

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成30年3月8日(2018.3.8)

【公表番号】特表2017-516900(P2017-516900A)

【公表日】平成29年6月22日(2017.6.22)

【年通号数】公開・登録公報2017-023

【出願番号】特願2016-569429(P2016-569429)

【国際特許分類】

C 0 8 G 73/10 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 G 73/10

【誤訳訂正書】

【提出日】平成30年1月23日(2018.1.23)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 1 7

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 1 7 】

【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 I R スペクトルを示す図である。

【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 T G 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。

【図 8】2 1 0 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】2 1 0 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】2 1 0 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。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 6 5

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 6 5 】

## 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 I V 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

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撹拌して、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 16 時間撹拌して、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 260 r / 分の速度で室温にて 5 時間撹拌して、ゾル - ゲルを得、次に、得られた粘稠性ゾル - ゲルを真空オープン中、40 で 0.5 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 . 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 70 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 1 / 分の加熱速度で 170 まで加熱し、その温度に 1 時間保ち；次に生成物を 1 / 分の加熱速度で 220 まで加熱し、その温度に 1 時間保ち；次に生成物を 1 / 分の加熱速度で 270 まで加熱し、その温度に 1 時間保ち；次に生成物を 1 / 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 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。

本実際例で調製された熱硬化性、形状記憶ポリイミドの T<sub>g</sub> 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 T<sub>g</sub> (ほとんどが 120 未満) と比べたとき、その T<sub>g</sub> 値は少なくとも 70 高くなった。

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 1780 cm<sup>-1</sup> での吸収ピークが、イミドカルボニル基 (  $\text{--C=O--}$  ) の非対称伸縮吸収ピークであったが、1722 cm<sup>-1</sup> での吸収ピークは、イミドカルボニル基 (  $\text{--C=O--}$  ) 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 ( 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 ( C - O )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、 $210$  ( $T_g + 20$ )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、 $160$  ( $T_g - 30$ )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。

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撹拌して、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時間撹拌して、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 . 9 4 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 9 7 % 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 3 0 0 r / 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、5 5 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、9 8 % 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 . 0 4 : 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 9 0 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 1 4 0 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 1 9 0 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 2 5 0 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 2 9 0 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 1 8 0 の温度条件で 4 0 0 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 T g は 1 9 2 であり、3 0 のとき、2 . 5 2 G P a の貯蔵弾性率を有し、2 1 2 ( T g + 2 0 ) の高温では、6 . 0 2 M P a の貯蔵弾性率を有し、1 6 2 ( T g - 3 0 ) のときは、1 8 6 0 M P a 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 4 8 9 であり、8 0 0 のとき 5 2 . 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、2 1 0 のホットステージ上で 1 8 0 ° の折り畳みから元の形状への回復に 4 . 0 秒かった。

### 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

5 m m o L 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 1 6 m L 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 9 8 % 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 3 0 0 r / 分の速度で室温にて 2 0 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 . 9 2 5 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 9 7 % 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 3 5 0 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、5 0 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 MPa 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；

##### 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。

実際例 4 では、得られた熱硬化性形状記憶ポリイミドの  $T_g$  は 195 ° であり、30 MPa のとき、2.90 GPa の貯蔵弾性率を有し、215 ° ( $T_g + 20$  °) の高温では、6.58 MPa の貯蔵弾性率を有し、165 ° ( $T_g - 30$  °) 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って実施した：

#### 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 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撹拌して、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 5 回添加し、生成物を 250 r / 分の速度で室温にて 18 時間撹拌して、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 320 r / 分の速度で室温にて 6 時間撹拌して、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、

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 $T_g$ は197 であり、30 のとき、2.83 GPaの貯蔵弾性率を有し、217 ( $T_g + 20$ ) の高温では、6.62 MPaの貯蔵弾性率を有し、167 ( $T_g - 30$ ) 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。