

Epreuve du candidat (Epreuve B/1991 Chimie)

Lettre à la division d'examen à Munich

En réponse à votre notification du ..., veuillez trouver ci-joint un nouveau jeu de revendications qui a été rédigé pour tenir compte des observations contenues dans ladite notification.

La nouvelle revendication 1 concerne un procédé qui est nouveau et inventif par rapport aux documents III et IV cités, ou à une combinaison de ces documents. En effet, aucun de ces documents n'enseigne ni ne suggère l'utilisation d'une diamine telle que nouvellement revendiquée, à savoir de formule (I), en tant que produit de départ dans le procédé de préparation de polyimides.

Le procédé tel que revendiqué à présent est donc nouveau par rapport à l'art antérieur et, de même, les polyimides obtenues par ce procédé sont également nouvelles, ainsi que les produits intermédiaires correspondants, à savoir les polyamides-acides.

Ce procédé est également inventif car il n'aurait pas été évident, pour l'homme du métier disposant de l'art antérieur cité, d'utiliser les diamines de formule (I) contenant des atomes de soufre. Bien que les documents III ou IV suggèrent l'utilisation de diamines dans lesquelles le groupe R_1 représente un radical organique divalent comportant au moins un noyau benzoïque, il n'y aurait pas de raison de choisir des dérivés soufrés au vu de l'enseignement de l'art antérieur, car aucune suggestion n'est faite qu'un tel choix pourrait amener à des résultats inattendus, c'est-à-dire à l'obtention de produits finals, les polyimides présentant des propriétés surprenantes par rapport aux composés connus, comme il ressort en particulier du tableau de l'exemple 7 originalement déposé (devenu exemple II dans la description corrigée). Ce tableau montre clairement que les polyimides obtenus selon le procédé de la présente invention permettent d'obtenir des pellicules beaucoup plus élastiques que celles obtenues selon les procédés de l'art antérieur, en dépit de leur plus grande résistance mécanique. Comme il ressort des données sous la colonne désignée "Allongement en %", elles sont plus moldables tout en étant plus résistantes, ce qui les rend plus utiles que les objets moulés de l'art antérieur, notamment eu égard de leur utilisation en tant que membranes poreuses.

Le procédé faisant l'objet de la nouvelle revendication 1 est donc nouveau et inventif et ainsi brevetable (art. 52 à 56 CBE).

De même, les produits finals de ce procédé, à savoir les polyimides faisant l'objet de la nouvelle revendication 18, sont des produits nouveaux présentant des propriétés inattendues par rapport à celles des polyimides connues.

Les produits intermédiaires du procédé selon l'invention, à savoir, les polyamides-acides selon la nouvelle revendication 9, sont également des produits nouveaux, essentiels à l'obtention des produits finals susmentionnés. Selon les jurisprudences des chambres de recours techniques de l'OEB ayant trait à la brevetabilité des produits intermédiaires, ces produits

intermédiaires doivent être brevetables car les produits finals inventifs, ayant les propriétés inattendues et avantageuses susmentionnées, ne peuvent pas être obtenues sans l'utilisation de ces produits intermédiaires.

Les nouvelles revendications 1, 9 et 18 trouvent support dans la description originellement déposée.

Les nouvelles revendications dépendantes 3 et 5-8 correspondent aux revendications 2, 3, 4, 6 et 7 originellement déposées.

En combinaison avec la nouvelle revendication 1, elles devraient être brevetables.

L'objet additionnel de la revendication 2 présente a été décrit en haut de la page 5 de la description originale et celui de la revendication 4, à la page 6, lignes 6 à 11.

Les nouvelles revendications 10 et 11 ont pour objet des procédés (activités) destinées à protéger l'étape finale du procédé selon l'invention. Il s'agit de procédés d'analogie qui doivent être brevetables lorsque les produits de départ et finals sont nouveaux, connus dans le cas présent.

Les nouvelles revendications 12 et 13 correspondent aux revendications 8 et 9 originellement déposées. Quant à la nouvelle revendication 14, son objet était décrit en haut de la page 7 de la description originale.

Les nouvelles revendications 15 et 16 dont l'objet était décrit aux troisième et quatrième paragraphes de la même page, protègent des objets moulés selon l'invention, qui sont nouveaux et inventifs, pour les raisons citées plus haut.

