

Prüfungsarbeit des Bewerbers (Prüfungsaufgabe A/(1991 Chemie))

Kommentar:

Die Polyimide selbst - zumindest in der breiten durch Formel angegebenen Form - sind nicht neu gegenüber dem angegebenen Stand der Technik. Einige Polyimide mit eingeschränkteren Bedeutungen für R und R<sub>1</sub> wären zwar formal neu gegenüber dem Stand der Technik, jedoch ist der Beschreibung nicht zu entnehmen, inwieweit solche speziellen Polyimide sich erfinderisch abheben sollen vom Stand der Technik.

- Aus diesem Grund wurde auf Stoffansprüche für die speziellen, neuen Polyimide verzichtet.

Ebenso sind die nach dem neuen, erfinderischen Verfahren hergestellten Polyimide nicht mehr neu gegenüber dem Stand der Technik.

- Ein Product-by-Process Anspruch auf die Polyimide selbst wurde deshalb nicht aufgestellt.

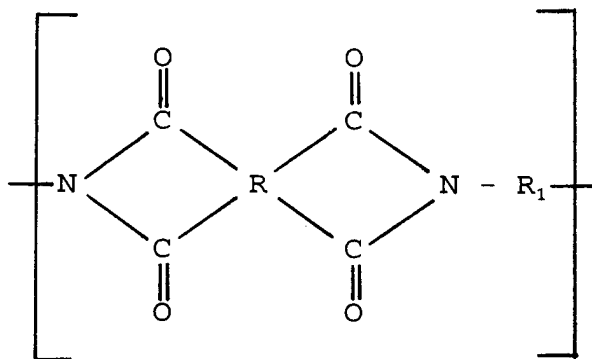
Das Interesse des Mandanten liegt auf den Formkörpern. Es ist der Beschreibung zu entnehmen, daß die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper keine Hohlräume mehr aufweisen, die durch das Verdampfen von Wasser bei Formkörpern gemäß Stand der Technik entstehen. Deshalb sind diese erfindungsgemäß hergestellten Formkörper neu.

- Aus diesem Grund wurde ein Product-by-Process Anspruch auf die Formkörper gerichtet.

Ebenso scheint die mikroporöse Folie neu und erfinderisch zu sein. Da hierfür technische Merkmale angegeben waren, wurde ein echter Erzeugnisanspruch aufgestellt.

Verfahren zur Herstellung von Polyimidformkörpern, die so erhältlichen Formkörper und Verwendung derselben.

Die Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Polyimiden, ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus diesen Polyimiden sowie die Verwendung der so hergestellten Formkörper, insbesondere als semipermeable Membranen. Zur Herstellung der Formkörper werden Polyimide verwendet in denen zwei Imidgruppen mit einem oder mehreren Benzolkernen verknüpft sind. Diese Polyimide weisen beispielsweise die folgenden wiederkehrenden Strukturelemente auf:



worin R ein vierwertiger aromatischer Rest mit wenigstens einem benzoiden Ring und  $R_1$  ein zweiwertiger, wenigstens einen Benzolring umfassender organischer Rest ist.

Polyimide werden grundsätzlich dadurch hergestellt, daß man Dianhydride mit Diaminen reagieren läßt und die so erhaltenen Polyamidsäuren unter Wasserabspaltung und Cyclisierung in Polyimide überführt.

Aus diesen Polyimiden hergestellte Gegenstände besitzen ausgezeichnete physikalische und chemische Eigenschaften. Sie weisen eine große Festigkeit und Wärmebeständigkeit auf und sind des weiteren gut beständig gegen den Angriff vieler Chemikalien.

Wegen der den Polyimiden eigenen großen Festigkeit ist es jedoch schwer, Formkörper daraus herzustellen. Man ist daher dazu übergegangen, Formkörper aus dem bei der Herstellung erhaltenen Zwischenprodukt aus Polyamidsäuren zu bilden und erst dann durch Erhitzen der Polyamidsäure auf die notwendige Temperatur die Umwandlung in die Polyimide zu bewirken.

