

EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 1991

PRÜFUNGSaufGABE B CHEMIE

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- | | |
|------------------------------------|-----------------|
| • Anweisungen an die Bewerber | 91/B(C)/d/1-2 |
| • Beschreibung der Anmeldung | 91/B(C)/d/3-12 |
| • Patentansprüche | 91/B(C)/d/13-14 |
| • Bescheid | 91/B(C)/d/15-16 |
| • Dokument III (Stand der Technik) | 91/B(C)/d/17-18 |
| • Dokument IV (Stand der Technik) | 91/B(C)/d/19-20 |

ANWEISUNGEN AN DIE BEWERBER

Gehen Sie bitte bei der nunmehr durchzuführenden Prüfungsarbeit davon aus, daß eine europäische Patentanmeldung für alle Vertragsstaaten mit den beigefügten Unterlagen *) eingereicht worden ist und daß das Europäische Patentamt den beigefügten ersten Bescheid übermittelt hat.

Setzen Sie bitte die in der Prüfungsaufgabe genannten Tatsachen als gegeben voraus und gehen Sie bei der Beantwortung von diesen Angaben aus. Ob und inwieweit Sie diese Angaben verwenden, bleibt Ihnen selbst überlassen.

Sie sollten besondere Kenntnisse, die Sie möglicherweise über den Gegenstand der Erfindung besitzen, nicht einsetzen, sondern davon ausgehen, daß der angegebene Stand der Technik tatsächlich vollständig ist.

Ihre Aufgabe besteht nun darin, eine umfassende Erwiderung auf den Bescheid auszuarbeiten. Der amtliche Bescheid kann eine Änderung der Beschreibung oder der Ansprüche oder beider sowie eine Argumentation, z. B. hinsichtlich der Relevanz des entgegengehaltenen Standes der Technik, erforderlich machen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Ansprüche in jedem Falle so abzufassen sind, daß sie den größtmöglichen Schutzzumfang bieten. Die Erwiderung sollte als Schreiben an das EPA abgefaßt sein, jedoch ist hierfür keine bestimmte Form vorgeschrieben. Die Änderungen sollten in der Erwiderung deutlich als Streichungen oder Ergänzungen gekennzeichnet sein oder in einem gesonderten Schriftstück aufgeführt werden. In jedem Fall sollten die vorgeschlagenen Änderungen den Anforderungen des Übereinkommens an die Ansprüche und die Beschreibung hinreichend gerecht werden.

*) Diese Unterlagen stellen nicht notwendigerweise die einzige und beste Lösung der in Prüfungsaufgabe A (Chemie) gestellten Aufgabe dar.

Falls Sie in Ihrer Erwiderung vorschlagen, einen Teil der Anmeldung zum Gegenstand einer Teilanmeldung zu machen, sollten Sie zumindest einen Vorschlag für die Fassung des Hauptanspruches der Teilanmeldung machen und ggf. die Gründe für die Gewährbarkeit dieses Anspruchs angeben. Sie brauchen jedoch keine Einleitung für die Teilanmeldung vorzuschlagen.

Zusätzlich zu Ihrer ausgearbeiteten Lösung können Sie - dies ist jedoch nicht obligatorisch - auf einem gesonderten Blatt die Gründe für die gewählte Form der Lösung angeben, z. B. warum Sie sich für eine bestimmte Anspruchsform, ein bestimmtes Merkmal für einen unabhängigen Anspruch oder einen bestimmten Teil des Stands der Technik als Ausgangspunkt entschieden haben oder warum Sie einen bestimmten Stand der Technik nicht erwähnt bzw. vorgezogen haben. Derartige Angaben sollten jedoch kurz sein.