La nouvelle revendication 18 a pour objet l'utilisation des solutions à basse concentration en produit intermédiaire déjà décrites dans la description originale. Il s'agit d'une utilisation nouvelle et inventive, nullement suggérée dans l'art antérieur.

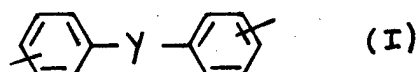
En ce qui concerne l'objection au point 6 de la notification, nous soumettons respectueusement que l'expression "inférieur" est courante dans le domaine de la chimie lorsqu'elle se réfère à des substituants de composés chimiques. En vue de la description, nous pensons qu'il sera implicite pour l'homme du métier quel est le "significat" de cette expression mais restons à la disposition de l'examineur pour en discuter au cas où il ne serait pas d'accord avec notre point de vue.

La description a été remaniée conformément au point 7 de la notification.

Le demandeur se réserve le droit de déposer une demande divisionnaire pour l'utilisation en tant que membranes des polyimides obtenues à partir des diamines de formule (I) dans laquelle Y représente l'oxygène - voir exemple 5 originellement déposé.

Revendications

1. Procédé de préparation de polyimides par réaction d'une diamine de formule $H_2N-R_1-NH_2$, dans laquelle R_1 est un radical divalent contenant au moins un noyau aromatique, avec un dianhydride d'un acide tétracarboxylique aromatique dans un solvant polaire organique à une température comprise entre $20^{\circ}C$ et $120^{\circ}C$ jusqu'à formation d'un polyamide-acide intermédiaire qui est ensuite converti en polyimide, la conversion du polyamide-acide en polyimide réalisée par traitement dudit polyamide-acide avec un anhydride d'un acide carboxylique monobasique aliphatique inférieur, caractérisé en ce que la diamine susmentionnée est une diamine dans laquelle R_1 est



et où Y représente le soufre ou le radical SO_2 .

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise comme diamine le 4,4'-diaminodiphénylsulfure ou la 4,4'-diaminodiphénylsulfone.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise l'anhydride de l'acide acétique en tant qu'anhydride d'un acide carboxylique monobasique aliphatique inférieur.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on ajoute un diluant audit anhydride.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polyamide-acide est traité avec un anhydride d'un acide carboxyle monobasique aliphatique inférieur, en présence d'une amine tertiaire.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que dianhydride de l'acide tétracarboxylique aromatique le dianhydride pyromellitique ou le dianhydride de l'acide benzophénonetétracarboxylique.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que solvant organique polaire, le N,N'-diméthylformamide ou le N,N'-diméthylacétamide.
8. Procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on met en oeuvres des quantités équimolaires de diamine et de dianhydride.
9. Polyamide-acide intermédiaire susceptible d'être obtenu par le procédé selon la revendication 1 ou 2.
10. Utilisation d'un polyamide-acide intermédiaire selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on convertit ledit

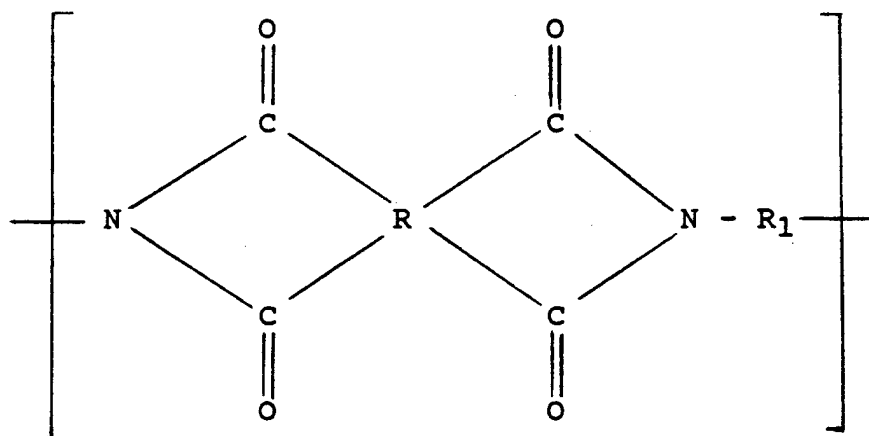
polyamide-acide en polyimide par traitement dudit polyamide-acide avec un anhydride d'un acide carboxylique monobasique aliphatique inférieur.

11. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'on utilise l'anhydride de l'acide acétique en tant qu'anhydride d'un acide carboxylique monobasique aliphatique inférieur.
12. Procédé de fabrication d'objets moulés en polyimide, caractérisé en ce que l'on confère au polyamide-acide intermédiaire obtenu selon les revendications 1 à 8 la forme souhaitée, avant le traitement par l'anhydride de l'acide carboxylique monobasique aliphatique inférieur ou par un mélange contenant ce composé.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'objet moulé est une pellicule ou une feuille autoportante.
14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on coule une solution de polyamide-acide sur un support à face lisse et on étale la solution visqueuse à l'aide d'une raclette sur le support, ce dernier étant alors plongé dans un bain contenant ledit anhydride pour former une pellicule ayant une structure de feuille microporeuse.
15. Feuille microporeuse obtenue par le procédé selon la revendication 14, sous forme d'une membrane à perméabilité sélective.
16. Feuille selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle a une épaisseur comprise entre 100 et 300 μm .
17. Utilisation d'une solution contenant au moins 15% en poids de polyamide-acide intermédiaire selon la revendication 9 en tant que revêtement d'objets métalliques ou pour des tissus en matière synthétique.
18. Polyimide susceptible d'être obtenues par le procédé selon l'une des revendications 1 à 8.

Description de la demande

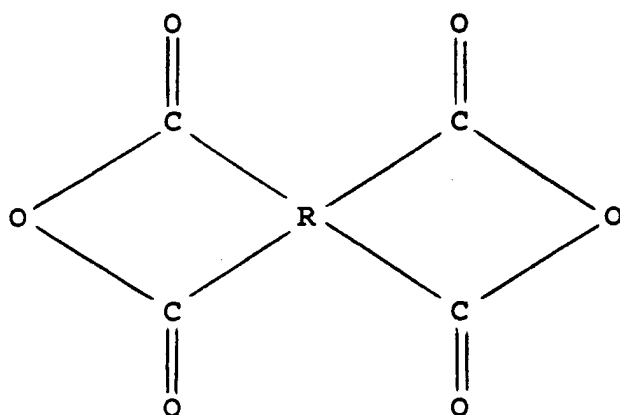
Procédé de préparation de polyimides et objets fabriqués à partir de ces polyimides.

La présente invention concerne un procédé de préparation de polyimides réticulés thermodurcissables dans lesquels deux groupes imide sont reliés à un ou plusieurs noyaux de benzène et qui comportent les éléments structurels 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 benzoïque.

Les polyimides de type sont préparés selon un procédé décrit par exemple dans le document I selon lequel on fait réagir une diamine de formule H₂N - R₁ - NH₂, dans laquelle R₁ est un radical divalent comportant au moins un noyau aromatique, dans un solvant organique polaire avec au moins un dianhydride d'un acide tétracarboxylique aromatique de la formule suivante :



dans laquelle R est un radical tétravalent comprenant au moins un noyau aromatique et dans lequel les quatres groupes carbonyle sont portés par différents atomes de carbone aromatique de R. Le polyamide-acide intermédiaire ainsi obtenu est converti en polyimide par chauffage à une température de 350° à 550°C. La conversion s'effectue par élimination d'eau et cyclisation du polyamide-acide.

Les objets fabriqués à partir de ces polyimides possèdent des propriétés physiques et chimiques excellentes. Ils présentent une grande résistance mécanique et une grande résistance à la chaleur et, en outre, résistent très bien aux attaques de nombreux agents chimiques.

