

Prüfungsarbeit des Bewerbers (Prüfungsaufgabe B/1991 Chemie

An das  
Europäische Patentamt  
München  
Erhardtstraße 27

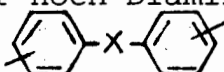
18.04.1991

Aktenzeichen ... (Veröffentlichungsnummer)  
"Verfahren zur Herstellung von Polyimiden und daraus hergestellter  
Formkörper"  
Anmelder ...

---

Auf den Prüfungsbescheid zu o. a. europäischer Patentanmeldung  
überreichen wir in der Anlage einen Satz von 10 neuen Patent-  
ansprüchen, die dem weiteren Verfahren als Vorschlag zur Behebung  
der Einwände seitens der Prüfungsabteilung zugrundegelegt werden  
soll. Eine daran angepaßte Beschreibung wird in der Anlage eben-  
falls beigelegt.

- I. Der neue Hauptanspruch 1 bezieht sich nur noch auf die  
Herstellung von Polyimiden, bei deren Herstellung als Diamin  
nur noch Diamine der Strukturformel  $H_2N-R_1-NH_2$ , in denen  $R_1$  für



steht und x Schwefel oder  $SO_2$  bedeutet.

Es liegen als Diamine dem Verfahren somit nur noch Diamino-  
diphenylsulfide und Diaminodiphenylsulfone zugrunde.

Dieser Anspruch ist gegenüber Dokument III sowohl nach Ar-  
tikel 54 (2) neu als auch nach Artikel 56 erfinderisch. Doku-  
ment III beschreibt nämlich nicht die Anwendung dieser  
Diaminodiphenylsulfide bzw. -sulfone für die Herstellung von  
Polyimiden, sondern dort werden nur gewöhnliche Diamine wie  
4,4'-Diaminophenyläther und 4,4'-Diaminodiphenylpropan konkret  
erwähnt. Aus Dokument IV gehen die erfindungsgemäß verwendeten  
Diamine ebenfalls nicht hervor. Das Verfahren unter Verwendung  
dieser erfindungsgemäß verwendeten Diamine ist somit neu.

Das Verfahren ist aber auch erfinderisch, da mit den erfin-  
dungsgemäß verwendeten Diaminen Erzeugnisse mit besonders  
guten Eigenschaften, insbesondere z. B. Folien mit sehr großer  
Reißfestigkeit erhalten werden, die mit gewöhnlichen Diaminen  
wie in dem Dokument beschrieben nicht erhalten werden können.  
Dies ergibt sich insbesondere aus dem Vergleich der nach  
Beispiel des Dokumentes hergestellten Folien mit denen der  
erfindungsgemäß in den Beispielen 5 und 7 unserer Anmeldung  
hergestellten Folien. Sowohl das Elastizitätsmodul, die  
Streckdehnung als auch die Festigkeit ist bei den erfin-  
dungsgemäßen Folien wesentlich besser als bei den Folien des  
Beispiels des Dokumentes III.

.../...

I.a) Der unter Punkt 6. des Bescheides gebrachte Einwand bezüglich des Begriffes "niedere" ist unseres Erachtens auf dem hier vorliegenden Fachgebiet nicht zutreffend, da der Fachmann unter dem Begriff "niedere" in Verbindung mit aliphatischen Verbindungen bzw. deren Derivate, wie die hier betroffenen aliphatischen einbasischen Carbonsäureanhydride, immer C1- bis C4-Verbindungen versteht, also Verbindungen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in dem betreffenden "Aliphatenrest". Falls die Prüfungsabteilung aber auf ihrem Standpunkt beharrt sind wir aber bereit, den Begriff wieder im Sinne von C1- bis C4-Verbindungen zu klären. Ausreichende Offenbarung hierfür findet sich in unserer Anmeldebeschreibung auf Seite 6, Zeilen 1 bis 4, wo entsprechende Anhydride mit bis zu 4 C-Atomen in dem maßgeblichen "Aliphatenrest". Sollte dieses im Hinblick auf Artikel 123 (2) nicht gewährbar sein, soweit die C1-Verbindungen betroffen sind, sind wir hilfsweise bereit auch auf C2- bis C4-Verbindungen abzustellen, was im Hinblick auf Artikel 123 (2) meines Erachtens einwandfrei sein dürfte.