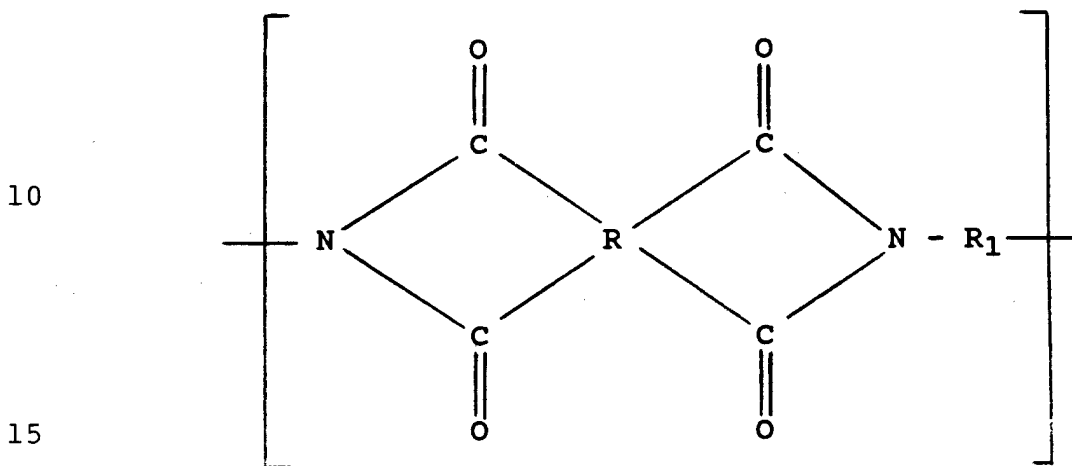
Es wird davon ausgegangen, daß Sie die Prüfungsaufgabe in der Sprache studiert haben, in der Sie Ihre Arbeit abgefaßt haben. Sollte dies nicht zutreffen, so geben Sie bitte auf der ersten Seite Ihrer Arbeit an, in welcher Sprache Sie die Prüfungsaufgabe studiert haben. Dies ist immer von Bewerbern anzugeben, die - nach Stellung eines entsprechenden Antrags in der Anmeldung zur Prüfung - ihre Arbeit in einer anderen Sprache als Deutsch, Englisch oder Französisch anfertigen.

Beschreibung der Anmeldung

Verfahren 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:

5



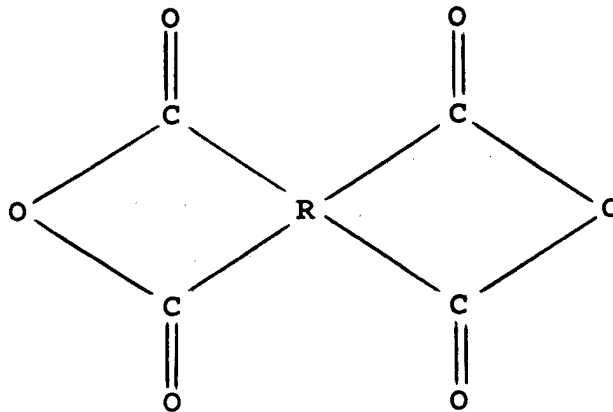
worin R ein vierwertiger aromatischer Rest mit wenigstens einem benzoiden Ring und R₁ ein zweiwertiger, wenigstens einen Benzolring umfassender organischer Rest ist.

20

Polyimide dieser Gattung werden nach einem z. B. in Druckschrift I beschriebenen Verfahren dadurch hergestellt, daß man ein Diamin mit der Strukturformel H₂N - R₁ - NH₂, worin R₁ 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:

25

5



10

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 Polyimidsäure.

20 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.

25

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.

30

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
5 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.

10

Aufgabe der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens, das die vorgenannten Nachteile nicht aufweist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die als
15 Zwischenprodukt erhaltene Polyamidsäure durch Behandlung mit einem Anhydrid einer niederen aliphatischen einbasischen Carbonsäure, wie Essigsäureanhydrid, in Polyimid umgewandelt wird. Die Bildung des Polyimids konnte anhand dessen Infrarotspektrums nachgewiesen werden. Mit fortschreitender Umwandlung der
20 Polyamidsäure in Polyimid wird eine deutliche Verschiebung der Absorptionsbande von 3,1 nach 13,85 μm festgestellt.

Geformte Gegenstände werden erfindungsgemäß aus dem Polyamidsäure-Zwischenprodukt gebildet, ehe die Umwandlung in das
25 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.