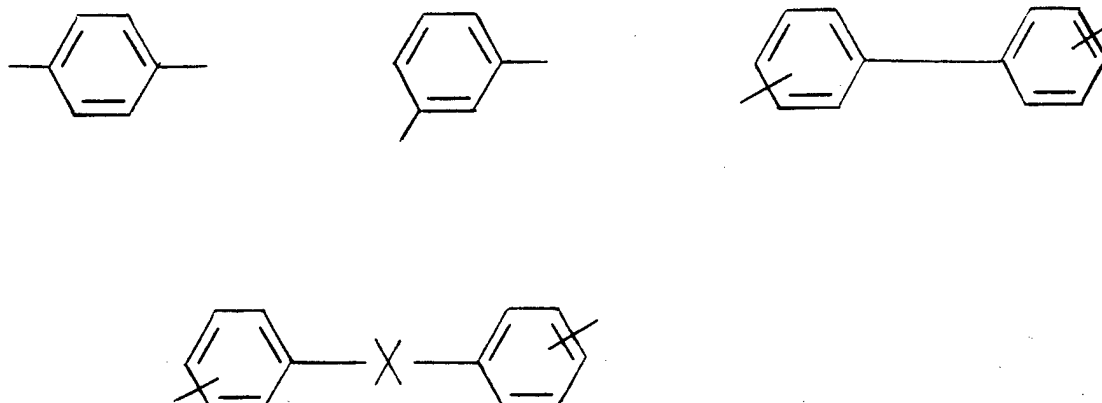
Mais en raison de leur grande résistance mécanique, il est difficile d'utiliser les polyimides pour la fabrication d'objets moulés. Comme connu du document I, on a donc été amené à fabriquer des objets moulés à partir du polyamide-acide intermédiaire qui est ensuite porté à la température nécessaire pour être converti en polyimide.

L'inconvénient de ce procédé connu est qu'il faut contrôler la température avec soin afin d'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, ceci pouvant entraîner la formation de cavités affectant fortement la solidité 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.

Le document III, d'autre part, décrit un procédé dans lequel le polyamide-acide intermédiaire est préparé de façon analogue à celle décrite ci-dessus, mais où la conversion du produit intermédiaire en polyimide, au lieu d'être thermique, est réalisée par traitement dudit polyamide-acide avec un anhydride d'un acide carboxylique basique inférieur tel que l'anhydride acétique, l'anhydride propionique ou l'anhydride butyrique.

Le document IV décrit encore un procédé du même type que celui du document III, mais dans lequel la conversion chimique du polyamide-acide en polyimide susmentionnée est accélérée à l'aide d'une amine tertiaire.

Les documents susmentionnés enseignent la préparation de polyimides à partir de polyamides-acides comportant les éléments structurels du type mentionné à la page 1 et où le radical R_1 aromatique 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, ou l'oxygène.

Or, nous avons maintenant découvert que l'on peut obtenir des polyimides présentant des propriétés plus avantageuses si l'on utilise, dans un procédé de préparation du type de celui décrit dans le document III ou IV, une diamine ayant une formule $H_2N-R_1-NH_2$ dans laquelle R_1 est



(I)

et où Y représente le soufre ou le radical SO_2 . La présente invention a donc pour objet un procédé tel que celui faisant l'objet de la revendication.

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%.

Selon l'invention, on forme les objets moulés à partir du polyamide-acide intermédiaire avant que la conversion en polyimide difficilement déformable ne soit intervenue.

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

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.

En tant que diamine de formule (I) on utilisera de préférence le 4,4'-diaminodiphénylsulfure ou la 4,4'-diaminodiphénylesulfone. Les composés obtenus lors de l'utilisation de ces diamines 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-naphtalène-tétracarboxylique
- le dianhydride de l'acide 3,3',4,4'-biphényl-tétracarboxylique
- le dianhydride de l'acide 3,4,3',4'-benzophénone-tétracarboxylique.

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 épaisseur minimale, la membrane présente souvent une solidité insuffisante, tandis que, au-dessous 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, ainsi que des exemples de comparaison avec les polyimides connus de l'art antérieur cité.

Exemple de comparaison 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 de comparaison 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 de comparaison 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 de comparaison 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 de comparaison 5

On a fait réagir 16 g de 4,4' diaminodiphényl'éther 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 I

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 II

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'-diaminodiphénylsulfure. 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 l'exemple de comparaison 5 et selon l'exemple II 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 de comparaison 1 à 5 et les exemples I et II selon la présente invention.

Exemple	Module d'élasticité en MPa	Résistance à la traction en MPa	Allongement en %
compar. 1	2 400	98	7
compar. 2	2 480	102	9
compar. 3	2 270	94	6
compar. 4	2 300	100	8
I	3 800	142	15
compar. 5	2 670	112	8
II	3 680	138	14