

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 1991

EPREUVE A CHIMIE

Cette épreuve contient:

- Instructions aux candidats 91/A(C)/f/1-2
- Lettre du client 91/A(C)/f/3-12
- Document I (Etat de la technique) 91/A(C)/f/13-14
- Document II (Etat de la technique) 91/A(C)/f/15

INSTRUCTIONS AUX CANDIDATS

Vous devez supposer que vous avez reçu de votre client la lettre jointe en annexe, qui comporte, d'une part, la description d'une invention pour laquelle il souhaite obtenir un brevet européen et, d'autre part, des renseignements relatifs à l'état de la technique le plus pertinent dont votre client a connaissance.

Vous devez accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder vos réponses sur ces faits. Vous décidez sous votre propre responsabilité si vous faites usage de ces faits, et dans quelle mesure.

Vous ne devez faire usage d'aucune connaissance particulière que vous pourriez avoir sur l'objet de l'invention, mais vous devez admettre que l'état de la technique indiqué est effectivement exhaustif.

Il vous est demandé de rédiger une ou plusieurs revendications indépendantes donnant au demandeur le maximum de protection et ayant une chance raisonnable d'être admises par l'OEB, sans perdre de vue l'exigence d'activité inventive par rapport à l'état de la technique indiqué, les dispositions de la Convention concernant la forme des revendications, les autres conditions stipulées par la Convention, ainsi que les recommandations formulées dans les Directives relatives à l'examen pratiqué à l'OEB. Les revendications dépendantes ne devraient pas dépasser un nombre raisonnable, et elles devraient être telles que vous puissiez y trouver une position de repli au cas où la ou les revendication(s) indépendante(s) ne pourrai(en)t être admise(s).

Vous devez également rédiger un préambule, c'est-à-dire la partie de la description qui précède les exemples ou l'explication des dessins. Le préambule devrait commencer par un titre approprié et être suffisant pour appuyer toutes les revendications. En particulier, vous devrez examiner s'il est opportun de mentionner des avantages de l'invention dans le préambule.

Vous devez rédiger des revendications et un préambule de la description pour une seule demande de brevet européen. Si, au vu des conditions spécifiées par la Convention en matière d'unité d'invention, vous considérez que l'une quelconque de ces revendications devrait être déposée dans le cadre d'une demande de brevet distincte, vous devez l'indiquer séparément, sans développement supplémentaire à ce sujet.

Outre la solution que vous aurez proposée, vous pouvez, mais ce n'est pas obligatoire, donner sur une feuille de papier distincte les raisons du choix de votre solution, et indiquer par exemple pourquoi vous avez choisi telle ou telle forme de revendication, telle ou telle caractéristique pour une revendication indépendante, tel ou tel élément de l'état de la technique comme point de départ, ou pourquoi vous avez rejeté ou préféré un élément particulier de l'état de la technique. Tout exposé de ce genre devrait cependant être bref.

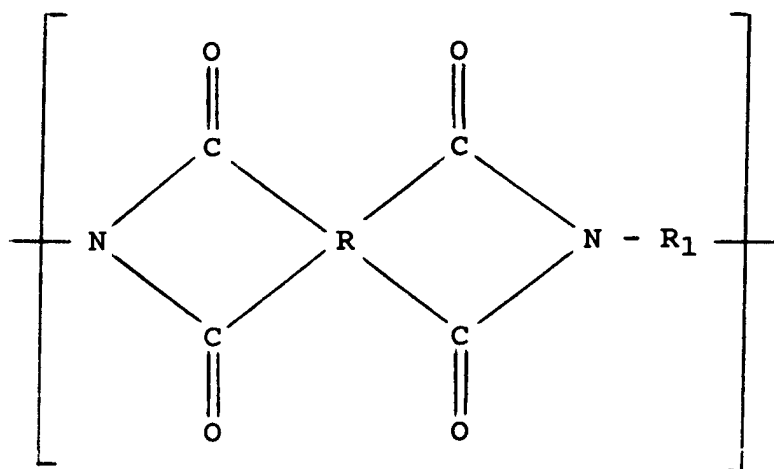
Nous supposons que vous avez étudié l'épreuve dans la langue que vous utilisez pour rédiger votre réponse. S'il n'en est pas ainsi, veuillez indiquer sur la première page de votre réponse la langue dans laquelle vous avez étudié l'épreuve. Cette indication est obligatoire pour tous les candidats qui, après en avoir fait la demande lors de l'inscription à l'examen, rédigent leur réponse dans une langue autre que l'allemand, l'anglais ou le français.