30

Zur Herstellung der Polyamidsäure werden ungefähr äquimolare Mengen des vorgenannten Diamins und des Dianhydrids als trockene Stoffe gemischt. Das erhaltene Gemisch wird anschließend in

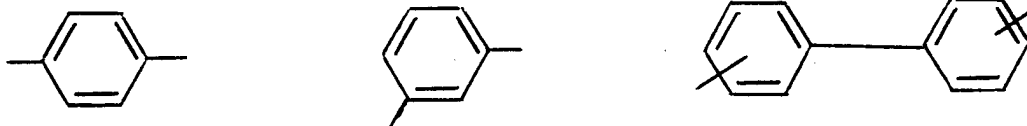
kleinen Mengen, unter Rühren, in das organische Lösungsmittel gegeben. Diese Verfahrensweise erlaubt eine gute Steuerung des chemischen Prozesses, der als exotherme Reaktion abläuft. Das Rühren des Reaktionsgemisches muß solange fortgesetzt werden, bis
 5 kein Ansteigen der Viskosität der Lösung mehr 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
 10 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.

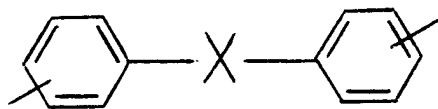
15

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

20



25



30

worin X einen Alkylenrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Schwefel, SO_2 oder Sauerstoff bedeutet.

Geeignet sind insbesondere Diamine mit zwei Ringen wie

Benzidin

4,4'-Diaminodiphenylmethan

5 4,4'-Diaminodiphenylpropan

4,4'-Diaminodiphenyläther

4,4'-Diaminodiphenylsulfid

4,4'-Diaminodiphenylsulfon.

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

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

Pyromellitsäuredianhydrid (1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäuredianhydrid)

20 2,3,6,7-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid

3,3'.4,4'-Diphenyltetracarbonsäuredianhydrid

3,4,3',4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid.

Das polare Lösungsmittel, das im Polymerisationsprozeß eingesetzt
25 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.

30 Lösungsmittel, die vorgenannte Bedingungen in ausgezeichneter Weise erfüllen, sind

N,N-Dimethylformamid und

N,N-Dimethylacetamid.

35

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.

5

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.

10

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.

20

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.

25

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.

30

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
5 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
10 asymmetrische Struktur aufwies, mit einer dünnen, wenig porösen Hautschicht und einer dickeren porösen Schicht. Die Hautschicht war die der direkten Einwirkung der Cyclisierungslösung ausgesetzte obere Schicht, während die poröse Schicht die dem Träger zugewandte Seite war.

15

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

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

Nachstehend folgen einige Beispiele, die das erfindungsgemäße Verfahren veranschaulichen.

30 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 daß 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 Infrarotspektalanalyse konnte festgestellt werden, daß 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.

20 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

35 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.

5

Beispiel 5

Eine Mischung aus 12 g 4,4'-Diaminodiphenylsulfon und 10 g Pyromellitsäuredianhydrid wurde portionsweise unter beständigem
10 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
15 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.

20 Beispiel 6

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-
25 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
30 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
5 Glasplatte angelegen.

Beispiel 7

Es wurde eine weitere Folie analog zum Beispiel 6 hergestellt,
10 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 zurück-
15 zuführen.

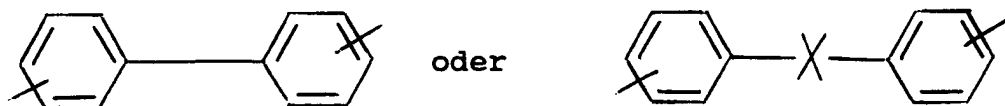
Die nach den Beispielen 6 und 7 erhaltenen Folien mit asymmetrischer Struktur wiesen selektivdurchlssige Eigenschaften für Gase und Flüssigkeiten auf und erwiesen sich sehr geeignet, um als
20 mikroporöse Membran Verwendung zu finden.