II. Anspruch 2 stellt einen unabhängigen Verfahrensanspruch für ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruches 1 dar, welcher sich dadurch auszeichnet, daß es die Herstellung von mikroporösen Folien ermöglicht. Dieses Herstellungsverfahren ist gegenüber der Offenbarung der Dokumente III und auch IV neu, da keines der beiden Dokumente solche mikroporösen Folien beschreibt.

Diese Folien sind auch erfinderisch, weil sie neue mikroporöse Folien mit guter chemischer Beständigkeit sind und an sich guten physikalische Eigenschaften auf Basis von Polyimiden erstmals bereitstellen. Besonders vorteilhaft sind insbesondere mikroporöse Folien erhältlich, wenn die Verfahrensvariante insbesondere nach Anspruch 4 angewendet wird, die besonders vorteilhafte Folien des Beispiels 7 unserer Anmeldung ergibt.

III. Auch bei Anwendung von Verfahren nach Anspruch 1 ist die Variante des Unteranspruches 4 sehr vorteilhaft. Hierfür trägt ebenfalls die Argumentation des letzten Absatzes unter obigem Abschnitt II bei.

IV. Die Verfahrensvariante des neuen Unteranspruches 5 ist ebenfalls gegenüber dem zitierten Stand der Technik neu und erfinderisch, d. h. auch gegen die Dokumente III und IV.

Zwar nennt Dokument IV bereits die Verwendung von tertiären Aminen wie Pyridin, Trimethyl- und Triäthylamin für die Beschleunigung der Cyclisierung und zum Unterbinden des hydrolytischen Abbaus des Polymerisats, doch werden in Dokument IV alle diese drei Amine als gleichwertig betrachtet. Nach unserer vorliegenden Anmeldung wird bei uns erstmals erkannt, daß Trimethyl- und Triäthylamin besonders vorteilhaft sind, da sie etwa zu einer Halbierung der Zeit für die Cyclisierung im Vergleich zur Verwendung von Pyridin führen. Siehe hierzu z. B. unsere Vergleichsbeispiele 1 und 3 mit Pyridin: Zeit = 10 bzw. 11 Stunden; Beispiel 4 mit Triäthylamin: Zeit = 6 Stunden. Wenn Anspruch 4 angesichts Doku-

ment IV zwar allein nicht erfinderisch sein mag, mit Rückbezug auf Anspruch 1 oder 2 ist die erfinderische Tätigkeit durch die erfinderische Tätigkeit für die Ansprüche 1 oder 2 mit gedeckt.

- V. Die Ansprüche 6, 7 und 8 stellen die ehemaligen Ansprüche 6, 8 und 9 mit neuem Rückbezug dar. Deren erfinderische Tätigkeit ist analog Anspruch 5 (siehe Argumente unter Abschnitt IV) durch die unabhängigen und erfinderischen Ansprüche 1 oder 2 gedeckt.
- VI. Eine an die neuen Ansprüche angepaßte Beschreibung, in der auch die Dokumente III und IV als Stand der Technik gewürdigt werden findet sich in Anlage 2. Eine Reinschrift kann kurzfristig nachgereicht werden, sobald Einvernehmen über die Gewährbarkeit der neu vorgelegten Ansprüche 1 bis 10 besteht.

Einer baldigen Patenterteilung hoffen wir entgegensehen zu dürfen.

Firma/Vertreter

Unterschrift

#### Anlagen

Satz von 10 neuen Patentansprüchen (Anlage 1)

Angepaßte Beschreibung (Anlage 2)

- ursprüngliche Seiten 1 bis 10 mit handschriftlichen Änderungen
- neue Seiten 3a, 6a

Anlage 1

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyimiden wobei man ein Diamin entsprechend der Strukturformel  $H_2N-R_1-NH_2$  in der  $R_1$  einen zweiwertigen, mindestens einen aromatischen Ring enthaltenden Rest bedeutet, mit einem Dianhydrid einer aromatischen Tetracarbonsäure in einem organischen polaren Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen  $20^\circ C$  und  $120^\circ C$  reagieren läßt, bis sich ein Polyamidsäure-Zwischenprodukt gebildet hat, das danach durch Behandlung mit einem Anhydrid einer niederen aliphatischen einbasischen Carbonsäure in ein Polyimid umgewandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man als Diamin der Strukturformel  $H_2N-R_1-NH_2$  verwendet, in dem  $R^1$



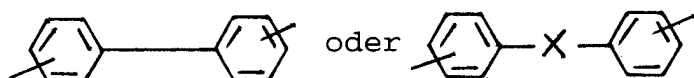
Schwefel oder  $SO_2$  bedeutet.

2. Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruches 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polyamidsäure-Zwischenprodukt auf

.../...

einen Träger mit glatter Oberfläche ausbreitet und auf dem derart beschichteten Träger dann durch Behandlung desselben mit einem Anhydrid einer niederen aliphatischen einbasischen Carbonsäure das Polyamidsäure-Zwischenprodukt in einen Polyimidfilm umwandelt, der nachfolgend vom Träger abgezogen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Diamin entsprechend der Strukturformel  $H_2N-R_1-NH_2$  ein Diamin verwendet wird, in dem  $R_1$

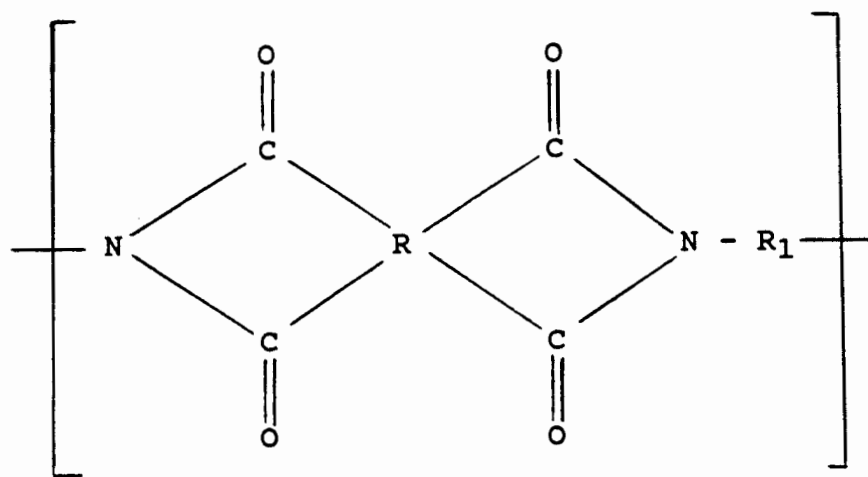


ist und X einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Schwefel,  $SO_2$  oder Sauerstoff bedeutet, wobei X vorzugsweise Schwefel oder  $SO_2$  bedeutet.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Diamin 4,4'-Diaminodiphenylsulfon oder 4,4'-Diaminodiphenylsulfon ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamidsäure mit einem Anhydrid einer niederen aliphatischen einbasischen Carbonsäure in Gegenwart eines tertiärenamins behandelt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als polares organisches Lösungsmittel N,N-Dimethylformamid oder N,N-Dimethylacetamid eingesetzt wird.
7. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Polyimid, dadurch gekennzeichnet, daß das nach Anspruch 1 erhaltene Polyamidsäurezwischenprodukt vor dem Behandeln mit dem Anhydrid der niederen aliphatischen einbasischen Carbonsäure oder einem diese Verbindung enthaltenden Gemisch in die gewünschte Form gebracht wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper ein selbsttragender Film oder eine selbsttragende Folie ist.
9. Mikroporöse Folie, vorzugsweise als semipermeable Membran, erhältlich nach dem in Anspruch 2 oder 3 angegebenen Verfahren.
10. Mikroporöse Folie nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß zu deren Herstellung als Diamin 4,4'-Diaminophenylsulfid oder 4,4'-Diaminodiphenylsulfon verwendet worden ist.