Lettre du client

Nous vous prions de bien vouloir déposer en notre nom une demande de brevet européen concernant l'objet décrit ci-après. Il y a lieu de tenir compte, pour l'établissement de la demande, de l'état de la technique connu par les deux documents joints en annexe. A notre connaissance, ces documents décrivent l'état de la technique le plus proche de l'objet de l'invention.

Notre activité se situe dans le domaine de la fabrication d'objets, notamment de pellicules ou de feuilles en polyimides.

Nous sommes particulièrement intéressés par les polyimides réticulés thermodurcissables dans lesquels deux groupes imide sont reliés à un ou plusieurs noyaux de benzène. Ces polyimides comportent les éléments structuraux répétitifs suivants :



où R est un radical aromatique tétravalent comportant au moins un noyau benzoïque et R1 un radical organique divalent comportant au moins un noyau benzène.

Les polyimides sont en principe préparés par réaction de dianhydrides avec des diamines et par transformation des polyamides-acides ainsi obtenus en polyimides par élimination d'eau et cyclisation.

Les objets fabriqués à partir de ces polyimides possèdent d'excellentes propriétés physiques et chimiques. Ils présentent une grande résistance mécanique et une grande résistance à la chaleur ; en outre, ils résistent bien à l'attaque de nombreux agents chimiques.

Mais en raison de leur grande résistance mécanique, il est difficile d'utiliser les polymides pour la fabrication d'objets moulés. On a donc été amené à fabriquer des objets moulés à partir du produit intermédiaire constitué par les polyamide-acides, produit intermédiaire obtenu au cours de la préparation et à ne procéder qu'ensuite à la conversion en polyimides par chauffage des polyamide-acides à la température nécessaire.

Il y a toutefois lieu de contrôler soigneusement la température pour éviter que l'eau libérée sous forme de vapeur lors de la conversion du polyamide en polyimide ne se trouve emprisonnée dans la masse en cours de durcissement, ce qui pourrait entraîner la formation de cavités affectant fortement la résistance mécanique des polyimides. En dépit des efforts déployés pour assurer un contrôle correct de la température, il était souvent impossible d'éviter la formation de cavités.

Nous avons maintenant mis au point un procédé selon lequel la déshydratation et la cyclisation du polyamide-acide sont réalisées essentiellement par voie chimique, ce qui permet la formation du polyimide à une température sensiblement plus basse qu'avec le mode de traitement purement thermique couramment utilisé jusqu'à présent.

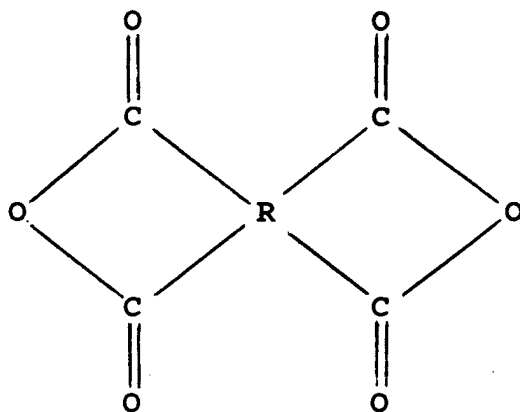
Selon notre procédé, on opère comme suit :

On fait réagir une diamine répondant la formule



dans laquelle R1 est un radical divalent comprenant au moins un noyau aromatique,

avec au moins un dianhydride d'un acide tétracarboxylique aromatique répondant à la formule de structure suivante



dans laquelle R est un radical tétravalent comprenant au moins un noyau aromatique et dans lequel les quatre groupes carbonyle sont portés par différents atomes de carbone aromatiques de R.

La réaction est effectuée dans un solvant organique polaire à une température inférieure à 120°C. Il convient de respecter une température minimale de 20°C. Il se forme un polyamide-acide intermédiaire qui est ensuite converti en polyimide par traitement avec un anhydride d'un acide carboxylique aliphatique monobasique inférieur tel que l'anhydride acétique.