So beschreibt Dokument I ein Verfahren zur Herstellung von Polyimiden, gemäß dem man etwa äquimolare Mengen von Pyromellitsäuredianhydrid mit einem Diamin entsprechend folgender Strukturformel  $H_2N-R-NH_2$ , in der R ein zweiwertiger Rest eines aromatischen Radikals ist, in einem organischen Lösungsmittel miteinander reagieren läßt. Beispielsweise kann man die Lösung des einen Ausgangsstoffes langsam der Lösung des anderen Reaktionspartners zusetzen. Bei festen Ausgangsstoffen wird vorzugsweise erst eine feste Mischung dieser Stoffe hergestellt, die dann dem Lösungsmittel langsam zugesetzt wird.

Das Reaktionsgemisch wird auf einer Temperatur unterhalb  $60^\circ C$  gehalten. Man erhält so eine wenigstens 50 % polyamidsäurehaltige viskose Lösung, die auf eine Temperatur von  $350$  bis  $550^\circ C$  erhitzt wird. Dabei erfolgt eine Umwandlung der Polyamidsäure in Polyimid.

Auch Dokument II beschreibt die Herstellung von Polyimiden der eingangs genannten Art, bei dem ein bis zu 80 Gewichtsprozent enthaltendes Polyamidsäurepulver durch Ausübung eines Druckes von  $15$  bis  $60\text{ N/mm}^2$  verdichtet wird und die verdichtete Masse bei einer Temperatur von  $250$  bis  $400^\circ C$  und einem Druck von  $14$  bis  $21\text{ N/cm}^2$  gesintert wird. Druck und Temperaturwerte müssen sorgfältig gewählt werden, um dem Wasser die Möglichkeit zu bieten, aus der verdichteten Masse auszutreten.

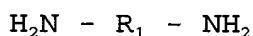
Eine sorgfältige Temperaturkontrolle ist nötig, um zu vermeiden, daß bei der Umwandlung des Polyamids in das Polyimid freikommendes Wasser, das als Wasserdampf anfällt, in der sich verfestigenden Masse eingeschlossen wird. Dadurch können Hohlräume entstehen, wodurch die Festigkeit der Polyimide in starkem Maße beeinträchtigt wird. Trotz Bemühungen, die Temperatur gut zu kontrollieren, konnte das Entstehen von Hohlräumen häufig nicht vermieden werden.

Dieser Nachteil bestand auch bei Formkörpern, die gemäß den Lehren der Dokumente I und II hergestellt wurden.

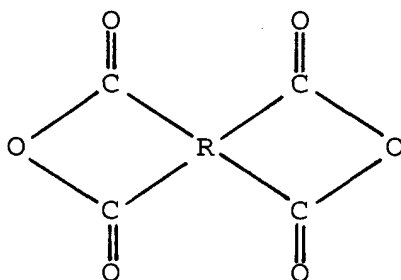
Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem die Polyamidsäure so kondensiert wird, daß das bei der Kondensation entstehende Wasser in dem Formkörper keine Hohlräume mehr erzeugt. Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren, nach dem die Dehydratisierung und Cyclisierung der Polyamidsäure im wesentlichen auf chemischem Wege erfolgt. Die Bildung des Polyimids kommt dadurch bei einer erheblich weniger hohen Temperatur als bei der bisher üblichen, rein thermischen Behandlungsweise zustande.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird folgendermaßen vorgegangen:

Man läßt ein Diamin mit der Strukturformel



worin  $\text{R}_1$  einen zweiwertigen, mindestens einen aromatischen Ring enthaltenden Rest bedeutet, reagieren mit wenigstens einem Dianhydrid einer aromatischen Tetracarbonsäure mit folgender Strukturformel



worin  $\text{R}$  ein vierwertiger Rest ist, der mindestens einen aromatischen Ring enthält und worin die vier Carbonylgruppen an verschiedenen aromatischen Kohlenstoffatomen von  $\text{R}$  sitzen.

Die Reaktion wird in einem polaren organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur unterhalb von  $120^\circ\text{C}$  durchgeführt. Als Minimumtemperatur soll  $20^\circ\text{C}$  eingehalten werden. Es kommt zur Bildung eines Zwischenprodukts aus Polyamidsäure. Dieses wird anschließend durch Behandlung mit einem Anhydrid einer niederen aliphatischen einbasischen Carbonsäure, wie Essigsäureanhydrid, in Polyimid umgewandelt.