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

25	Beispiel	Elastizitätsmodul in MPa	Reißfestigkeit in MPa	Streckdehnung in %
	1	2400	98	7
30	2	2480	102	9
	3	2270	94	6
	4	2300	100	8
	5	3800	142	15
	6	2670	112	8
35	7	3680	138	14

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 in Polyimid umgewandelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung der Polyamidsäure in das Polyimid durch deren Behandlung mit einem Anhydrid einer niederen aliphatischen einbasischen Carbonsäure durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Anhydrid der niederen aliphatischen einbasischen Carbonsäure Essigsäureanhydrid verwendet wird.
3. 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.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Dianhydrid der aromatischen Tetracarbonsäure Pyromellitsäuredianhydrid oder Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, 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.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als polares organisches Lösungsmittel N,N-Dimethylformamid oder N,N-Dimethylacetamid eingesetzt wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß äquimolare Mengen des Diamins und des Dianhydrids eingesetzt werden.
8. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Polyimid, dadurch gekennzeichnet, daß das nach Ansprüchen 1 bis 7 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.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper ein selbsttragender Film oder eine selbsttragende Folie ist.

Bescheid

1. Aus Druckschrift III ist bereits bekannt, die durch Umsetzen eines aromatischen Diamins mit einem Dianhydrid einer aromatischen Carbonsäure in einem organischen Lösungsmittel erhaltene Polyamidsäure durch Behandlung mit einem Dehydratisierungsmittel in ein Polyimid umzuwandeln. Als Dehydratisierungsmittel findet dabei insbesondere das Essigsäureanhydrid Verwendung (siehe das Beispiel von Druckschrift III). Das Verfahren nach Anspruch 1 ist also nicht mehr neu und Anspruch 1 daher nicht gewährbar (siehe Art. 54 (1) und (2) EPÜ).
2. Zur Herstellung der Polyamidsäure gelangt gemäß Druckschrift III insbesondere Pyromellitsäuredianhydrid zur Anwendung, während als Diamin beispielsweise 4,4'-Diaminodiphenyläther verwendet wird. Ein geeignetes organisches Lösungsmittel ist nach Druckschrift III N,N-Dimethylformamid. Demnach sind auch die Ansprüche 2, 4, 5 und 6 wegen fehlender Neuheit nicht gewährbar.
3. Druckschrift III erwähnt nicht ausdrücklich das Einsetzen der Reaktionsstoffe in dem in Anspruch 7 genannten Mengenverhältnis. Das Merkmal in Anspruch 7 erscheint im Hinblick auf die Art der Reaktion des Anhydrids mit dem Amin mit jeweils 2 reaktiven Gruppen trivial. Anspruch 7 ist daher im Hinblick auf Artikel 56 EPÜ nicht gewährbar.
4. Auch die Ansprüche 8 und 9 sind nicht gewährbar, da sie durch Druckschrift III als bekannt vorweggenommen werden.
5. Für Anspruch 3 wird Druckschrift IV als relevant erachtet. Dieses Dokument lehrt nämlich, daß die Dehydratisierung der Polyamidsäure und die dabei erfolgende Umwandlung in Polyimid in Gegenwart eines tertiärenamins, insbesondere Pyridin, stark gefördert wird. Die Umwandlung findet im Falle des

Verfahrens nach Druckschrift IV allerdings, im Gegensatz zur vorliegenden Anmeldung, ohne Zusatz eines Dehydratisierungsmittels statt. Die Lehre ist aber ohne weiteres auf die chemische Handlungsweise gemäß dem genannten Anspruch 3 übertragbar, so daß das Verfahren gemäß Anspruch 3 nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit beruht und auch Anspruch 3 auf Grund von Art. 56 EPÜ nicht gewährbar ist.

6. Abgesehen von den obigen Einwänden erfüllt Anspruch 1 nicht die Erfordernisse des Artikels 84 EPÜ, da der Begriff "niedere" in der Definition der in der Cyclierungsreaktion zugesetzten Carbonsäureanhydride unklar ist.
7. Sollten neu abgefaßte Ansprüche eingereicht werden, werden Sie gebeten, die Beschreibung damit in Einklang zu bringen und dabei auch den aus den angeführten Druckschriften bekannten Stand der Technik richtig zu würdigen (Regel 27 (1) (c) und (d) EPÜ).

~~SECRET~~

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Polyimiden durch Reaktion eines aromatischen Diamins mit einem aromatischen Tetracarbonsäuredianhydrid und anschließendem Dehydratisieren der erhaltenen Polyamidsäure.

