

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6418562号  
(P6418562)

(45) 発行日 平成30年11月7日(2018.11.7)

(24) 登録日 平成30年10月19日(2018.10.19)

(51) Int.Cl.

C08G 73/10 (2006.01)

F 1

C08G 73/10

請求項の数 10 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2016-569429 (P2016-569429)  
 (86) (22) 出願日 平成27年1月7日 (2015.1.7)  
 (65) 公表番号 特表2017-516900 (P2017-516900A)  
 (43) 公表日 平成29年6月22日 (2017.6.22)  
 (86) 國際出願番号 PCT/CN2015/070280  
 (87) 國際公開番号 WO2015/176544  
 (87) 國際公開日 平成27年11月26日 (2015.11.26)  
 審査請求日 平成29年1月17日 (2017.1.17)  
 (31) 優先権主張番号 201410221959.8  
 (32) 優先日 平成26年5月23日 (2014.5.23)  
 (33) 優先権主張国 中国(CN)

前置審査

(73) 特許権者 514316204  
 ハルビン インスティテュート オブ テ  
 クノロジー  
 HARBIN INSTITUTE OF  
 TECHNOLOGY  
 中華人民共和国 150001 ハルビン  
 ヘイロンジャン ナンガンディストリクト ウエストダージストリート ナンバー  
 92  
 No. 92, West Da-Zhi Street, Nangang District, Heilongjiang, Harbin 150001 China  
 (74) 代理人 100107456  
 弁理士 池田 成人

最終頁に続く

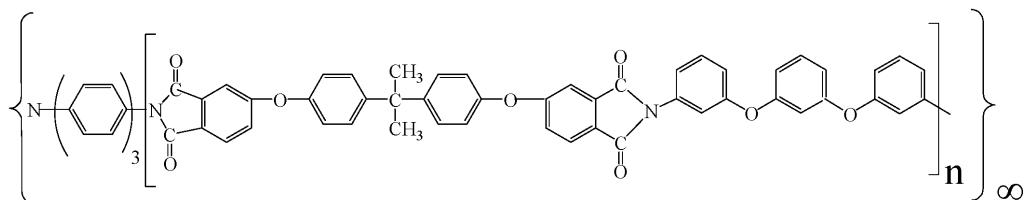
(54) 【発明の名称】迅速反応性、形状記憶熱硬化性ポリイミド及びその調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の構造

【化1】



10

[式中、nは58~156である]

を有する迅速反応性、高性能、熱硬化性形状記憶ポリイミドであって、前記迅速反応性、高性能、熱硬化性形状記憶ポリイミドの架橋剤分子間の鎖セグメントの分子量が46K~124Kg/molである、迅速反応性、高性能、熱硬化性形状記憶ポリイミド。

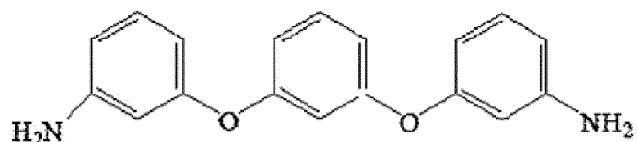
【請求項2】

迅速反応性、高性能、熱硬化性形状記憶ポリイミドを調製する方法であって、

I. ジアミン溶液を調製するステップ：

下記の構造

## 【化2】

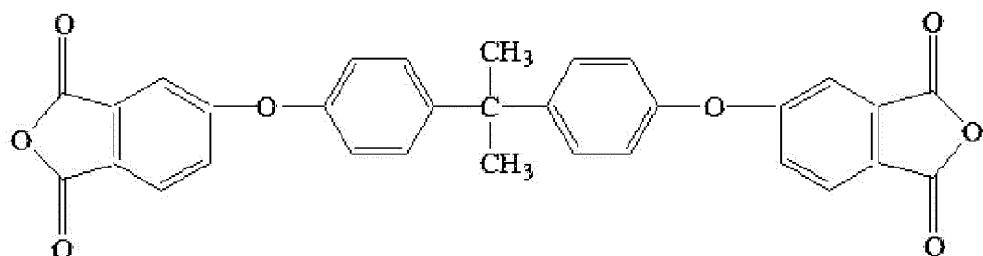


を有する 1, 3 - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゼンモノマーを秤取し、それを N , N - ジメチルアセトアミド溶媒を含有する三口フラスコに投入し、1, 3 - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゼンモノマーが完全に溶解するまでフラスコ内の内容物を乾燥窒素の保護下で室温で攪拌して、ジアミン溶液を得るステップであり、N , N - ジメチルアセトアミド溶媒と1, 3 - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゼンモノマーとの間の容積モル比が 1 m L : ( 0 . 2 ~ 0 . 3 3 ) m m o L であるステップと、

I I . 無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸を調製するステップ :

下記の構造

## 【化3】

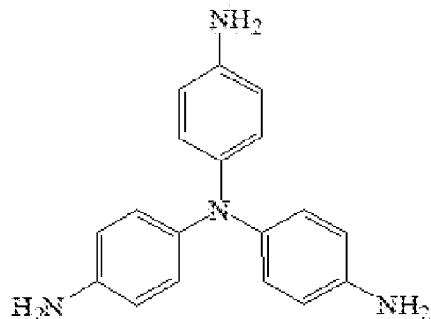


を有する ビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーを、ステップIで得られたジアミン溶液に4~6回添加し、次に生成物を、200~300r / 分の速度で室温にて16~20時間攪拌して、無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸を得るステップであり、ビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーの各添加量が前回添加量の半分以下であり、ジアミン溶液中の1, 3 - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゼンに対するステップI I に記載のビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーの質量比が 1 : ( 0 . 8 5 ~ 0 . 9 7 ) であるステップと、

I I I . 粘稠性ゾル - ゲルを調製するステップ :

下記の構造

## 【化4】



を有する トリ ( 4 - アミノフェニル ) アミンを、ステップI I で得られた無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸に添加し、次に生成物を260~350r / 分の速度で室温にて5~7時間攪拌して、ゾル - ゲルを得、得られたゾル - ゲルを真空オーブン中、40

10

20

30

40

50

～65で0.5～2時間乾燥させて、粘稠性ゾル・ゲルを得るステップであり、無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸中のビスフェノールA型ジエーテルニ無水物モノマーに対するステップI IIに記載のトリ(4-アミノフェニル)アミンの質量比が、(0.02～0.10)：1であるステップと、

I V. 熱硬化性、形状記憶ポリイミドを調製するステップ：

ステップI IIで得られた粘稠性ゾル・ゲルを基材上に流し込み、

生成物を1～2／分の加熱速度で室温から70～90まで加熱し、前記生成物をその温度に1～2時間保ち、

次に前記生成物を1～2／分の加熱速度で120～140まで加熱し、前記生成物をその温度に1～2時間保ち、  
10

次に前記生成物を1～2／分の加熱速度で170～190まで加熱し、前記生成物をその温度に1～2時間保ち、

次に前記生成物を1～3／分の加熱速度で220～250まで加熱し、前記生成物をその温度に1～2時間保ち、

次に前記生成物を1～3／分の加熱速度で270～290まで加熱し、前記生成物をその温度に1～2時間保ち、

最後に、前記生成物を1～3／分の冷却速度で室温まで冷却し、

すでに室温まで冷却された前記基材を蒸留水に浸漬して固体フィルムを剥離させ、次に前記固体フィルムを、蒸留水を用いて3～5回洗浄し、最後に前記固体フィルムを、120～180の温度条件で360～600分間加熱して、  
20

熱硬化性、形状記憶ポリイミドを生成する、ステップと

を含む、迅速反応性、高性能、熱硬化性形状記憶ポリイミドを調製する方法。

#### 【請求項3】

ステップIの1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーの純度が、98%である、請求項2に記載の迅速反応性、高性能、熱硬化性形状記憶ポリイミドを調製する方法。

#### 【請求項4】

ステップI IIにおいて、ビスフェノールA型ジエーテルニ無水物モノマーの純度が、97%である、請求項2に記載の迅速反応性、高性能、熱硬化性形状記憶ポリイミドを調製する方法。  
30

#### 【請求項5】

トリ(4-アミノフェニル)アミンの純度が、98%超である、請求項2に記載の迅速反応性、高性能、熱硬化性形状記憶ポリイミドを調製する方法。

#### 【請求項6】

ステップIにおいて、N,N-ジメチルアセトアミド溶媒と1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーとの間の容積モル比が、1mL：0.25mmolである、請求項2に記載の迅速反応性、高性能、熱硬化性形状記憶ポリイミドを調製する方法。

#### 【請求項7】

ステップI IIにおいて、ジアミン溶液中の1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーに対するビスフェノールA型ジエーテルニ無水物モノマーの質量比が、1：(0.90～0.95)である、請求項2に記載の迅速反応性、高性能、熱硬化性形状記憶ポリイミドを調製する方法。  
40