Die Bildung des Polyimids konnte anhand dessen Infrarotspektrums nachgewiesen werden. Mit fortschreitender Umwandlung der Polyamidsäure in Polyimid wird eine deutliche Verschiebung der Absorptionsbande von  $3,1$  nach  $13,85\ \mu\text{m}$  festgestellt.

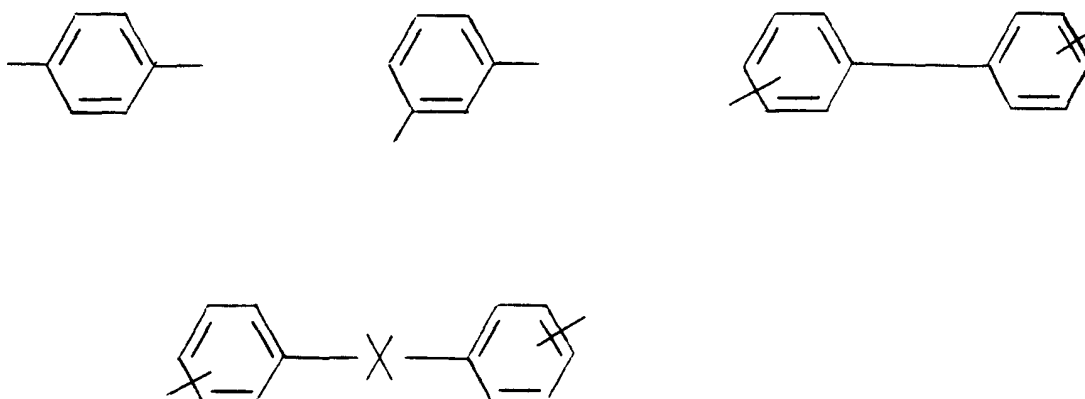
Geformte Gegenstände werden nach unserem Verfahren aus dem Polyamidsäure-Zwischenprodukt gebildet, ehe die Umwandlung in das schwerverformbare Polyimid erfolgt ist.

Die Formbildung kann übrigens bereits dann stattfinden, wenn das Reaktionsgemisch auch nur teilweise, z. B. zu 50 % in Polyamidsäure umgesetzt worden ist.

Zur Herstellung der Polyamidsäure werden ungefähr äquimolare Mengen des vorgenannten Diamins und des Dianhydrids als trockene Stoffe gemischt. Das erhaltene Gemisch wird anschließend in kleinen Mengen, unter Rühren, in das organische Lösungsmittel gegeben. Diese Verfahrensweise erlaubt eine gute Steuerung des chemischen Prozesses, der als exotherme Reaktion abläuft. Das Rühren des Reaktionsgemisches muß solange fortgesetzt werden, bis kein Ansteigen der Viskosität der Lösung mehr feststellbar ist. Der Polyamidsäureanteil der Lösung beträgt dann etwa 40 %.

Lösungen mit einem unterhalb 15 Gew.% liegenden Anteil an Polyamidsäure, die sich nicht für die Herstellung von geformten Gegenständen eignen, können als Überzugsmasse verwendet werden. Damit können metallische Gegenstände, wie Bleche, Drähte, ebenso wie Gewebe aus Kunststoffen, beschichtet werden. Die anschließende Behandlung mit dem aliphatischen Carbonsäureanhydrid führt zu einem Polyimidfilm.

Das in der Diaminstrukturformel mit  $R_1$  bezeichnete aromatische Radikal kann aus einem Rest der folgenden Gruppe bestehen:



worin X einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Schwefel,  $\text{SO}_2$  oder Sauerstoff bedeutet.

Geeignet sind insbesondere Diamine mit zwei Ringen wie

Benzidin

4,4'-Diaminodiphenylmethan

4,4'-Diaminodiphenylpropan

4,4'-Diaminodiphenyläther

4,4'-Diaminodiphenylsulfid

4,4'-Diaminodiphenylsulfon.

Bei Verwendung der zwei letztgenannten Diamine zeigen die hergestellten Verbindungen besonders gute Eigenschaften, insbesondere weisen daraus hergestellte Folien eine sehr große Reißfestigkeit auf.

Beispiele von aromatischen Tetracarbonsäuredianhydriden, die der obengenannten Formel entsprechen, sind insbesondere:

Pyromellitsäuredianhydrid (1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäuredianhydrid)  
2,3,6,7-Naphtalintetracarbonsäuredianhydrid  
3,3',4,4'-Diphenyltetracarbonsäuredianhydrid  
3,4,3',4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid.