La formation du polyimide a pu être vérifiée grâce au spectre infrarouge. Lors de la progression de la conversion du polyamide-acide en polyimide, on constate un net déplacement de la bande d'absorption de 3,1 à 13,85 μm .

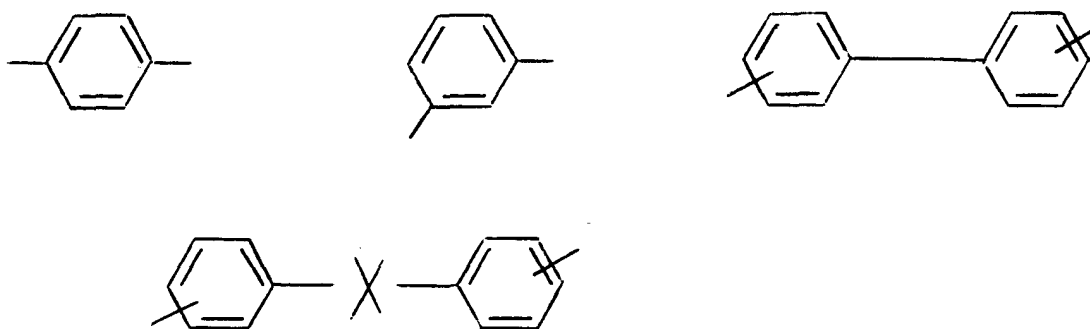
Selon notre procédé, les objets moulés sont fabriqués à partir du polyamide-acide intermédiaire, avant que la conversion en polyimide difficilement déformable soit intervenue.

D'ailleurs, la mise en forme peut déjà avoir lieu alors que le mélange réactionnel n'a été transformé que partiellement, p. ex. à 50 %, en polyamide-acide.

Pour préparer le polyamide-acide, on mélange des quantités approximativement équimolaires de la diamine précitée et du dianhydride sous forme de substances sèches. On ajoute ensuite le mélange obtenu, sous agitation, par petites quantités dans le solvant organique. Cette façon de procéder permet de bien contrôler le processus chimique qui se déroule sous forme de réaction exothermique. L'agitation du mélange réactionnel doit être poursuivie jusqu'au moment où on ne constate plus d'augmentation de la viscosité de la solution. La proportion de polyamide-acide dans la solution représente alors environ 40 %.

Les solutions contenant une proportion de polyamide-acide inférieure à 15 % en poids qui ne se prêtent pas à la fabrication d'objets moulés peuvent être utilisées comme revêtement pour des objets métalliques, tels que tôles, fils métalliques, et pour des tissus en matières synthétiques. Le traitement subséquent par l'anhydride carboxylique aliphatique fournit un film de polyimide.

Le radical aromatique désigné par R1 dans la formule de la diamine peut être constitué par l'un de ceux du groupe suivant :



dans lequel X désigne un radical alkylène ayant 1 à 3 atomes de carbone, le soufre, le radical SO₂ ou l'oxygène.

Les diamines à deux noyaux telles que

la benzidine

le 4,4'-diaminodiphénylméthane

le 4,4'-diaminodiphénylpropane

le 4,4'-diaminodiphényléther

le 4,4'-diaminodiphénylsulfure

le 4,4'-diaminodiphénylsulfone

sont particulièrement appropriées.

Dans le cas de l'utilisation des deux dernières diamines citées, les composés obtenus présentent des propriétés particulièrement intéressantes, et en particulier les feuilles obtenues à partir de ces diamines présentent une résistance à la traction très élevée.

Comme exemples de dianhydrides d'acide tétracarboxylique aromatique, on peut mentionner en particulier :

le dianhydride pyromellitique (le dianhydride de l'acide 1,2,4,5 benzène tétracarboxylique)

le dianhydride de l'acide 2,3,6,7-naphtalènetétracarboxylique

le dianhydride de l'acide 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique

le dianhydride de l'acide 3,4,3',4'-benzophénonetétracarboxylique.

Le solvant polaire mis en oeuvre dans le procédé de polymérisation doit être apte à dissoudre au moins l'une des substances de départ, mais ne doit pas réagir avec celle-ci. De préférence, le solvant choisi doit également être solvant du produit intermédiaire constitué par le polyamide-acide obtenu.

Des solvants satisfaisant de façon excellente à ces conditions sont constitués par :

le N,N-diméthylformamide et

le N,N-diméthylacétamide.