#### 【請求項8】

ステップI IIにおいて、無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸中のビスフェノールA型ジエーテルニ無水物モノマーに対するトリ(アミノフェニル)アミンの質量比が、(0.05～0.08)：1である、請求項2に記載の迅速反応性、高性能、熱硬化性形状記憶ポリイミドを調製する方法。

#### 【請求項9】

ステップIVにおいて、

前記生成物を、室温から80～90まで、1～2／分の加熱速度で加熱し、前記  
50

生成物をその温度に1～2時間保ち、

次に前記生成物を130～140まで、1～2／分の加熱速度で加熱し、前記生成物をその温度に1～2時間保ち、

次に前記生成物を180～190まで、1～2／分の加熱速度で加熱し、前記生成物をその温度に1～2時間保ち、

次に前記生成物を240～250まで、1～3／分の加熱速度で加熱し、前記生成物をその温度に1～2時間保ち、

次に前記生成物を280～290まで、1～3／分の加熱速度で加熱し、前記生成物をその温度に1～2時間保ち、

最後に、前記生成物を1～3／分の冷却速度で室温になるまで保つ、

10

請求項2に記載の迅速反応性、高性能、熱硬化性形状記憶ポリイミドを調製する方法。

#### 【請求項10】

ステップIVにおいて、150～180の温度での加熱が、450～600分間実施される、請求項2に記載の迅速反応性、高性能、熱硬化性形状記憶ポリイミドを調製する方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

##### 【0001】

本発明は、ポリイミド及びその調製方法に関する。より詳細には、本発明は、190～197の範囲のガラス転移温度及び優れた熱力学的性質を有し、5秒以内の迅速な形状回復を実現し得る新規の熱硬化性形状記憶ポリイミドの調製方法に関する。

20

##### 【背景技術】

##### 【0002】

形状記憶ポリマー(SMP)は、可逆的歪みが大きい、密度が低い、処理が容易、及び形状回復温度の管理が容易等の利点を有し、例えばスマートテキスタイル、バイオメディカル、及び航空宇宙産業等の分野において、より多くの重要な用途を見出しつつある。熱硬化性SMPは、安定な架橋構造及び高い形状固定性及び形状回復速度を有し、したがって現在のSMP研究の中心をなしている。例えば、米国コンポジットテクノロジーデベロップメント社(American Composite Technology Development, Inc. : CTD)は、宇宙船のアンテナ用、及びソーラーアレイパネルを配置するためのライトヒンジ用の熱硬化性SMP複合材料を開発している。2gのライトヒンジは、60gの質量を動かすのに使用でき、軽量湾曲型ソーラーパネルに使用できる。その性能は、米国航空宇宙局(NASA)により打ち上げられた地球観測衛星に使用されている形状記憶合金(SMA)ヒンジに匹敵するが、それに比べて軽量であり、据付けも容易である(非特許文献1)。しかし、従来型のSMPは、120未満のガラス転移温度( $T_g$ )を通常有するが、SMPベースの駆動デバイス及び航空宇宙産業用途等では、高温耐熱性SMPが必要である。現在、高温耐熱性SMPに関する研究はほとんどなされていない。さらに、迅速な形状回復は、SMPの用途に関する別の重要な性能指標である。しかし、最新のSMPの形状回復は低速であり、一般的に数十秒又はそれより長い。

30

##### 【0003】

ポリイミド(PI)は、主鎖内にイミド特性基を含有する複素環式芳香族ポリマーであり、高温耐熱性、放射線耐性、優れた機械的性質、及び汎用的な処理方法等の利点を有する。PIは、自動車、マイクロエレクトロニクス、及び航空宇宙産業等の分野で幅広く用いられてきた(非特許文献2)。したがって、形状記憶熱硬化性ポリイミドは、多くの異なる分野において広範な応用可能性を有する。今日、これまでに報告されているポリイミドは、架橋可能な末端基を含有する低分子量モノマー又はそのオリゴマーを出発原料として一般的に使用し、それらを付加反応させると硬化プロセスを引き起こすが、その性質は非常に安定であり、したがって過酷な環境で使用できる。そのなかでも、PMR-15(非特許文献3)は、耐熱性ポリイミド複合物用のマトリックス樹脂からなる代表的製品で

40

50

ある。

**【0004】**

一般的な低分子量前駆体から活性基の架橋により調製される熱硬化性ポリイミドは、高強度、高引張り応力、高温安定性、及び優れた加工適性等の特徴を有する。しかし、従来型SMPの可逆的歪みは100%を超えるが、これと比較して、従来型の熱硬化性ポリイミドは、形状記憶効果を全く示さない。2012年に、Shumakerらは、110～164の範囲のTgを有する熱硬化性ポリマレインイミドSMPについて報告している（非特許文献4）。2013年には、Vaiらは、Tgが約220の熱硬化性ポリイミドSMPについて報告している（非特許文献5）。しかし、Tgが190～197の温度範囲内にある形状記憶熱硬化性ポリイミドに関する報告は、今日までいまだに存在しない。10

**【先行技術文献】**

**【非特許文献】**

**【0005】**

**【非特許文献1】** Smart Mater. Struct. 2014年、第23巻、023001頁。

**【非特許文献2】** Polyimides: chemistry, structure and property relationships and materials, Science press, 2012年、09。

**【非特許文献3】** J. Apple. Polym. Sci. 1972年、第16巻、906頁。20

**【非特許文献4】** Polymer 2012年、第53巻、4637～4642頁。

**【非特許文献5】** Polymer 2013年、第54巻、391～402頁。

**【発明の概要】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0006】**

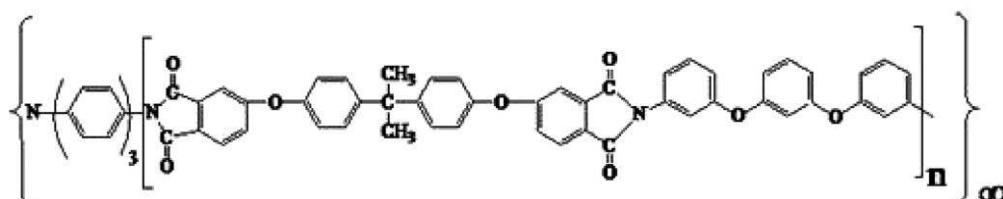
本発明の目的は、既知の方法により調製された現行の形状記憶ポリマーの、高温で遅い形状回復、不良な安定性及び不良な機械的性質に関連する問題を克服すること、並びに迅速反応性、形状記憶熱硬化性ポリイミド及びその調製方法を提供することにある。

**【課題を解決するための手段】**

**【0007】**

本発明の迅速反応性、形状記憶熱硬化性ポリイミドは、

**【化1】**



[式中、nは、58～156である]

の構造を有し、迅速反応性、形状記憶熱硬化性ポリイミドは、2つのトリアミノ架橋剤分子の間の分子量が46K～124Kのである。

**【0008】**

本発明に基づく迅速反応性、形状記憶熱硬化性ポリイミドの調製方法は、以下のステップにより達成される。

**【0009】**

I. ジアミン溶液を調製するステップ

1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーを秤取し、それをN,N-ジメチルアセトアミド溶媒を含有する三口フラスコに投入し、1,3-ビス(3-アミノフ50

エノキシ)ベンゼンモノマーが完全に溶解するまで、フラスコ内の内容物を乾燥窒素の保護下で室温で攪拌して、ジアミン溶液を得るステップであり、N,N-ジメチルアセトアミド溶媒と1,3-ビス(3-アミノフェノキシル)ベンゼンモノマーとの間の容積モル比が1mL:(0.2~0.33)mmolであるステップ。

**【0010】**

I I . 無水物を末端基とする無水物高分子量ポリアミド酸を調製するステップ

ビスフェノールA型ジエーテルニ無水物モノマーを、ステップIで得られたジアミン溶液に4~6回添加し、次に生成物を、200~300r/minの速度で、室温にて16~20時間攪拌して、無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸を得るステップであり、ビスフェノールA型ジエーテルニ無水物モノマーの各添加量が前回添加量の半分以下であり、ジアミン溶液中の1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンに対するステップI Iに記載のビスフェノールA型ジエーテルニ無水物モノマーの質量比が1:(0.85~0.97)であるステップ。

10

**【0011】**

I I I . 粘稠性ゾル-ゲルを調製するステップ

トリ(4-アミノフェニル)アミンを、ステップI Iで得られた無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸に添加し、生成物を260~350r/minの速度で室温にて5~7時間攪拌して、ゾル-ゲルを得、次に、得られたゾル-ゲルを真空オーブン中、40~65で0.5~2時間乾燥させて、粘稠性ゾル-ゲルを得るステップであり、無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸中のビスフェノールA型ジエーテルニ無水物モノマーに対するステップI I Iに記載のトリ(4-アミノフェニル)アミンの質量比が(0.02~0.10):1であるステップ。

