 8-208835 A	13.08.1996	US 5773559 A 特許請求の範囲、第16欄 第21行-第32行、実施 例 EP 725302 A2 KR 10-1996-0029368 A	
WO 2010/113412 A1	07.10.2010	US 2012/0021234 A1 特許請求の範囲、[0103]、 [0107]-[0108]、実施例 KR 10-2011-0120975 A CN 102369233 A TW 201038626 A	
JP 2000-204250 A	25.07.2000	TW 228614 B KR 10-2000-0035404 A	
JP 2011-227500 A	10.11.2011	US 2011/0255042 A1 特許請求の範囲、実施例 TW 201139401 A	
WO 2014/112448 A1	24.07.2014	JP 2014-156584 A CN 104937454 A TW 201434636 A	