5

Die Reaktion wird in einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur unterhalb 120°C durchgeführt. Man läßt die Ausgangsstoffe lange genug miteinander reagieren, bis sie zu wenigstens 50 % in Polyamidsäure umgesetzt worden sind. Als organisches Lösungsmittel muß ein Lösungsmittel gewählt werden, das fähig ist, die erhaltene Polyamidsäure zu lösen. Man erhält so eine Lösung mit einer relativ großen Viskosität.

Da einmal gebildete Polyimide schwer zu verarbeiten sind, wird die Polyamidsäure danach in die gewünschte Form, insbesondere die eines Films oder einer Faser, gebracht. Die anschließende Umwandlung der Polyamidsäure in das Polyimid kann auf verschiedene Weise erfolgen, entweder durch eine Wärmebehandlung oder auf chemischem Wege.

20

Zur Herstellung der Polyamidsäure wird das vorzugsweise in fester Form vorliegende Diamin und Tetracarbonsäuredianhydrid erst gemischt, und danach wird das Gemisch nach und nach in kleinen Mengen und unter ständigem Rühren in das organische Lösungsmittel gegeben. Auf diese Weise kann sowohl die Temperatur als auch die fortschreitende chemische Reaktion gut kontrolliert werden. Beide Ausgangsstoffe können aber auch erst gelöst werden und dann miteinander vermischt werden.

30 Als aromatische Diamine gelangen insbesondere 4,4'-Diaminodiphenyläther und 4,4'-Diaminodiphenylpropan zur Anwendung.

Beispiele für geeignete aromatische Tetracarbonsäuredianhydride sind Pyromellitsäuredianhydrid, 2,3,6,7-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid und 3,4,3',4'-Diphenyltetracarbonsäuredianhydrid.

Als Lösungsmittel werden vorzugsweise die organischen Lösungsmittel der N,N-Dialkylcarboxylamidklasse, insbesondere

N,N-Dimethylformamid, verwendet. Aber auch N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder N,N-Dimethylmethoxyacetamid können verwendet werden.

- 5 Die vorgenannten Lösungsmittel können gegebenenfalls zusammen mit anderen schwachen Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol und Cyclohexan zur Anwendung kommen.

Zur Umwandlung der Polyamidsäurelösung in das Polyimid durch
10 Wärmebehandlung wird die Lösung während 30 bis 60 Minuten auf eine Temperatur von 50 bis 150°C erhitzt und danach noch kurzzeitig während 5 bis 15 Minuten auf 300 bis 500°C gehalten.

Nach der chemischen Verfahrensweise erfolgt die Umwandlung in das
15 Polyimid durch Behandlung der Polyamidsäure mit einem Dehydratisierungsmittel. Als solches findet insbesondere Essigsäureanhydrid Verwendung. Andere Mittel, die auch eingesetzt werden können, sind Propionsäureanhydrid und Buttersäureanhydrid. Die Polyimidbildung kann auch mittels einer kombinierten chemi-
20 schen und thermischen, zweistufigen Behandlungsweise durchgeführt werden.

Die abschließende vollständige Cyclisierung zu Polyimid wird vorzugsweise erst nach einer vorherigen Formgebung durchgeführt.
25