Ces deux solvants peuvent être facilement séparés des produits de réaction par vaporisation.

Comme agents de déshydratation et de cyclisation du polyamide-acide formé au cours de la réaction, on peut utiliser, outre l'anhydride acétique précité, les anhydrides propionique, butyrique et isobutyrique ainsi que leurs mélanges.

Il est avantageux d'ajouter un diluant à l'anhydride. On obtient ainsi une meilleure diffusion de l'anhydride à travers la structure du polyamide-acide. Comme diluant, on emploie la plupart du temps du benzène. Mais on peut aussi mettre en oeuvre du cyclohexane, du tétrachlorure de carbone et de l'acétonitrile.

Par ailleurs, il est hautement souhaitable d'ajouter à l'anhydride d'acide carboxylique inférieur une amine tertiaire telle que la pyridine, la 4-benzylpyridine, la 3,4-lutidine ou l'isoquinoléine. L'amine tertiaire agit comme catalyseur pour la conversion du polyamide-acide en polyimide. Elle empêche dans une large mesure que le polymère soit redécomposé par une réaction d'hydrolyse et favorise au contraire la réaction de cyclisation. L'amine tertiaire, telle que la pyridine, peut être utilisée en une quantité telle que le rapport molaire vis-à-vis de l'anhydride soit de 1 à 1.

La triméthylamine et la triéthylamine se sont révélées être des amines particulièrement efficaces. Elles accélèrent la conversion du polyamide-acide en polyimide encore plus fortement que la pyridine. Même des quantités inférieures à celles mises en oeuvre dans le cas de la pyridine sont déjà extrêmement efficaces.

Des objets moulés pouvant être produits avantageusement au moyen de notre procédé, sont notamment les pellicules ou les feuilles autoportantes. Par extrusion de la solution visqueuse de polyamide-acide, on peut obtenir des pellicules qui sont ensuite conduites à travers un bain d'anhydride d'acide, par suite de quoi il se produit une conversion en polyimide par cyclisation. Les pellicules de polyimide sont souples et résistantes au déchirement.

Selon un autre mode de réalisation du procédé, on coule une solution de polyamide-acide sur un support à surface lisse, tel qu'une plaque de verre, et on étale la solution visqueuse à l'aide d'une raclette en une pellicule épaisse. Le support recouvert de cette pellicule est ensuite plongé dans un bain contenant par exemple de l'anhydride acétique, ce qui provoque la déshydratation et la cyclisation du polyamide-acide en polyimide.

Il a été constaté que la pellicule, une fois retirée du support, présentait une structure asymétrique, comportant une couche mince ou peau peu poreuse et une couche poreuse plus épaisse. La couche peu poreuse ou ladite peau était la couche supérieure exposée à l'influence directe de la solution de cyclisation, alors que la couche poreuse était la face tournée vers le support.

La feuille microporeuse ainsi obtenue présentait des propriétés de perméabilité sélective. Elle s'est révélée particulièrement appropriée à l'application comme membrane semi-perméable pour l'osmose inverse ou l'ultrafiltration en vue de la séparation de mélanges de liquides ou de gaz.

Cette membrane devrait avoir une épaisseur comprise entre 100 et 300 μm . En effet, en dessous de cette épaisseur minimale, la membrane présente souvent une solidité insuffisante, tandis que, au-dessus de 300 μm , la perméabilité de la membrane à l'égard du solvant est souvent trop faible.

On donne ci-après quelques exemples servant à illustrer le procédé conforme à l'invention.

Exemple 1

On a mélangé à l'état sec 14 g de benzidine et 14 g de dianhydride pyromellitique et on a dissous ce mélange par portions et sous agitation constante dans 70 ml de diméthylacétamide. On a ajouté 20 ml supplémentaire de diméthylacétamide, grâce à quoi on a obtenu, après réaction de la diamine avec l'anhydride d'acide une solution de polyamide-acide d'une teneur en polymère de 22 % en poids. Par extrusion, la solution visqueuse de polyamide-acide a été mise sous forme d'une pellicule autoportante qui a été plongée pendant 10 heures dans une solution constituée de 180 ml de benzène, 80 ml d'anhydride acétique et 40 ml de pyridine. Cette pellicule a ensuite été séchée par chauffage sous vide à 110°C. Une analyse par spectre infrarouge a permis de constater que la pellicule était constituée de polyimide. Elle était souple, mais résistante au déchirement.