Das polare Lösungsmittel, das im Polymerisationsprozeß eingesetzt wird, muß mindestens einen der Ausgangsstoffe lösen, darf damit aber nicht reagieren. Das gewählte Mittel soll vorzugsweise auch als Lösungsmittel für das gebildete Polyamidsäure-Zwischenprodukt wirken.

Lösungsmittel, die vorgenannte Bedingungen in ausgezeichneter Weise erfüllen, sind

N,N-Dimethylformamid und  
N,N-Dimethylacetamid.

Diese zwei Lösungsmittel können leicht durch Verdampfung von den gebildeten Reaktionsprodukten abgetrennt werden.

Als Dehydratisierungs- und Cyclisierungsmittel für die bei der Reaktion gebildete Polyamidsäure können außer dem vorgenannten Essigsäureanhydrid auch Anhydride der Propionsäure, Buttersäure und iso-Buttersäure sowie deren Gemische verwendet werden.

Es ist empfehlenswert, dem Anhydrid ein Verdünnungsmittel beizufügen. Dadurch wird eine bessere Diffusion des Anhydrids durch die Polyamidsäurestruktur erzielt. Als Verdünnungsmittel verwendet man meistens Benzol. Aber auch Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff und Acetonitril können eingesetzt werden.

Es ist weiterhin äußerst wünschenswert, dem Anhydrid der niederen aliphatischen Carbonsäure ein tertiäres Amin, wie Pyridin, 4-Benzylpyridin, 3,4-Lutidin oder Isochinolin zuzusetzen. Das tertiäre Amin wirkt als Katalysator für die Umwandlung der Polyamidsäure in das Polyimid. Es verhindert weitgehend, daß durch eine Hydrolysereaktion das Polymerisat wieder abgebaut wird und fördert dagegen die Ringschlußreaktion. Das tertiäre Amin, wie Pyridin, kann in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß das molare Verhältnis zum Anhydrid 1 zu 1 beträgt.

Als besonders wirkungsvolle Amine haben sich das Trimethylamin und das Triäthylamin erwiesen. Sie beschleunigen die Umwandlung der Polyamidsäure in das Polyimid noch stärker als das Pyridin. Auch geringere Mengen als im Falle von Pyridin sind bereits äußerst wirksam.

Formkörper aus Polyimid, die sich vorteilhafterweise mittels unseres Verfahrens herstellen lassen, sind insbesondere selbsttragende Filme oder Folien. Durch Extrusion der viskosen Polyamidsäurelösung können Filme erhalten werden, die anschließend durch ein Säureanhydridbad geführt werden, wobei durch Cyclisierung eine Umwandlung in Polyimid stattfindet. Die Polyimidfilme sind biegsam und zerreifest.

Nach einer anderen Verfahrensweise giet man eine Lösung von Polyamidsäure auf einen Träger mit einer glatten Oberfläche, wie eine Glasplatte, und breitet die viskose Lösung mit Hilfe einer Rakel zu einem dicken Film aus. Der beschichtete Träger wird dann z. B. in ein essigsäureanhydridhaltiges Bad eingetaucht. Dabei erfolgt die Dehydratisierung und die Cyclisierung der Polyamidsäure zu Polyimid.

Festgestellt wurde, da der vom Träger abgezogene Film eine asymmetrische Struktur aufwies, mit einer dünnen, wenig porösen Hautschicht und einer dickeren porösen Schicht. Die Hautschicht war die der direkten Einwirkung der Cyclisierungslsung ausgesetzte obere Schicht, während die poröse Schicht die dem Träger zugewandte Seite war.

Die so erhaltene mikroporöse Folie hatte selektivdurchlässige Eigenschaften. Sie erwies sich äußerst geeignet, um als semipermeable Membran bei der Umkehrosmose oder Ultrafiltration zum Trennen von Flüssigkeitsgemischen oder Gasgemischen Verwendung zu finden.

Die Membran sollte eine Dicke zwischen 100 µm und 300 µm haben. Unterhalb dieser Mindestdicke weist die Membran nämlich vielfach eine zu geringe Festigkeit auf, während über 300 µm die Durchlässigkeit der Membran für das Lösungsmittel oft zu gering ist.