20

**【0012】**

I V . 熱硬化性、形状記憶ポリイミドを調製するステップ

ステップI I Iで得られた粘稠性ゾル-ゲルを基材上に流し込み、生成物を1~2/minの加熱速度で室温から70~90まで加熱し、上記生成物をその温度に1~2時間保ち、

次に上記生成物を1~2/minの加熱速度で120~140まで加熱し、上記生成物をその温度に1~2時間保ち、

次に上記生成物を1~2/minの加熱速度で170~190まで加熱し、上記生成物をその温度に1~2時間保ち、

30

次に上記生成物を1~3/minの加熱速度で220~250まで加熱し、上記生成物をその温度に1~2時間保ち、

次に上記生成物を1~3/minの加熱速度で270~290まで加熱し、上記生成物をその温度に1~2時間保ち、

最後に、上記生成物を1~3/minの速度で室温まで冷却し、

すでに室温まで冷却された上記基材を蒸留水に浸漬して固体フィルムを剥離させ、次に上記固体フィルムを、蒸留水を用いて3~5回洗浄し、最後に、120~180の温度条件で360~600分間加熱して、

熱硬化性、形状記憶ポリイミドを得るステップ。

40

**【発明の効果】**

**【0013】**

1. 本発明に基づき調製される熱硬化性、形状記憶ポリイミドは、190~197のT<sub>g</sub>を有し、従来用いられてきた形状記憶ポリマーのT<sub>g</sub>(主に120未満)と比較して、T<sub>g</sub>の値が少なくとも70高まっており、その形状記憶効果が高温領域に適用可能であることを保証する。

**【0014】**

2. 本発明に基づき調製される熱硬化性、形状記憶ポリイミドは、30の室温のとき、ガラス状態で約2.22~2.90GPaの貯蔵弾性率を有し、(T<sub>g</sub>+20)のより高い温度では、ゴム状態で約5.36~6.80MPaの貯蔵弾性率を有する。本発明

50

に基づき調製される材料では、調製されたSMPが構造材料として用いられるとき、上記材料のより高い適用温度範囲における引張り応力変化は、既知のSMP材料の引張り応力変化と比較して小さいことが確実であり、構造部品のサイズ及び形状の安定性を保証する。

**【0015】**

3. 本発明に基づき調製される熱硬化性、形状記憶ポリイミドでは、5%重量減少温度は、487～495であり、800のとき52.1～53.9%が残存し、本発明の熱硬化性、形状記憶ポリイミドは、耐熱性に優れていることを示している。

**【0016】**

4. 本発明に基づき調製される熱硬化性、形状記憶ポリイミドでは、180屈曲させてからの形状回復時間は3～5秒であり、従来型エポキシSMPの回復時間が平均100秒であるのと比較して回復が速い。 10

**【図面の簡単な説明】**

**【0017】**

【図1】本発明に基づき調製された迅速反応性、熱硬化性、形状記憶ポリイミドの模式的な網状構造を示す図である。図中、曲線はポリイミド分子の鎖セグメントを表し、点はトリアミン架橋剤を表す。

【図2】本発明に基づき調製された迅速反応性、熱硬化性、形状記憶ポリイミドの架橋ポイント間の鎖セグメント構造を示す図である。

【図3】実際例1に基づき調製された迅速反応性、熱硬化性、形状記憶ポリイミドのIRスペクトルを示す図である。 20

【図4】実際例1に基づき調製された迅速反応性、熱硬化性、形状記憶ポリイミドの損失係数に関するグラフである。

【図5】実際例1に基づき調製された迅速反応性、熱硬化性、形状記憶ポリイミドの貯蔵弾性率に関するグラフである。

【図6】実際例1に基づき調製された迅速反応性、熱硬化性、形状記憶ポリイミドのTG Aグラフである。

【図7】実際例1に基づき調製され、ホットステージ上に配置されたフラットパネル形態の迅速反応性、熱硬化性、形状記憶ポリイミドの画像を示す図であり、一時的な形状を形成するように高温で曲げられ、室温で固定化された。 30

【図8】210のホットステージ上で1秒経過させた後の、実際例1に基づき調製された迅速反応性、熱硬化性、形状記憶ポリイミドの形状回復に関する画像を示す図である。

【図9】210のホットステージ上で2秒経過させた後の、実際例1に基づき調製された迅速反応性、熱硬化性、形状記憶ポリイミドの形状回復に関する画像を示す図である。

【図10】210のホットステージ上で3秒経過させた後の、実際例1に基づき調製された迅速反応性、熱硬化性、形状記憶ポリイミドの元の形状への回復に関する画像を示す図である。

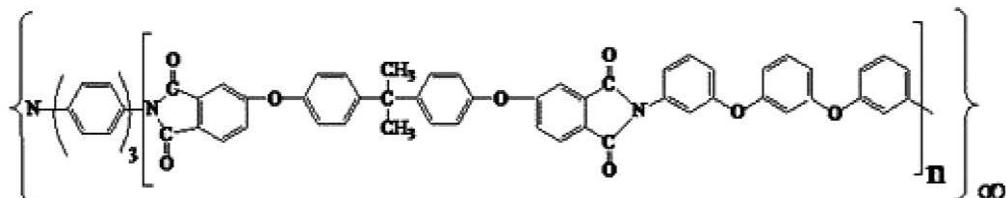
**【実施例】**

**【0018】**

実施例1：

本実施例に基づく迅速反応性、高性能熱硬化性、形状記憶ポリイミドは、

**【化2】**



[式中、nは58～156である]

の構造を有し、上記迅速反応性、高性能熱硬化性、形状記憶ポリイミドの分子量は、46～124kであった。

#### 【0019】

本実施例は、反応モノマーとして1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン及びビスフェノールA型ジエーテルニ無水物を使用して、無水物を末端基とするポリアミド酸前駆体を調製し、次にトリアミン(4-アミノフェニル)を使用してポリアミド酸を架橋することにより網状構造を形成し、生成物に漸増加熱手順を実施して、熱硬化性形状記憶ポリイミドを得た。

#### 【0020】

実施例2：

10

本実施例は、実施例1とほぼ同一であったが、但し、nが80～156であり、迅速反応性、高性能熱硬化性、形状記憶ポリイミドの分子量が80～124kであった。

#### 【0021】

実施例3：

本実施例は、実施例1又は2とほぼ同一であったが、但し、nが100～156であり、迅速反応性、高性能熱硬化性、形状記憶ポリイミドの分子量が100～124kであった。

#### 【0022】

実施例4：

20

本実施例に基づく迅速反応性、高性能、熱硬化性の形状記憶ポリイミドの調製方法は、下記のステップにより実現した。

#### 【0023】

##### I. ジアミン溶液を調製するステップ

1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーを秤取し、それをN,N-ジメチルアセトアミド溶媒を含有する三口フラスコに投入し、次に、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーが完全に溶解するまで乾燥窒素の保護下で室温で攪拌して、ジアミン溶液を提供した。N,N-ジメチルアセトアミド溶媒と1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーとの間の容積モル比は1mL:(0.2～0.33)mmolLであった。

#### 【0024】

30

##### II. 無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸を調製するステップ

ビスフェノールA型ジエーテルニ無水物モノマーを、ステップIで得られたジアミン溶液に4～6回添加し、生成物を、200～300r/minの速度で、室温にて16～20時間攪拌して、無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸を得た。ビスフェノールA型ジエーテルニ無水物モノマーの各添加量が前回添加量の半分以下であり、ジアミン溶液中の1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンに対するステップIIに記載のビスフェノールA型ジエーテルニ無水物モノマーの質量比は1:(0.85～0.97)であった。

#### 【0025】

##### III. 粘稠性ゾル-ゲルを調製するステップ

40

トリ(4-アミノフェニル)アミンを、ステップIIで得られた無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸に添加し、生成物を、260～350r/minの速度で、室温にて5～7時間攪拌して、ゾル-ゲルを生成した。次に、得られたゾル-ゲルを真空オーブン中、40～65℃で0.5～2時間乾燥させて、粘稠性ゾル-ゲルを得た。無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸中のビスフェノールA型ジエーテルニ無水物モノマーに対するステップIIIに記載するトリ(4-アミノフェニル)アミンの質量比は(0.02～0.10):1であった。