Exemple 2

On a procédé sensiblement comme à l'exemple 1. Mais, contrairement à l'exemple précédent, on n'a pas ajouté de pyridine à la solution d'anhydride acétique. Dans ce cas, la conversion du polyamide-acide en polyimide a nécessité 15 heures.

Exemple 3

On a préparé un mélange pulvérulent à partir de 12 g de 4,4' diaminodiphénylpropane et de 17 g de dianhydride pyromellitique. Sous agitation constante et tout en refroidissant, on a ajouté ce mélange à 65 ml de diméthylformamide. On a ajouté de plus 30 ml de diméthylformamide, par suite de quoi on a obtenu une solution de polyamide-acide d'une teneur en polymère de 24,5 % en poids. Des pellicules fabriquées à partir de cette solution ont été plongées dans une solution constituée de 200 ml de benzène et de 50 ml d'anhydride acétique et à laquelle ont été ajoutés en outre 30 ml de pyridine. Au bout de 11 heures d'immersion, la conversion du polyamide-acide en polyimide avait eu lieu.

Exemple 4

Une pellicule fabriquée de façon analogue à l'exemple 3 à partir d'une solution de polyamide-acide a été plongée dans une solution contenant 200 ml de benzène et 50 ml d'anhydride acétique, à laquelle avaient été ajoutés comme amine tertiaire 18 ml de triéthylamine. Au bout de 6 heures d'immersion, c'est-à-dire au bout d'une durée sensiblement plus courte que dans l'exemple 3, la conversion du polyamide-acide en polyimide était achevée.

Exemple 5

On ajoute dans 30 ml de diméthylformamide, par portion, sous agitation constante et en refroidissant, un mélange de 12 g de 4,4' diaminodiphénylsulfone et de 10 g de dianhydride pyromellitique. On a ensuite ajouté 20 ml supplémentaire de diméthylformamide. Par réaction des différents constituants, il s'est formé une solution de polyamide-acide d'une teneur en polymère de 22 % en poids. A partir de cette solution, on a fabriqué, comme dans les exemples précédents, une pellicule autoportante qui a été plongée dans un bain constitué de 15 parties de cyclohexane, 1 partie de pyridine et 1 partie d'anhydride acétique. La pellicule a été maintenue dans ce bain pendant 10 heures, puis séchée sous vide à 120°C. Elle s'est révélée extrêmement résistante au déchirement.

Exemple 6

On a fait réagir 16 g de 4,4' diaminodiphényléther et 18 g de dianhydride pyromellitique dans du diméthylacétamide en tant que solvant. L'on a ainsi obtenu une solution d'une teneur en polyamide-acide de 20 % en poids. En rajoutant du diméthylacétamide, on a dilué la solution jusqu'à une teneur de 10 % en matières sèches et on l'a étalé sur une plaque de verre avec une raclette en une pellicule de 0,5 mm d'épaisseur. La plaque de verre supportant la pellicule a été plongée dans une solution de benzène contenant 1 mole/l de pyridine et 1 mole/l d'anhydride acétique. Au bout de 10 heures d'immersion dans la solution chauffée à 70°C, la pellicule était devenue trouble. La

pellicule transformée en polyimide par cyclisation a été retirée de la plaque de verre, lavée au benzène et séchée à 80°C. La pellicule obtenue avait une épaisseur de 0,3 mm. Elle présentait une structure asymétrique comportant une couche supérieure ou peau brillante, peu poreuse et une face inférieure mate, plus épaisse et assez poreuse. Cette dernière avait fait face à la plaque de verre lors de la réaction de cyclisation.

Exemple 7

On a fabriqué une autre feuille de façon analogue à l'exemple 6, à la différence près que l'on a utilisé comme diamine 16 g de 4,4'-diaminodiphénylesulfure. Egalement dans ce cas, on a obtenu une feuille à structure asymétrique. Par comparaison avec la membrane de l'exemple précédent, elle présentait une résistance au déchirement plus importante, cela étant, probablement dû à la diamine mise en oeuvre.

Les feuilles à structure asymétrique obtenues selon les exemples 6 et 7 présentaient des propriétés de perméabilité sélective à l'égard des gaz et des liquides et se sont avérées très appropriées à une utilisation comme membrane microporeuse.