Nachstehend folgen einige Beispiele, die das erfindungsgemäe Verfahren veranschaulichen.

#### Beispiel 1

14 g Benzidin und 14 g Pyromellitsäuredianhydrid wurden im trockenen Zustand gemischt und portionsweise unter ständigem Rühren in 70 ml Dimethylacetamid aufgelöst. Es wurden weitere 20 ml Dimethylacetamid zugefügt, so da nach Reaktion des Diamins mit dem Säureanhydrid eine Polyamidsäurelösung mit einem Polymergehalt von 22 Gewichtsprozent erhalten wurde. Die viskose Lösung der Polyamidsäure wurde durch Extrusion in die Form eines selbsttragenden Films gebracht, der während 10 Stunden in eine aus 180 ml Benzol, 80 ml Essigsäureanhydrid und 40 ml Pyridin bestehende Lösung eingetaucht wurde. Der Film wurde anschließend durch Erhitzen bei 110°C unter Vakuum getrocknet. Durch Infrarotspektralanalyse konnte festgestellt werden, da der Film aus Polyimid bestand. Er war biegsam, aber zerreifest.

### Beispiel 2

Es wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 vorgegangen. Im Gegensatz zum vorigen Beispiel wurde der Essigsäureanhydridlösung kein Pyridin zugesetzt. Zur Umwandlung der Polyamidsäure in das Polyimid waren in diesem Falle 15 Stunden nötig.

### Beispiel 3

Aus 12 g 4,4'-Diaminodiphenylpropan und 17 g Pyromellitsäuredianhydrid wurde ein pulverförmiges Gemisch hergestellt. Dieses Gemisch wurde unter ständigem Rühren und unter Abkühlen zu 75 ml Dimethylformamid gegeben. Es wurde weiterhin 30 ml Dimethylformamid zugesetzt, so daß eine Polyamidsäurelösung mit 24,5 Gewichtsprozent Polymeranteil erhalten wurde. Daraus hergestellte Filme wurden in eine Lösung eingetaucht, die aus 200 ml Benzol und 50 ml Essigsäureanhydrid bestand und der des weiteren 30 ml Pyridin hinzugefügt worden waren. Nach einer Eintauchzeit von 11 Stunden war die Umwandlung der Polyamidsäure in Polyimid erfolgt.

### Beispiel 4

Ein analog zum Beispiel 3 erzeugter Film aus Polyamidsäurelösung wurde in eine Lösung eingetaucht, die 200 ml Benzol und 50 ml Essigsäureanhydrid enthielt und der als tertiäres Amin 18 ml Triäthylamin zugesetzt worden waren. Nach einer Eintauchzeit von 6 Stunden, also nach einer wesentlich kürzeren Zeit als im Beispiel 3, war die Umwandlung der Polyamidsäure in Polyimid beendet.

### Beispiel 5

Eine Mischung aus 12 g 4,4'-Diaminodiphenylsulfon und 10 g Pyromellitsäuredianhydrid wurde portionsweise unter beständigem Rühren und unter Abkühlen in 30 ml Dimethylformamid gegeben. Danach wurde nochmals 20 ml Dimethylformamid beigefügt. Durch Reaktion der Bestandteile entstand eine Polyamidsäurelösung mit einem Polymergehalt von 22 Gew.%. Daraus wurde, wie in den vorigen Beispielen, ein selbsttragender Film hergestellt, der in ein Bad eingetaucht wurde, das zu 15 Teilen aus Cyclohexan, 1 Teil Pyridin und 1 Teil Essigsäureanhydrid bestand. Der Film wurde 10 Stunden darin gehalten und danach bei 120°C unter Vakuum getrocknet. Er erwies sich als äußerst zerreifest.