#### 【0026】

##### IV. 熱硬化性、形状記憶ポリイミドを調製するステップ

ステップIIIで得られた粘稠性ゾル-ゲルを基材上に流し込み、次に1～2/分の

50

加熱速度で室温から 70 ~ 90 ℃まで加熱し、その温度に 1 ~ 2 時間保ち；次に 1 ~ 2 / 分の加熱速度で 120 ~ 140 ℃まで加熱し、その温度に 1 ~ 2 時間保ち；次に 1 ~ 2 / 分の加熱速度で 170 ~ 190 ℃まで加熱し、その温度に 1 ~ 2 時間保ち；次に 1 ~ 3 / 分の加熱速度で 220 ~ 250 ℃まで加熱し、その温度に 1 ~ 2 時間保ち；次に 1 ~ 3 / 分の加熱速度で 270 ~ 290 ℃まで加熱し、その温度に 1 ~ 2 時間保ち；最後に、生成物を 1 ~ 3 / 分の速度で室温まで冷却し；すでに室温まで冷却された上記基材を蒸留水に浸漬して固体フィルムを剥離させ、次に上記固体フィルムを、蒸留水を用いて 3 ~ 5 回洗浄し、最後に、120 ~ 180 ℃で 360 ~ 600 分間加熱して、熱硬化性、形状記憶ポリイミドを生成した。

## 【0027】

10

実施例 1 に記載の N,N -ジメチルアセトアミドは、商業的に入手可能であったが、分析純度グレードを有し、水を除去した後、真空蒸留処理した。

## 【0028】

実施例 3 のトリ(4-アミノフェニル)アミンは、3つのアミノ官能基を有し、トリ(4-アミノフェニル)アミン及びジアミンのアミノ官能基の合計数が二無水物モノマーの無水物官能基の合計数に等しく、二無水物のトリ(4-アミノフェニル)アミンに対する質量比は、1 : 0.02 ~ 1 : 0.10 であった。

## 【0029】

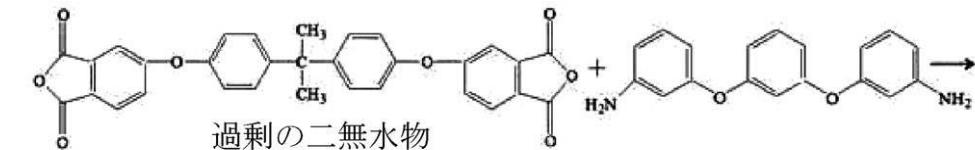
本実施例は、反応モノマーとして 1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン及びビスフェノール A 型ジエーテル二無水物を使用して、無水物を末端基とするポリアミド酸前駆体を調製し、次にトリアミン(4-アミノフェニル)を使用して架橋させて、網状構造を形成し、さらに、これに漸增加熱手順を実施して熱硬化性形状記憶ポリイミドを得た。

20

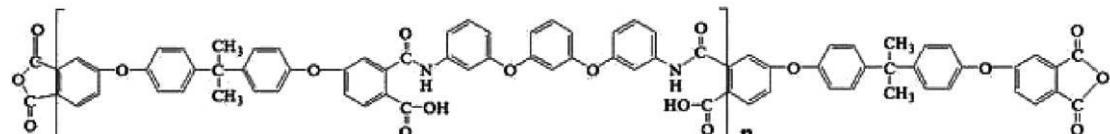
## 【0030】

本実施例に基づくステップ II の反応スキームは以下の通りであった。

## 【化 3】



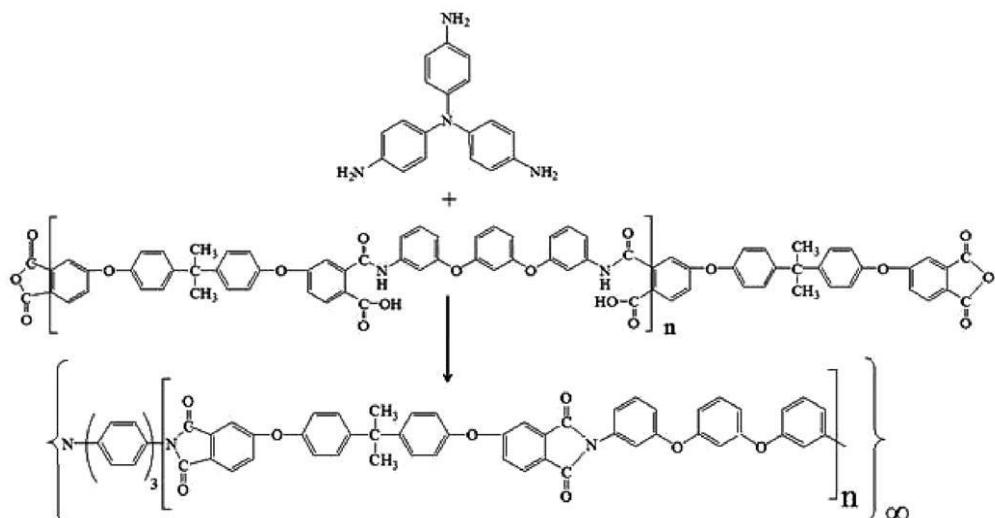
30



## 【0031】

本実施例に基づくステップ IV の反応スキームは、以下の通りであった。

## 【化4】



## 【0032】

## 実施例5：

本実施例は、実施例4とほぼ同一であったが、但し、ステップIに記載の1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーの純度が、98%であった。

## 【0033】

## 実施例6：

本実施例は、実施例4又は5とほぼ同一であったが、但し、ステップIIに記載のビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーの純度が、97%であった。

## 【0034】

## 実施例7：

本実施例は、実施例4～6のうちの1つとほぼ同一であったが、但し、ステップIIIに記載のトリ(4-アミノフェニル)アミンの純度が、98%超であった。

## 【0035】

## 実施例8：

本実施例は、実施例4～7のうちの1つとほぼ同一であったが、但し、ステップIに記載のN,N-ジメチルアセトアミド溶媒と1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーとの間の容積モル比が、1mL：0.27～0.32mmolであった。

## 【0036】

## 実施例9：

本実施例は、実施例4～8のうちの1つとほぼ同一であったが、但し、ステップIに記載のN,N-ジメチルアセトアミド溶媒と1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーとの間の容積モル比が、1mL：0.33mmolであった。

## 【0037】

## 実施例10：

本実施例は、実施例4～9のうちの1つとほぼ同一であったが、但し、ステップIIに記載のジアミン溶液中の1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーに対するビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーの質量比が、1:(0.90～0.95)であった。

## 【0038】

## 実施例11：

本実施例は、実施例4～10のうちの1つとほぼ同一であったが、但し、ステップIIに記載のジアミン溶液中の1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーに対するビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーの質量比が、1:(0.90～0.92)であった。

## 【0039】

10

20

30

40

50

**実施例 1 2 :**

本実施例は、実施例 4 ~ 1 1 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ II に記載のジアミン溶液中の 1 , 3 - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゼンモノマーに対するビスフェノール A 型ジエーテル二無水物モノマーの質量比が、 1 : 0 . 9 1 であった。

**【 0 0 4 0 】****実施例 1 3 :**

本実施例は、実施例 4 ~ 1 2 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ II I に記載の無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸中のビスフェノール A 型ジエーテル二無水物モノマーに対するトリ ( アミノフェニル ) アミンの質量比が、 ( 0 . 0 3 ~ 0 . 0 9 ) : 1 であった。 10

**【 0 0 4 1 】****実施例 1 4 :**

本実施例は、実施例 4 ~ 1 3 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ II I に記載の無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸中のビスフェノール A 型ジエーテル二無水物モノマーに対するトリ ( アミノフェニル ) アミンの質量比が、 ( 0 . 0 4 ~ 0 . 0 8 ) : 1 であった点を除く。

**【 0 0 4 2 】****実施例 1 5 :**

本実施例は、実施例 4 ~ 1 4 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ II I に記載の無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸中のビスフェノール A 型ジエーテル二無水物モノマーに対するトリ ( アミノフェニル ) アミンの質量比が、 ( 0 . 0 5 ~ 0 . 0 7 ) : 1 であった。 20

**【 0 0 4 3 】****実施例 1 6 :**

本実施例は、実施例 4 ~ 1 5 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ II I に記載の無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸中のビスフェノール A 型ジエーテル二無水物モノマーに対するトリ ( アミノフェニル ) アミンの質量比が、 0 . 0 6 : 1 であった点を除く。

**【 0 0 4 4 】****実施例 1 7 :**

本実施例は、実施例 4 ~ 1 6 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ II I に記載の攪拌速度が、 2 5 0 ~ 3 0 0 r / 分であり、 1 8 ~ 2 0 時間継続した。

**【 0 0 4 5 】****実施例 1 8 :**

本実施例は、実施例 4 ~ 1 7 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ II I に記載の攪拌速度が、 2 8 0 ~ 3 0 0 r / 分であり、 1 9 ~ 2 0 時間継続した。