Le tableau suivant donne un aperçu des propriétés des pellicules obtenues selon les exemples 1 à 7.

Exemple	Module d'élasticité en MPa	Résistance à la traction en MPa	Allongement en %
---------	----------------------------------	---------------------------------------	---------------------

1	2 400	98	7
2	2 480	102	9
3	2 270	94	6
4	2 300	100	8
5	3 800	142	15
6	2 670	112	8
7	3 680	138	14

Document I (Etat de la technique)

L'invention concerne un procédé de préparation de polyimides, selon lequel on fait réagir dans un solvant organique des quantités approximativement équimolaires de dianhydride pyromellitique et d'une diamine présentant la formule $H_2N-R-NH_2$,
5 dans laquelle R est un reste divalent d'un radical aromatique. Il est possible, par exemple, d'ajouter lentement la solution d'une des substances de départ à la solution de l'autre partenaire réactionnel. Dans le cas de l'utilisation de substances de départ à l'état solide, on prépare, de préférence,
10 d'abord un mélange solide de ces substances et on ajoute ce mélange lentement aux solvants.

Le mélange réactionnel est maintenu à une température inférieure à 60°C. On obtient ainsi une solution visqueuse contenant au
15 moins 50 % de polyamide-acide, laquelle est portée à une température de 350 à 550°C. Il se produit alors une conversion du polyamide-acide en polyimide.

Exemple 1

20 On a dissous 20 g de m-phénylènediamine dans 150 ml de dyméthylsulfone. On a ajouté à cette solution 22 g de dianhydride pyromellitique tout en refroidissant la solution. Au bout d'un certain temps, on a obtenu une solution visqueuse. On a alors
25 ajouté 50 ml de dyméthylsulfone, pour obtenir une solution d'une teneur en polyamide-acide d'environ 14 % en poids présentant une bonne aptitude à être coulée. A partir de cette solution, on a

fabriqué des pellicules qui ont été déposées sur de minces plaques d'acier. Après séchage de ces pellicules sous azote à 120°C, elles ont été chauffées à 400°C dans un four en vue de convertir le polyamide-acide en polyimide.

5

Les pellicules de polyimide ainsi produites peuvent en particulier être utilisées comme matériau d'emballage de haute qualité et, par exemple, pour l'enrobage de câbles électriques.

10 Exemple 2

De façon analogue, on a fabriqué d'autres pellicules en utilisant comme diamine le 4,4'-diaminodiphényléther.

15 Egalement dans ce cas, on a obtenu, après chauffage à 450°C des pellicules de polyamide-acide, des pellicules de polyimide résistantes au déchirement.

Document II (Etat de la technique)

Procédé de préparation de polyimides par réaction du dianhydride pyromellitique avec une diamine aromatique. La réaction est effectuée en deux étapes. Dans une première étape, on obtient, par réaction de condensation en présence d'un solvant organique, un amide d'acide pyromellitique soluble qui, dans une seconde étape, est converti en polypyromellitimide thermiquement stable par chauffage avec élimination d'eau. Il y a lieu de chauffer ce produit à 400°C pour réaliser une conversion complète.

10 Les polyimides aromatiques ainsi obtenus présentent une bonne résistance à la chaleur. Ils présentent, en revanche, une mauvaise aptitude à la mise en oeuvre et au moulage. Il est de ce fait très difficile de procéder au formage du polyimide en tant que tel.

15 Selon le procédé de la présente invention, une poudre de polyamide-acide d'une teneur pouvant atteindre 80 % en poids est compactée par application d'une pression de 15 à 60 N/mm², la masse compactée étant frittée à une température de 250 à 400°C et
20 sous une pression de 14 à 21 N/cm². Les valeurs de pression et de température doivent être choisies avec soin, pour permettre à l'eau de s'échapper de la masse compactée.

Exemple

25 Par réaction du dianhydride pyromellitique avec de la paraphénylènediamine à 120°C, on a obtenu du polyamide-acide. Une charge de polyamide-acide à l'état de poudre a été compactée dans un moule en un corps de forme de 8,30 mm d'épaisseur à l'aide d'un
30 piston cylindrique sous une pression de 47 N/mm². Le disque compacté a été fritté dans un four à 350°C sous une pression de 17,5 N/cm² et simultanément converti en polypyromellitimide.