### Beispiel 6

Man lie 16 g 4,4'-Diaminodiphenyläther und 18 g Pyromellitsäuredianhydrid in Dimethylacetamid als Lösungsmittel reagieren und erhielt dabei eine 20 gewichtsprozentige Lösung einer Polyamidsäure. Mit weiterem Dimethylacetamid wurde die Lösung auf einen Feststoffgehalt von 10 % verdünnt und dann mit einer Rakel auf eine Glasplatte zu einem 0,5 mm dicken Film ausgebreitet. Die Glasplatte mit Film wurde in eine Benzollösung eingetaucht, die 1 Mol/l Pyridin und 1 Mol/l Essigsäureanhydrid enthielt. Nach einer Eintauchzeit von 10 Stunden in die auf 70°C erhitzte Lösung war der Film trüb geworden. Der zum Polyimid cyclisierte Film wurde von der Glasplatte abgezogen, mit Benzol gewaschen und bei 80°C getrocknet.

Der erhaltene Film war 0,3 mm dick. Er hatte eine asymmetrische Struktur mit einer glänzenden, wenig porösen oberen Hautschicht und einer matten, ziemlich porösen, dickeren Unterseite. Letztere hatte bei der Cyclisierungsreaktion an der Glasplatte angelegen.

#### Beispiel 7

Es wurde eine weitere Folie analog zum Beispiel 6 hergestellt, mit dem Unterschied, daß als Diamin 16 g 4,4'-Diaminodiphenylsulfid verwendet wurde. Auch in diesem Falle wurde eine Folie mit asymmetrischer Struktur erhalten. Sie wies im Vergleich zur Membran des vorigen Beispiels eine größere Zerreißfestigkeit auf. Der höhere Wert ist vermutlich auf das verwendete Diamin zurückzuführen.

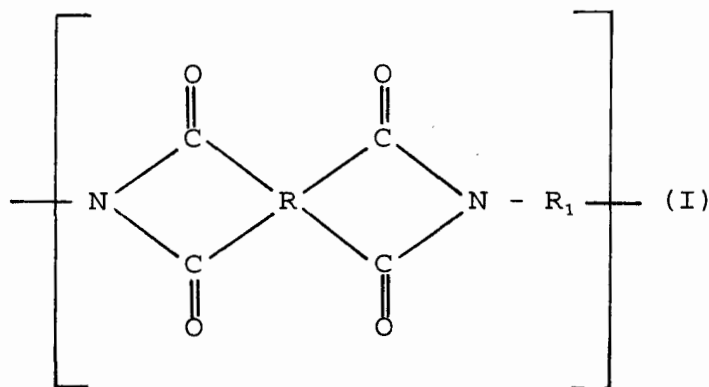
Die nach den Beispielen 6 und 7 erhaltenen Folien mit asymmetrischer Struktur wiesen selektivdurchlässige Eigenschaften für Gase und Flüssigkeiten auf und erwiesen sich sehr geeignet, um als mikroporöse Membran Verwendung zu finden.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Eigenschaften der nach Beispielen 1 bis 7 erhaltenen Filme.

| Beispiel | Elastizitätsmodul in MPa | Reißfestigkeit in MPa | Streckdehnung in % |
|----------|--------------------------|-----------------------|--------------------|
| 1        | 2400                     | 98                    | 7                  |
| 2        | 2480                     | 102                   | 9                  |
| 3        | 2270                     | 94                    | 6                  |
| 4        | 2300                     | 100                   | 8                  |
| 5        | 3800                     | 142                   | 15                 |
| 6        | 2670                     | 112                   | 8                  |
| 7        | 3680                     | 138                   | 14                 |

#### PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Polyimiden mit wiederkehrenden Strukturelementen der Formel I

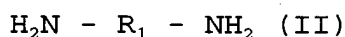




worin R ein vierwertiger aromatischer Rest mit wenigstens einem benzoiden Ring ist

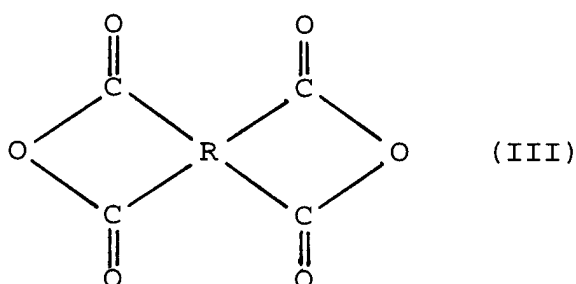
und  $R_1$  ein zweiwertiger, wenigstens einen Benzolring umfassender, organischer Rest ist

wobei man ein Diamin mit der Formel II



worin  $R_1$  die oben zu Formel I angegebene Bedeutung hat

mit wenigstens einem Dianhydrid einer aromatischen Tetracarbonsäure der Formel III