**【 0 0 4 6 】****実施例 1 9 :**

本実施例は、実施例 4 ~ 1 8 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ II I に記載の攪拌速度が、 2 8 0 ~ 3 5 0 r / 分であり、 5 ~ 7 時間継続した。 40

**【 0 0 4 7 】****実施例 2 0 :**

本実施例は、実施例 4 ~ 1 9 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ II I に記載の攪拌速度が、 3 0 0 ~ 3 5 0 r / 分であり、 6 ~ 7 時間継続した。

**【 0 0 4 8 】****実施例 2 1 :**

本実施例は、実施例 4 ~ 2 0 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ II I に記載の攪拌速度が、 3 2 0 ~ 3 5 0 r / 分であり、 6 ~ 7 時間継続した。

**【 0 0 4 9 】**

**実施例 2 2 :**

本実施例は、実施例 4 ~ 2 1 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ II I に記載の攪拌速度が、3 2 0 ~ 3 5 0 r / 分であり、6 ~ 7 時間継続した。

**【 0 0 5 0 】****実施例 2 3 :**

本実施例は、実施例 4 ~ 2 2 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ II I で得られたゾル - ゲルを、真空オーブン中、4 5 ~ 6 5 の温度で 0 . 8 ~ 2 時間乾燥した。

**【 0 0 5 1 】****実施例 2 4 :**

本実施例は、実施例 4 ~ 2 3 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ II I で得られたゾル - ゲルを、真空オーブン中、5 0 ~ 6 5 の温度で 1 ~ 2 時間乾燥した。

**【 0 0 5 2 】****実施例 2 5 :**

本実施例は、実施例 4 ~ 2 4 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ II I で得られたゾル - ゲルを、真空オーブン中、5 5 ~ 6 5 の温度で 1 . 5 ~ 2 時間乾燥した。

**【 0 0 5 3 】****実施例 2 6 :**

本実施例は、実施例 4 ~ 2 5 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ II I で得られたゾル - ゲルを、真空オーブン中、6 0 ~ 6 5 の温度で 1 . 5 ~ 2 時間乾燥した。

**【 0 0 5 4 】****実施例 2 7 :**

本実施例は、実施例 4 ~ 2 6 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ II I で得られたゾル - ゲルを、真空オーブン中、6 0 ~ 6 5 の温度で 1 . 8 ~ 2 時間乾燥した。

**【 0 0 5 5 】****実施例 2 8 :**

本実施例は、実施例 4 ~ 2 7 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ IV において、

生成物を 1 ~ 2 / 分の速度で室温から 7 5 ~ 9 0 まで加熱し、その温度に 1 ~ 2 時間保ち；

次に上記生成物を 1 ~ 2 / 分の速度で 1 2 5 ~ 1 4 0 まで加熱し、その温度に 1 ~ 2 時間保ち；

次に上記生成物を 1 ~ 2 / 分の速度で 1 7 5 ~ 1 9 0 まで加熱し、その温度に 1 ~ 2 時間保ち；

次に上記生成物を 1 ~ 3 / 分の速度で 2 3 0 ~ 2 5 0 まで加熱し、その温度に 1 ~ 2 時間保ち；

次に上記生成物を 1 ~ 3 / 分の速度で 2 7 5 ~ 2 9 0 まで加熱し、その温度に 1 ~ 2 時間保ち；

最後に、上記生成物を 1 ~ 3 / 分の速度で室温まで冷却した。

**【 0 0 5 6 】****実施例 2 9 :**

本実施例は、実施例 4 ~ 2 8 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ IV において、

生成物を 1 ~ 2 / 分の速度で室温から 8 0 ~ 9 0 まで加熱し、その温度に 1 ~ 2 時間保ち；

次に上記生成物を 1 ~ 2 / 分の速度で 1 3 0 ~ 1 4 0 まで加熱し、その温度に 1 ~ 2

10

20

30

40

50

時間保ち；

次に上記生成物を 1 ~ 2 / 分の速度で 180 ~ 190 まで加熱し、その温度に 1 ~ 2 時間保ち；

次に上記生成物を 1 ~ 3 / 分の速度で 235 ~ 250 まで加熱し、その温度に 1 ~ 2 時間保ち；

次に上記生成物を 1 ~ 3 / 分の速度で 280 ~ 290 まで加熱し、その温度に 1 ~ 2 時間保ち；

最後に、上記生成物を 1 ~ 3 / 分の速度で室温まで冷却した。

【0057】

実施例 30：

本実施例は、実施例 4 ~ 29 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ IV において、

生成物を 1 ~ 2 / 分の速度で室温から 85 ~ 90 まで加熱し、その温度に 1.5 ~ 2 時間保ち；

次に上記生成物を 1 ~ 2 / 分の速度で 135 ~ 140 まで加熱し、その温度に 1.5 ~ 2 時間保ち；

次に上記生成物を 1 ~ 2 / 分の速度で 185 ~ 190 まで加熱し、その温度に 1.5 ~ 2 時間保ち；

次に上記生成物を 1 ~ 3 / 分の速度で 240 ~ 250 まで加熱し、その温度に 1.5 ~ 2 時間保ち；

次に上記生成物を 1 ~ 3 / 分の速度で 285 ~ 290 まで加熱し、その温度に 1.5 ~ 2 時間保ち；

最後に、上記生成物を 1 ~ 3 / 分の速度で室温まで冷却した。

【0058】

実施例 31：

本実施例は、実施例 4 ~ 30 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ IV において、130 ~ 180 の温度で 380 ~ 600 分間、加熱を実施した。

【0059】

実施例 32：

本実施例は、実施例 4 ~ 31 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ IV において、140 ~ 180 の温度で 400 ~ 600 分間、加熱を実施した。

【0060】

実施例 33：

本実施例は、実施例 4 ~ 32 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ IV において、150 ~ 180 の温度で 450 ~ 600 分間、加熱を実施した。

【0061】

実施例 34：

本実施例は、実施例 4 ~ 33 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ IV において、155 ~ 180 の温度で 480 ~ 600 分間、加熱を実施した。

【0062】

実施例 35：

本実施例は、実施例 4 ~ 34 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ IV において、160 ~ 180 の温度で 500 ~ 600 分間、加熱を実施した。

【0063】

実施例 36：

本実施例は、実施例 4 ~ 35 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ IV において、165 ~ 180 の温度で 520 ~ 600 分間、加熱を実施した。

【0064】

実施例 37：

本実施例は、実施例 4 ~ 36 のうちの 1 つとほぼ同一であったが、但し、ステップ IV 10

において、170～180 の温度で550～600分間、加熱を実施した。

#### 【0065】

実施例38：

本実施例は、実施例4～37のうちの1つとほぼ同一であったが、但し、ステップIVにおいて、175～180 の温度で580～600分間、加熱を実施した。

本発明の有用な効果は、以下の実際例によって実証された。

実際例1：

迅速反応性、高性能、熱硬化性形状記憶ポリイミドの製造方法を、以下のステップに従って実施した：

##### 1. ジアミン溶液を調製するステップ

10

3mmolの1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーを秤取し、それをN,N-ジメチルアセトアミド溶媒を含有する16mLの三口フラスコに投入し、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーが完全に溶解するまで、フラスコ内の内容物を乾燥窒素の保護下にて室温で攪拌して、ジアミン溶液を得、

ステップ1に記載の1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーの純度は98%であり、

ステップ1に記載のN,N-ジメチルアセトアミドは、商業的に入手可能であったが、分析純度を有し、水を除去した後、真空蒸留処理することによって得られ；

##### 2. 無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸を調製するステップ

20

ビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーを、ステップ1で得られたジアミン溶液に4回添加し、生成物を200r/minの速度で室温にて16時間攪拌して、無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸を得、

1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーに対するステップ2に記載のビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーの量の比は1:0.97であり、ステップ2に記載のビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーの純度は97%であり；

##### 3. 粘稠性ゾル-ゲルを調製するステップ

トリ(4-アミノフェニル)アミンを、ステップ2で得られた無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸に添加し、生成物を260r/minの速度で室温にて5時間攪拌して、ゾル-ゲルを得、次に、得られた粘稠性ゾル-ゲルを真空オーブン中、40deg;0.5時間乾燥させて、粘稠性ゾル-ゲルを得、

30

ステップ3に記載のトリ(4-アミノフェニル)アミンの純度は、98%超であり、無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸中のビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーに対するステップ3に記載するトリ(4-アミノフェニル)アミンの量の比は0.02:1であり；

