

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 1991

EPREUVE B CHIMIE

Cette épreuve contient:

- | | |
|---------------------------------------|-----------------|
| • Instructions aux candidats | 91/B(C)/f/1-2 |
| • Description de la demande | 91/B(C)/f/3-12 |
| • Revendications | 91/B(C)/f/13-14 |
| • Notification | 91/B(C)/f/15-16 |
| • Document III (Etat de la technique) | 91/B(C)/f/17-18 |
| • Document IV (Etat de la technique) | 91/B(C)/f/19-20 |

INSTRUCTIONS AUX CANDIDATS

Dans cette épreuve, vous devez supposer qu'une demande de brevet européen pour tous les Etats contractants comportant les documents ci-joints (*) a été déposée, et que l'Office européen des brevets a notifié la lettre officielle jointe en annexe.

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 réponse à la lettre officielle. La lettre officielle peut ou non rendre nécessaire la modification de la description ou des revendications, ou des deux à la fois, et exiger ou non que soient fournis des arguments, par exemple quant à la pertinence de l'état de la technique. En rédigeant votre réponse, vous devez ne pas perdre de vue que les revendications devraient permettre au demandeur d'obtenir le maximum de protection. La réponse devrait être constituée par une lettre adressée à l'OEB, mais il n'est imposé aucune présentation particulière. Toute modification devrait être clairement spécifiée dans la réponse, en tant que suppression ou addition ou être exposée dans un document distinct. Dans tous les cas, les modifications propres doivent être suffisantes pour répondre aux exigences de la Convention en ce qui concerne les revendications et la description.

(*) Ces documents ne constituent pas nécessairement la seule et la meilleure solution du problème de l'épreuve A (Chimie)

Si dans votre réponse, vous proposez qu'une partie de la demande fasse l'objet d'une demande divisionnaire, vous devrez alors suggérer une rédaction, au moins pour la revendication principale de la demande divisionnaire, et également indiquer, le cas échéant, les raisons pour lesquelles vous considérez une telle revendication comme acceptable. Il n'est toutefois pas nécessaire que vous proposiez un préambule pour la demande divisionnaire.

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.

Description de la demande

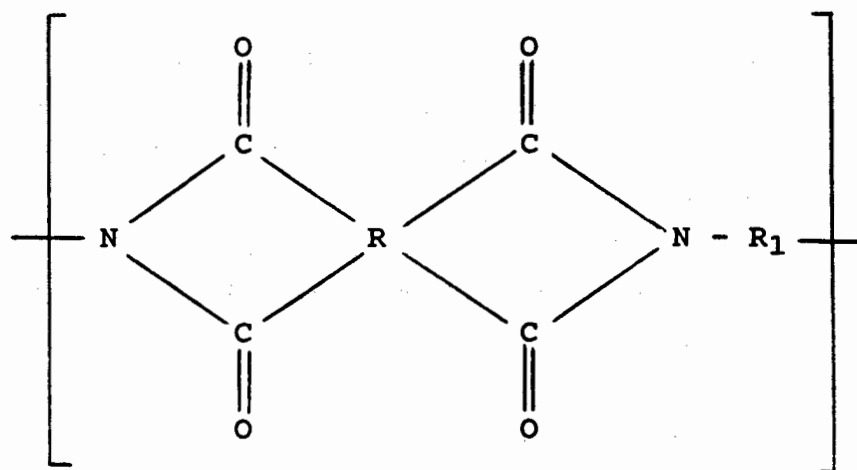
Procédé de préparation de polyimides et objets fabriqués à partir de ces polyimides.