worin R die oben zu Formel I angegebene Bedeutung hat reagieren läßt, wobei als Zwischenprodukt A eine Polyamidsäure entsteht, wobei die Umsetzung in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels bei einer Temperatur zwischen 20 und 120°C durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man dieses Zwischenprodukt A durch Behandlung mit einem Anhydrid einer niederen aliphatischen, einbasischen Carbonsäure in Polyimid umwandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Radikal  $R_1$  ausgewählt wird aus folgender Gruppe:



wobei X ein Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen ist oder S,  $SO_2$  oder O bedeutet

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß aus Diamin der Formel II ausgewählt wird aus:

4,4'-Diaminodiphenylmethan  
 4,4'-Diaminodiphenylpropan  
 4,4'-Diaminodiphenylether  
 4,4'-Diaminodiphenylsulfid  
 4,4'-Diaminodiphenylsulfon

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Diamin ausgewählt wird aus:

4,4'-Diaminodiphenylsulfid  
4,4'-Diaminodiphenylsulfon

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Anhydrid der Tetracarbonsäure der Formel III ausgewählt wird aus:  
Pyromellitsäuredianhydrid  
2,3,6,7-Naphtalintetracarbonsäuredianhydrid  
3,3',4,4'-Diphenyltetracarbonsäuredianhydrid  
3,4, 3',4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel für die Komponenten der Formel II und III mindestens einen dieser Stoffe löst aber nicht mit ihm reagiert.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel N,N-Dimethylformamid oder N,N-Dimethylacetamid ist.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Anhydrid ausgewählt wird aus der Gruppe Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid, iso-Buttersäureanhydrid.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Anhydrid ein Verdünnungsmittel zugesetzt wird welches ausgewählt wird aus:  
Benzol, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff und Acetonitril.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Anhydrid ein Katalysator zugesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ausgewählt wird aus tertiäre Aminen wie Pyridin, 4-Benzylpyridin, 3,4-Lutidin oder Isochinolin.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß Trimethylamin oder Triäthylamin als Katalysator verwendet wird.
13. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers aus Polyimid der Formel I nach Anspruch 1, wobei ungefähr äquimolare Mengen eines Diamins der Formel II und eines Dianhydrids der Formel III gemäß Anspruch 1 in einem organischen Lösungsmittel gelöst werden und die Mischung solange gerührt wird bis kein Anstieg der Viskosität mehr festzustellen ist, daß man aus dieser Polyamidsäure-Lösung einen Formkörper herstellt und diesen durch Behandlung mit einem Anhydrid einer niederen aliphatischen, einbasischen Carbonsäure in Polyimid überführt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper eine Folie oder ein Film ist.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die viskose Lösung, die das Polyamidsäure-Zwischenprodukt enthält, durch mindestens 50%ige Umsetzung des Diamins II mit dem Dianhydrid III nach Anspruch 1 erhalten wurde.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung von Diamin II und Dianhydrid III in Gegenwart eines Lösungsmittels erfolgt und der Gehalt an Polyamidsäure in der Lösung größer 15% ist.
17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 13-16, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyimid hergestellt wird nach einem oder mehreren der Verfahren gemäß den Ansprüchen 1-12.
18. Formkörper, erhältlich nach einem oder mehreren der Verfahren gemäß den Ansprüchen 13-17.
19. Mikroporöse Folie aus einem Polyimid der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine asymmetrische Struktur aufweist mit dünner, wenig poröser Hautschicht und dicker poröser Schicht.
20. Mikroporöse Folie nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Dicke von 100-300 µm aufweist.
21. Verfahren zur Herstellung einer mikroporösen Folie gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung des Polyamidsäure-Zwischenprodukts 1 nach Anspruch 1 auf einen Träger mit glatter Oberfläche aufträgt und anschließend in ein anhydridhaltiges Bad eintaucht.
22. Verwendung der mikroporösen Folie gemäß Anspruch 19 oder 20 als semipermeable Membran.
23. Verwendung einer Polyamidsäure-Lösung mit einem Polyamidsäuregehalt von kleiner 15% zur Herstellung einer Überzugsmasse für metallische Gegenstände und Gewebe aus Kunststoffen.