##### 4. 热硬化性形状記憶ポリイミドを調製するステップ

ステップ3で得られた粘稠性ゾル-ゲルを基材上に流し込み、生成物を1/minの加熱速度で室温から70まで加熱し、その温度に1時間保ち；次に生成物を1/minの加熱速度で120まで加熱し、その温度に1時間保ち；次に生成物を1/minの加熱速度で170まで加熱し、その温度に1時間保ち；次に生成物を1/minの加熱速度で220まで加熱し、その温度に1時間保ち；次に生成物を1/minの冷却速度で室温まで冷却し；次に基材を蒸留水に入れて基材から固体フィルムを剥離させ、その後、得られた固体フィルムを、蒸留水を用いて3回すすぎ、固体フィルムを120の温度条件で600分間加熱して、最後に、熱硬化性、形状記憶ポリイミドを得た。

40

本実際例で調製された熱硬化性、形状記憶ポリイミドのTgは190であり、これは、その形状記憶効果を高温用途に用いることができるることを保証し；一般的に使用される形状記憶ポリイミドのTg(ほとんどが120未満)と比べたとき、そのTg値は少なくとも70高くなつた。

本実際例の迅速反応性、熱硬化性形状記憶ポリイミドの赤外線スペクトルを図3に示した。図3から、本実際例で調製された熱硬化性形状記憶ポリイミドの1780cm<sup>-1</sup>で

50

の吸収ピークが、イミドカルボニル基(  $\text{---}_\text{a}_\text{s}\text{C=O}$  )の非対称伸縮吸収ピークであったが、 $1722\text{ cm}^{-1}$ での吸収ピークは、イミドカルボニル基(  $\text{---}_\text{s}\text{C=O}$  )の特性対称伸縮振動ピークであり、 $1380\text{ cm}^{-1}$ でのピークは、C-N結合(  $\text{---C-N}$  )の伸縮振動吸収ピークであり、 $1115\text{ cm}^{-1}$ でのピークは、イミド環(  $\text{---C-O-C---}$  )の曲げ振動吸収ピークであったことを確認できる。これらの特性吸収ピークは、本発明で調製された熱硬化性形状記憶ポリイミドが、高度にイミド化されたポリイミドであったことを示した。

本実際例の迅速反応性、熱硬化性形状記憶ポリイミドの損失係数を図4に示したが、図4から分かるように、その $T_g$ は約190であったことが確認された。

本実際例の迅速反応性、熱硬化性形状記憶ポリイミドの貯蔵弾性率の結果を図5に示した。図5から分かるように、本実際例で調製された熱硬化性形状記憶ポリイミドは、30の室温のとき、ガラス状態で $2.22\text{ GPa}$ の貯蔵弾性率を有し、 $210\text{ (Tg+20)}$ の高温では、ゴム状態で約 $5.36\text{ MPa}$ の貯蔵弾性率を有し、貯蔵弾性率は、2つのプラットフォーム間で急激に減少するが、これは材料のガラス転移プロセスに対応し、この弾性率の劇的な変化は、ポリマーが形状記憶特性を有するために必要な条件であった。転移プロセス中、 $160\text{ (Tg-30)}$ のとき、その対応する貯蔵弾性率は $1723\text{ MPa}$ であり、調製されたSMPが構造材料として用いられたとき、上記材料のより高い適用温度範囲における引張り応力変化は、既知のSMP材料の引張り応力変化と比較して小さいことが確実であり、構造部品のサイズ及び形状の安定性を保証した。

迅速反応性、熱硬化性形状記憶ポリイミドの熱重量分析スペクトルを図6に示したが、図6から分かるように、本実際例で調製された熱硬化性形状記憶ポリイミドでは、5%質量損失する熱分解温度は487であり、800のとき52.1%が分解残存し、熱硬化性形状記憶ポリイミドは、熱安定性に優れていることを示している。

図7は、実際例1に基づき調製され、ホットステージ上に配置されたフラットパネル形態の元の迅速反応性、熱硬化性、形状記憶ポリイミドの画像を示した図であり、一時的な形態を形成するように高温で曲げられ、室温で固定化された。

図8は、 $210$ のホットステージ上で1秒経過させた後の、本実際例で調製された迅速反応性、熱硬化性、形状記憶ポリイミドの形状回復の画像を示した図である。

図9は、 $210$ のホットステージ上で2秒経過させた後の、本発明の実際例1で調製された迅速反応性、熱硬化性、形状記憶ポリイミドの形状回復の画像を示した図である。

図10は、 $210$ のホットステージ上で3秒経過させた後の、本実際例で調製された迅速反応性、熱硬化性、形状記憶ポリイミドの元の形状への回復の画像を示した図である。

図7～図10から分かるように、本実際例で調製された迅速反応性、熱硬化性、形状記憶ポリイミドは、極めて高速な形状回復速度及び優れた形状記憶効果を備えていた。

#### 実際例2：

迅速反応性、高性能、熱硬化性形状記憶ポリイミドの製造方法を、以下のステップに従って実施した：

##### 1. ジアミン溶液を調製するステップ

$4\text{ mmol}$ の1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーを秤取し、それをN,N-ジメチルアセトアミド溶媒を含有する $16\text{ mL}$ の三口フラスコに投入し、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーが完全に溶解するまで、フラスコ内の内容物を乾燥窒素の保護下にて室温で攪拌して、ジアミン溶液を得、

ステップ1に記載の1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーの純度は98%であり、

ステップ1に記載のN,N-ジメチルアセトアミドは、商業的に入手可能であったが、分析純度を有し、水を除去した後、真空蒸留処理することによって得られ；

##### 2. 無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸を調製するステップ

ビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーを、ステップ1で得られたジアミン溶液に4～6回添加し、生成物を $250\text{ r/min}$ の速度で室温にて18時間攪拌して、無水物

10

20

30

40

50

を末端基とする高分子量ポリアミド酸を得、

1，3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーに対するステップ2に記載のビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーの量の比は1：0.94であり、ステップ2に記載のビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーの純度は97%であり；

### 3. 粘稠性ゾル-ゲルを調製するステップ

トリ(4-アミノフェニル)アミンを、ステップ2で得られた無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸に添加し、生成物を300r／分の速度で室温にて6時間攪拌して、ゾル-ゲルを得、次に、得られた粘稠性ゾル-ゲルを真空オーブン中、55で1時間乾燥させて、粘稠性ゾル-ゲルを得、

ステップ3に記載のトリ(4-アミノフェニル)アミンの純度は、98%超であり、無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸中のビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーに対するトリ(4-アミノフェニル)アミンの量の比は0.04：1であり；

### 4. 熱硬化性形状記憶ポリイミドを調製するステップ

ステップ3で得られた粘稠性ゾル-ゲルを基材上に流し込み、生成物を2／分の加熱速度で室温から90まで加熱し、その温度に2時間保ち；次に生成物を2／分の加熱速度で140まで加熱し、その温度に2時間保ち；次に生成物を2／分の加熱速度で190まで加熱し、その温度に2時間保ち；次に生成物を3／分の加熱速度で250まで加熱し、その温度に1時間保ち；次に生成物を3／分の加熱速度で290まで加熱し、その温度に1時間保ち；次に生成物を3／分の冷却速度で室温まで冷却し；

次に基材を蒸留水に入れて基材から固体フィルムを剥離させ、その後、得られた固体フィルムを、蒸留水を用いて5回すすぎ、固体フィルムを180の温度条件で400分間加熱して、最後に、熱硬化性、形状記憶ポリイミドを得た。

実際例2では、得られた熱硬化性形状記憶ポリイミドのTgは192であり、30のとき、2.52GPaの貯蔵弾性率を有し、212(Tg+20)の高温では、6.02MPaの貯蔵弾性率を有し、162(Tg-30)のときは、1860MPaの貯蔵弾性率を有していた。実際例2で得られた熱硬化性形状記憶ポリイミドでは、5%質量損失する熱分解温度は489であり、800のとき52.8%が分解残存した。得られた熱硬化性形状記憶ポリイミドでは、210のホットステージ上で180°の折り畳みから元の形状への回復に4.0秒かかった。

実際例3：

迅速反応性、高性能、熱硬化性形状記憶ポリイミドの製造方法を、以下のステップに従って実施した：

### 1. ジアミン溶液を調製するステップ

5mmolの1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーを秤取し、それをN,N-ジメチルアセトアミド溶媒を含有する16mLの三口フラスコに投入し、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーが完全に溶解するまで、フラスコ内の内容物を乾燥窒素の保護下にて室温で攪拌して、ジアミン溶液を得、

ステップ1に記載の1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーの純度は98%であり、

ステップ1に記載のN,N-ジメチルアセトアミドは、商業的に入手可能であったが、分析純度を有し、水を除去した後、真空蒸留処理することによって得られ；

### 2. 無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸を調製するステップ

ビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーを、ステップ1で得られたジアミン溶液に6回添加し、生成物を300r／分の速度で室温にて20時間攪拌して、無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸を得、