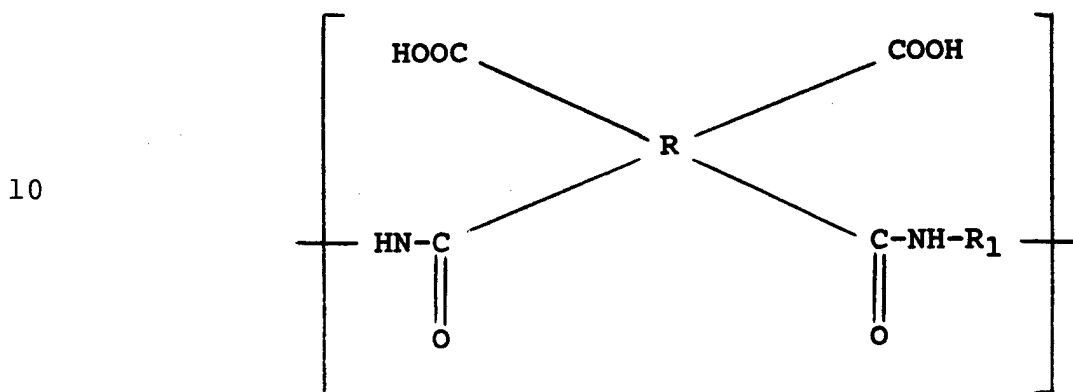
Beispiel

12,4 g 4,4'-Diaminodiphenyläther wurden mit 25 g
Pyromellitsäuredianhydrid gemischt. Das Gemisch wurde danach
30 unter ständigem Rühren in 75 ml N,N-Dimethylformamid gelöst. Es bildete sich eine zähflüssige Lösung, die mit 60 ml N,N-Dimethylformamid verdünnt wurde. Daraus wurden durch Aufgießen der Lösung aus Polyamidsäure auf eine Glasplatte Filme
hergestellt. Sie wurden während 30 Minuten unter Vakuum bei 80°C
35 getrocknet und von der Platte abgetrennt. Die Polyamidsäurefilme wurden dann in ein aus 10 zu 1 bestehendes Gemisch von Cyclohexan und Essigsäureanhydrid eingetaucht und 12 Stunden darin gehalten. Die Filme wurden dann mit Dioxan behandelt und bei 120°C
getrocknet. Die erhaltenen Filme besaßen ein Elastizitätsmodul
40 von 2500 MPa; eine Streckdehnung von 7 % und eine Festigkeit von 100 MPa.

Dokument IV (Stand der Technik)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyimidpulvern durch Dehydratisieren von Lösungen oder Suspensionen von Polyamidsäuren mit der wiederkehrenden Einheit entsprechend der allgemeinen Formel

5



15

wobei R ein vierwertiger Rest ist, der mindestens einen aromatischen oder heteroaromatischen Ring enthält und R₁ ein zweiwertiger, mindestens einen aromatischen oder heteroaromatischen Ring enthaltender Rest ist.

20

Die Dehydratisierung findet erfindungsgemäß in Gegenwart eines tertiären Amins statt. Als tertiäres Amin wird insbesondere Pyridin verwendet. Außerdem können auch mit besonders gutem Erfolg Trimethylamin und Triäthylamin verwendet werden.

25

Bei der Umwandlung der vorgenannten Polyamidsäuren in das Polyimid erfolgt einerseits eine Hydrolyse, welche zu einem Abbau des Polymerisats führt, und andererseits eine Umwandlung in das entsprechende Polyimid. Durch die Gegenwart eines tertiären Amins wie Pyridin, wird die Umwandlung der Polyamidsäuren in das Polyimid katalysiert. Die Ringschlußreaktion oder Cyclisierung

30

wird wesentlich verstärkt, wodurch die Hydrolyse zurückgedrängt wird. Die Umwandlung der Polyamidsäure in das entsprechende Polyimid erfolgt bei einer niedrigeren Temperatur und in kürzerer Zeit als es in Abwesenheit des tertiären Amins der Fall wäre.

5

Beispiel

Eine Lösung von 0,900 kg 4,4'-Diaminodiphenyläther in 5,3 kg
10 Dimethylacetamid wird zu einer Lösung von 1,250 kg Pyromellit-
säureanhydrid in 10,2 kg Dimethylacetamid hinzugegeben. Das
Gemisch wird 1 Stunde auf 35°C gehalten und dabei gerührt.
Es entsteht nach und nach eine viskose Lösung der Polyamidsäure.
Die Polyamidsäurelösung wird dann in einen Kessel gegeben, der
15 unter Rückfluß stehendes, wasserfreies Pyridin enthält. Das
gesamte Gemisch wird auf 145°C erhitzt und 80 Minuten unter
Rückfluß behandelt. Nach 15 Minuten beginnt gelbes Polyimid
auszufallen. Es bildet sich eine Polyimidaufschlammung. Am Ende
der Erhitzungszeit wird das Produkt abfiltriert, durch Waschen
20 mit Aceton gereinigt und darauf in einem Vakuumofen bei 60°C
getrocknet. Das trockene Polyimidpulver wird dann vor der Verar-
beitung 10 Stunden bei 325°C unter Stickstoff wärmebehandelt.
Daraus wird bei 400°C und unter einem Druck von 2100 N/cm² eine
feste Scheibe hergestellt.