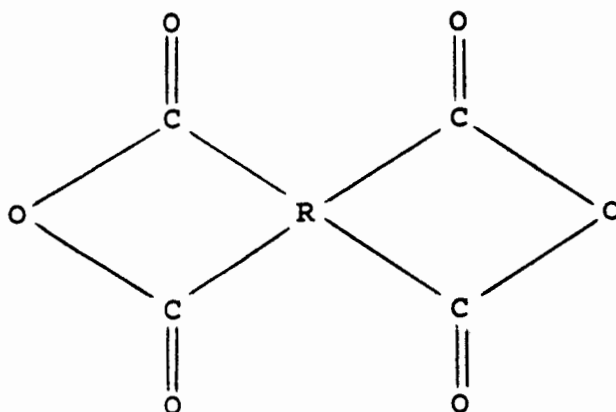
Beschreibung der AnmeldungVerfahren zur Herstellung von Polyimiden und daraus hergestellter Formkörper

Die Erfindung hat Bezug auf ein Verfahren zur Herstellung von duromeren vernetzten Polyimiden, in denen zwei Imidgruppen mit einem oder mehreren Benzolkernen verknüpft sind und die die folgenden wiederkehrenden Strukturelemente aufweisen:



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

Polyimide dieser Gattung werden nach einem z. B. in Druckschrift I beschriebenen Verfahren dadurch hergestellt, daß man ein Diamin mit der Strukturformel  $H_2N-R_1-NH_2$ , worin  $R_1$  einen zweiwertigen, mindestens einen aromatischen Ring enthaltenden Rest bedeutet, in einem polaren organischen Lösungsmittel reagieren läßt, mit wenigstens einem Dianhydrid einer aromatischen Tetracarbonsäure mit folgender Strukturformel:



worin R ein vierwertiger Rest ist, der mindestens einen aromatischen Ring enthält und worin die vier Carbonylgruppen an verschiedenen aromatischen Kohlenstoffatomen von R sitzen. Das dabei erhaltene Polyamidsäure-Zwischenprodukt wird durch Erhitzen auf 350°C bis 550°C in Polyimid umgewandelt. Die Umwandlung erfolgt unter Wasserabspaltung und Cyclisierung der Polyamidsäure.

Die aus diesen Polyimiden gebildeten Gegenstände besitzen ausgezeichnete physikalische und chemische Eigenschaften. Sie weisen eine große Festigkeit und Wärmebeständigkeit auf und sind des weiteren äußerst widerstandsfähig gegen den Angriff vieler Chemikalien.

Wegen der den Polyimiden eigenen, großen Festigkeit ist es jedoch schwer, Formkörper daraus herzustellen. Man ist daher dazu übergegangen, wie aus Druckschrift I bekannt ist, Formkörper aus dem Polyamidsäure-Zwischenprodukt zu bilden, das danach durch Erhitzen auf die notwendige Temperatur in Polyimid umgewandelt wird.

Nachteilig bei dieser bekannten Verfahrensweise ist, daß eine sorgfältige Temperaturkontrolle nötig ist, 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 nämlich 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.

Aus einem weiteren Dokument des Standes der Technik (Dokument III) ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Polyimiden durch Reaktion von aromatischen Diaminen wie insbesondere 4,4'-Diaminodiphenylether und 4,4'-Diaminodiphenylpropan mit aromatischen Tetracarbonsäuredianhydriden und anschließendem Dehydratisieren der erhaltenen Polyamidsäuren bekannt. Nach dem Verfahren des Dokumentes III werden jedoch nur Filme erhalten, deren Elastizitätsmodul, Streckdehnung und Festigkeit wünschenswerterweise noch verbesserungsbedürftig sind. Mikroporöse Filme sind nach dem Verfahren des Dokumentes III nicht erhältlich.

Aufgabe der Erfindung war daher die Entwicklung von Verfahren, die vorgenannte Nachteile nicht aufweisen und zudem die Herstellung von Filmen mit erhöhter Reißfestigkeit oder von mikroporösen Filmen mit Eignung zur Anwendung als semipermeable Membranen ermöglichen.

Die Aufgabe wird gelöst durch die in den Ansprüchen 1 oder 2 angegebenen Verfahren. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens nach Anspruch 1 oder 2 finden sich in den Unteransprüchen 3 bis 8. Ferner wird die Aufgabe auch durch die Bereitstellung von mikroporösen Filmen, vorzugsweise als semipermeable Membranen, gelöst.

Im folgenden wird die Erfindung für die Verfahrensvarianten im einzelnen weiter erläutert.

Die in den erfindungsgemäßen Verfahren als Zwischenprodukt erhaltene Polyamidsäure wird 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.