1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーに対するステップ2に記載のビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーの量の比は1：0.925であり、ステップ2に記載のビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーの純度は97%であり；

### 3. 粘稠性ゾル-ゲルを調製するステップ

トリ(4-アミノフェニル)アミンを、ステップ2で得られた無水物を末端基とする高

10

20

30

40

50

分子量ポリアミド酸に添加し、生成物を 350 r / 分の速度で室温にて 7 時間攪拌して、ゾル - ゲルを得、次に、得られた粘稠性ゾル - ゲルを真空オーブン中、50 °で 1 時間乾燥させて、粘稠性ゾル - ゲルを得。

ステップ 3 に記載のトリ (4 - アミノフェニル) アミンの純度は、98 % 超であり、無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸中のビスフェノール A 型ジエーテル二無水物モノマーに対するトリ (4 - アミノフェニル) アミンの量の比は 0.05 : 1 であり；

#### 4. 熱硬化性形状記憶ポリイミドを調製するステップ

ステップ 3 で得られた粘稠性ゾル - ゲルを基材上に流し込み、生成物を 1 / 分の加熱速度で室温から 80 °まで加熱し、その温度に 1 時間保ち；次に生成物を 1 / 分の加熱速度で 120 °まで加熱し、その温度に 1 時間保ち；次に生成物を 2 / 分の加熱速度で 180 °まで加熱し、その温度に 2 時間保ち；次に生成物を 3 / 分の加熱速度で 250 °まで加熱し、その温度に 2 時間保ち；次に生成物を 2 / 分の加熱速度で 280 °まで加熱し、その温度に 1 時間保ち；次に生成物を 2 / 分の冷却速度で室温まで冷却し；次に基材を蒸留水に入れて基材から固体フィルムを剥離させ、その後、得られた固体フィルムを、蒸留水を用いて 4 回すすぎ、固体フィルムを 160 °の温度条件で 420 分間加熱して、最後に、熱硬化性、形状記憶ポリイミドを得た。

実際例 3 では、得られた熱硬化性形状記憶ポリイミドの T<sub>g</sub> は 194 °であり、30 °のとき、2.87 GPa の貯蔵弾性率を有し、214 °(T<sub>g</sub> + 20 °) の高温では、6.26 MPa の貯蔵弾性率を有し、164 °(T<sub>g</sub> - 30 °) のときは、1892 MPa の貯蔵弾性率を有していた。実際例 3 で得られた熱硬化性形状記憶ポリイミドでは、5 % 質量損失する熱分解温度は 492 °であり、800 °のとき 53.3 % が分解残存した。得られた熱硬化性形状記憶ポリイミドでは、210 °のホットステージ上で 180 °の折り畳みから元の形状への回復に 4.5 秒かかった。

#### 実際例 4 :

迅速反応性、高性能、熱硬化性形状記憶ポリイミドの製造方法を、以下のステップに従って実施した：

##### 1. ジアミン溶液を調製するステップ

3 mmol の 1,3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼンモノマーを秤取し、それを N,N - ジメチルアセトアミド溶媒を含有する 16 mL の三口フラスコに投入し、1,3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼンモノマーが完全に溶解するまで、フラスコ内の内容物を乾燥窒素の保護下にて室温で攪拌して、ジアミン溶液を得。

ステップ 1 に記載の 1,3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼンモノマーの純度は 98 % であり、

ステップ 1 に記載の N,N - ジメチルアセトアミドは、商業的に入手可能であったが、分析純度を有し、水を除去した後、真空蒸留処理することによって得られ；

##### 2. 無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸を調製するステップ

ビスフェノール A 型ジエーテル二無水物モノマーを、ステップ 1 で得られたジアミン溶液に 4 回添加し、生成物を 200 r / 分の速度で室温にて 18 時間攪拌して、無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸を得。

1,3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼンモノマーに対するステップ 2 に記載のビスフェノール A 型ジエーテル二無水物モノマーの量の比は 1 : 0.91 であり、ステップ 2 に記載のビスフェノール A 型ジエーテル二無水物モノマーの純度は 97 % であり；

##### 3. 粘稠性ゾル - ゲルを調製するステップ

トリ (4 - アミノフェニル) アミンを、ステップ 2 で得られた無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸に添加し、生成物を 300 r / 分の速度で室温にて 7 時間攪拌して、ゾル - ゲルを得、次に、得られた粘稠性ゾル - ゲルを真空オーブン中、60 °で 2 時間乾燥させて、粘稠性ゾル - ゲルを得。

ステップ 3 に記載のトリ (4 - アミノフェニル) アミンの純度は、98 % 超であり、無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸中のビスフェノール A 型ジエーテル二無水物モノマーに対するトリ (4 - アミノフェニル) アミンの量の比は 0.06 : 1 であり；

10

20

30

40

50

#### 4. 熱硬化性形状記憶ポリイミドを調製するステップ

ステップ3で得られた粘稠性ゾル・ゲルを基材上に流し込み、生成物を2 / 分の加熱速度で室温から90まで加熱し、その温度に1時間保ち；次に生成物を1 / 分の加熱速度で140まで加熱し、その温度に2時間保ち；次に生成物を1 / 分の加熱速度で190まで加熱し、その温度に2時間保ち；次に生成物を3 / 分の加熱速度で250まで加熱し、その温度に2時間保ち；次に生成物を3 / 分の加熱速度で290まで加熱し、その温度に1時間保ち；次に生成物を2 / 分の冷却速度で室温まで冷却し；次に基材を蒸留水に入れて基材から固体フィルムを剥離させ、その後、得られた固体フィルムを、蒸留水を用いて5回すすぎ、固体フィルムを180の温度条件で360分間加熱して、最後に、熱硬化性、形状記憶ポリイミドを得た。

10

実際例4では、得られた熱硬化性形状記憶ポリイミドのTgは195であり、30のとき、2.90 GPaの貯蔵弾性率を有し、215(Tg+20)の高温では、6.58 MPaの貯蔵弾性率を有し、165(Tg-30)のときは、1962 MPaの貯蔵弾性率を有していた。実際例4で得られた熱硬化性形状記憶ポリイミドでは、5%質量損失する熱分解温度は495であり、800のとき53.9%が分解残存した。得られた熱硬化性形状記憶ポリイミドでは、210のホットステージ上で180°の折り畳みから元の形状への回復に5秒かかった。

実際例5：

迅速反応性、高性能、熱硬化性形状記憶ポリイミドの製造方法を、以下のステップに従つて実施した：

20

##### 1. ジアミン溶液を調製するステップ

4 mmolの1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーを秤取し、それをN,N-ジメチルアセトアミド溶媒を含有する16mLの三口フラスコに投入し、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーが完全に溶解するまで、フラスコ内の内容物を乾燥窒素の保護下にて室温で攪拌して、ジアミン溶液を得、ステップ1に記載の1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーの純度は98%であり、

ステップ1に記載のN,N-ジメチルアセトアミドは、商業的に入手可能であったが、分析純度を有し、水を除去した後、真空蒸留処理することによって得られ；

##### 2. 無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸を調製するステップ

30

ビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーを、ステップ1で得られたジアミン溶液に5回添加し、生成物を250r / 分の速度で室温にて18時間攪拌して、無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸を得、

1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンモノマーに対するステップ2に記載のビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーの量の比は1:0.85であり、ステップ2に記載のビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーの純度は97%であり；

##### 3. 粘稠性ゾル・ゲルを調製するステップ

トリ(4-アミノフェニル)アミンを、ステップ2で得られた無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸に添加し、生成物を320r / 分の速度で室温にて6時間攪拌して、ゾル・ゲルを得、次に、得られた粘稠性ゾル・ゲルを真空オーブン中、50で2時間乾燥させて、粘稠性ゾル・ゲルを得、

40

ステップ3に記載のトリ(4-アミノフェニル)アミンの純度は、98%超であり、無水物を末端基とする高分子量ポリアミド酸中のビスフェノールA型ジエーテル二無水物モノマーに対するトリ(4-アミノフェニル)アミンの量の比は0.1:1であり；

##### 4. 熱硬化性形状記憶ポリイミドを調製するステップ

ステップ3で得られた粘稠性ゾル・ゲルを基材上に流し込み、生成物を2 / 分の加熱速度で室温から780まで加熱し、その温度に2時間保ち；次に生成物を2 / 分の加熱速度で130まで加熱し、その温度に2時間保ち；次に生成物を2 / 分の加熱速度で190まで加熱し、その温度に2時間保ち；次に生成物を2 / 分の加熱速度で250まで加熱し、その温度に1時間保ち；次に生成物を2 / 分の加熱速度で270ま