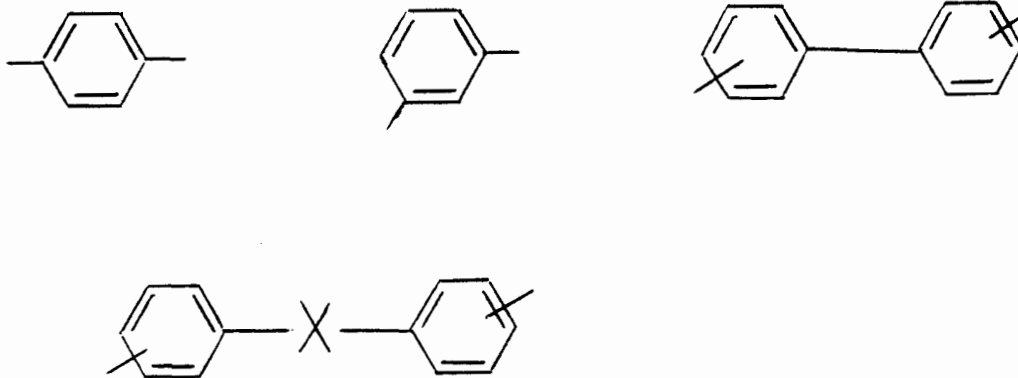
Geformte Gegenstände werden erfindungsgemäß aus dem Polyamidsäure-Zwischenprodukt gebildet, ehe die Umwandlung in das schwerverformbare Polyimid erfolgt ist.

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 je nach Verfahrensvariante des Anspruches 1 oder 2 aus einem Rest der folgenden Gruppe bestehen:



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

Geeignet sind je nach Verfahrensvariante des Anspruches 1 oder 2 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 die daraus hergestellten 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 Dehydrierungs- 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 : 1 beträgt. Dieser Zusatz von tertiären Aminen zur Beschleunigung der Cyclisierung und der Vermeidung der

Hydrolyse des Polymerisates ist bereits im Stand der Technik für die Herstellung von Polyimidpulvern aus Diaminen und Dianhydriden der hier vorliegenden Art beschrieben (Dokument IV).

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. Die besonders gute Wirkung von Trimethylamin und Triäthylamin als Katalysator für die Umwandlung der Polyamidsäure in das Polyimid wurde in Dokument IV noch nicht erkannt und ist somit neu.

Formkörper aus Polyimid, die sich vorteilhafterweise mit Hilfe des erfindungsgemäßen 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 gießt 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, daß 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 erhaltene mikroporöse Folie hatte selektivdurchlssige 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 und 300  $\mu\text{m}$  haben. Unterhalb dieser Mindestdicke weist die Membran nämlich vielfach eine zu geringe Festigkeit auf, während über 300  $\mu\text{m}$  die Durchlässigkeit der Membran für das Lösungsmittel oft zu gering ist.

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

#### Vergleichsbeispiel 1

14 g Benzidin und 14 g Pyromellitsäuredianhydrid wurden im trockenen Zustand gemischt und portionsweise unter stndigem Rhren in 70 ml Dimethylacetamid aufgelöst. Es wurden weitere 20 ml Dimethylacetamid zugefügt, so daß nach Reaktion des Diamins mit dem Säureanhydrid eine Polyamidsäurelösung mit einem Polymergehalt von 22 Gewichtsprozent erhalten wurde. Die viskose Lösung der Polyamid-

säure 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 Infrarotspektalanalyse konnte festgestellt werden, daß der Film aus Polyimid bestand. Er war biegsam, aber zerreifest.

#### Vergleichsbeispiel 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.

#### Vergleichsbeispiel 3

Aus 12 g 4,4'-Diaminodiphenylpropan und 17 g Pyromellitsäuredianhydrid wurde ein pulverförmiges Gemisch hergestellt. Dieses Gemisch wurde unter ständigem Rühren 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.

#### Vergleichsbeispiel 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 (erfindungsgemäß)

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 (erfindungsgemäß)

Man ließ 16 g 4,4'-Diaminodiphenyläther und 18 g Pyromellitsäuredianhydrid in Dimethylacetamid als Lösungsmittel reagieren und erhielt dabei eine 20 gewichtsprozentige Lösung einer Polyamid-

säure. 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 (erfindungsgemäß)

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                 |