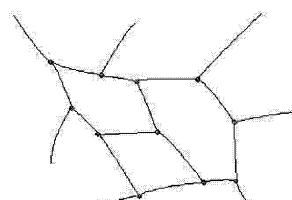
50

で加熱し、その温度に2時間保ち；次に生成物を3／分の冷却速度で室温まで冷却し；次に基材を蒸留水に入れて基材から固体フィルムを剥離させ、その後、得られた固体フィルムを、蒸留水を用いて4回すすぎ、固体フィルムを170の温度条件で420分間加熱して、最後に、熱硬化性、形状記憶ポリイミドを得た。

実際例5では、得られた熱硬化性形状記憶ポリイミドのT<sub>g</sub>は197であり、30のとき、2.83 GPaの貯蔵弾性率を有し、217(T<sub>g</sub>+20)の高温では、6.62 MPaの貯蔵弾性率を有し、167(T<sub>g</sub>-30)のときは、1952 MPaの貯蔵弾性率を有していた。実際例5で得られた熱硬化性形状記憶ポリイミドでは、5%質量損失する熱分解温度は493であり、800のとき53.7%が分解残存した。得られた熱硬化性形状記憶ポリイミドでは、210のホットステージ上で180°の折り畳みから元の形状への回復に4.8秒かかった。

10

【図1】



【図2】

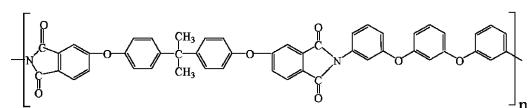


图2

【図3】

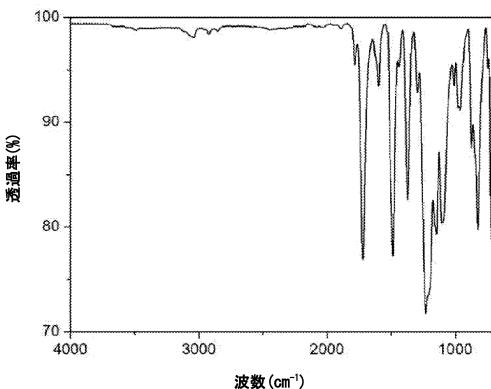


Figure 3

【図4】

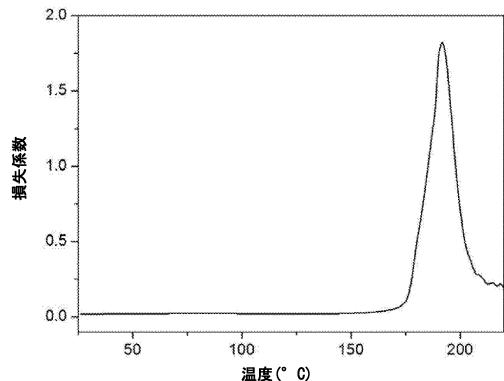


Figure 4

【図5】

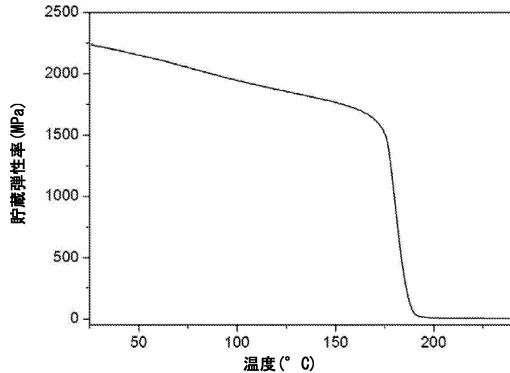


Figure 5

【図6】

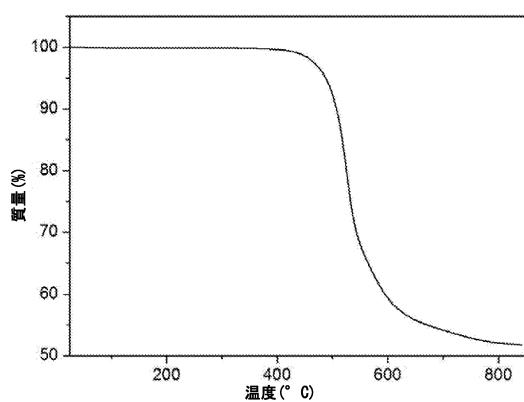


Figure 6

【図7】

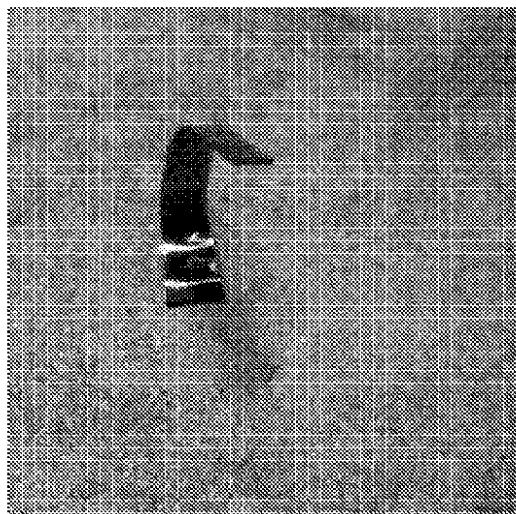


图 7

【図8】

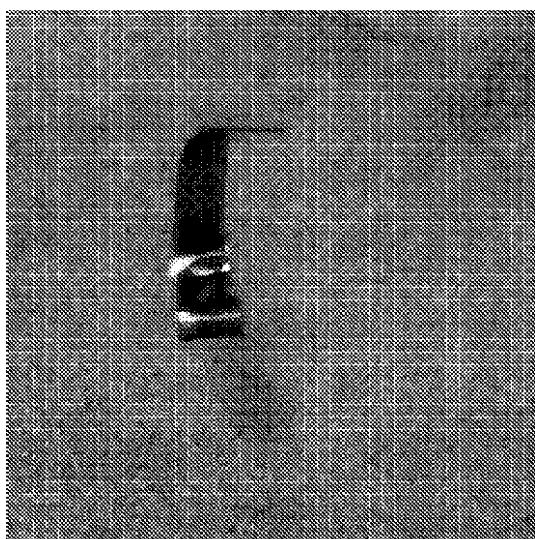


图8

【図9】

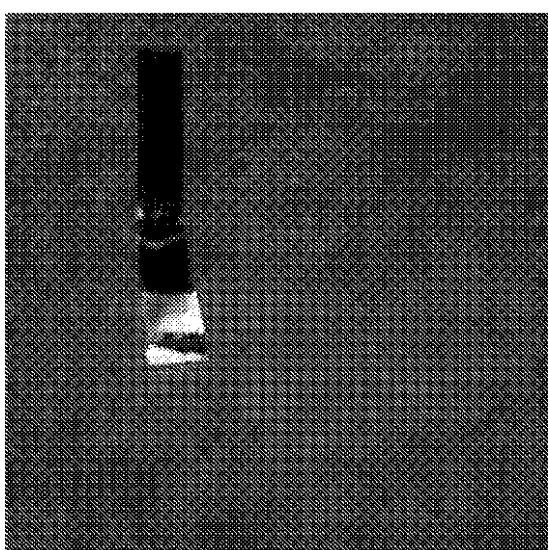


图9

【図10】



图10.

---

フロントページの続き

(74)代理人 100162352  
弁理士 酒巻 順一郎  
(74)代理人 100123995  
弁理士 野田 雅一  
(74)代理人 100148596  
弁理士 山口 和弘  
(74)代理人 100140888  
弁理士 渡辺 欣乃  
(74)代理人 100165526  
弁理士 阿部 寛  
(72)発明者 レン, ジンソン  
中間人民共和国, ハイロンジャン 150001, ハルビン, ナンガン, シーダイジ ス  
トリート ナンバー 92  
(72)発明者 ショウ, シンレイ  
中間人民共和国, ハイロンジャン 150001, ハルビン, ナンガン, シーダイジ ス  
トリート ナンバー 92  
(72)発明者 リュウ, イエンジュ  
中間人民共和国, ハイロンジャン 150001, ハルビン, ナンガン, シーダイジ ス  
トリート ナンバー 92  
(72)発明者 コン, ドーイエン  
中間人民共和国, ハイロンジャン 150001, ハルビン, ナンガン, シーダイジ ス  
トリート ナンバー 92

審査官 中西 聰

(56)参考文献 特開2005-042091(JP, A)  
特開2007-106891(JP, A)  
特開2015-074660(JP, A)  
特開2009-203414(JP, A)  
特開2007-099842(JP, A)  
特開2008-122958(JP, A)  
特開2008-050694(JP, A)  
特開2010-003831(JP, A)  
国際公開第2008/114798(WO, A1)  
特表2007-526587(JP, A)  
特開2012-224697(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 73/00 - 73/26  
Caplus / REGISTRY (STN)