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 structuraux répétitifs suivants :

5

10

15

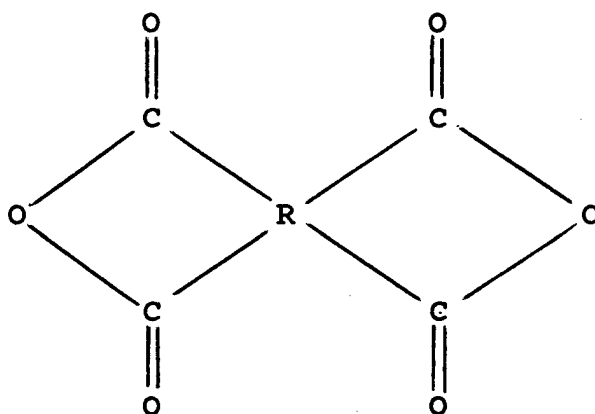


20

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.

25

Les polyimides de ce type sont préparés selon un procédé décrit p. ex. 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 quatre 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
5 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.

- 10 Le problème posé par l'invention est de mettre au point un procédé ne présentant pas les inconvénients susmentionnés.

Conformément à l'invention le problème est résolu par conversion du polyamide-acide intermédiaire en polyimide par traitement avec
15 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
20 13,85 μm .

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.

25

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.

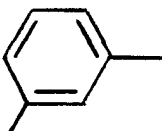
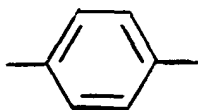
- 30 Pour préparer le polyamide-acide, on mélange des quantités approximativement équimolaires de la diamine précitée et du dianhydride sous forme de substances sèches. On ajoute ensuite le

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
5 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 %.

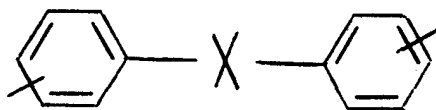
Les solutions contenant une proportion de polyamide-acide
10 inférieure à 15 % en poids qui ne se prêtent pas à la fabrication d'objets moulés peuvent être utilisées comme revêtement pour des objets métalliques, tels que tôles, fils métalliques, et pour des tissus en matières synthétiques. Le traitement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

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

20



25



30

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

5 le 4,4'-diaminodiphénylpropane

le 4,4'-diaminodiphényléther

le 4,4'-diaminodiphénylesulfure

le 4,4'-diaminodiphénylesulfone

sont particulièrement appropriées.

10

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

15 élevée.

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

20 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-tétracarboxy-

25 lique.

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,

30 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 :

35

le N,N-diméthylformamide et

le N,N-diméthylacétamide.

Ces deux solvants peuvent être facilement séparés des produits de

40 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.

5

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
10 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
15 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
20 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
25 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.

30 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
35 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
5 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,
10 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.

15 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
20 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,
25 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.

30

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
35 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
5 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
10 constituée de polyimide. Elle était souple, mais résistante au déchirement.

Exemple 2

15 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.

20 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
25 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
30 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

35

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
5 achevée.

Exemple 5

On ajoute dans 30 ml de diméthylformamide, par portion, sous
10 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
15 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
20 pendant 10 heures, puis séchée sous vide à 120°C. Elle s'est révélée extrêmement résistante au déchirement.

Exemple 6

25 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
30 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
35 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
5 épaisse et assez poreuse. Cette dernière avait fait face à la plaque de verre lors de la réaction de cyclisation.

Exemple 7

10 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
15 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
20 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.

25

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

30

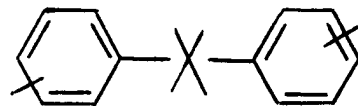
1	2 400	98	7
2	2 480	102	9
3	2 270	94	6
4	2 300	100	8
35 5	3 800	142	15
6	2 670	112	8
7	3 680	138	14

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, caractérisé en ce que la conversion du polyamide-acide en polyimide est réalisée par traitement dudit polyamide acide avec un anhydride d'un acide carboxylique monobasique aliphatique inférieur.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise l'acide acétique en tant qu'anhydride d'un acide carboxylique monobasique aliphatique inférieur.
3. Procédé selon les revendications 1 ou 2, 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.
4. 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.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise en tant que diamine de formule $H_2N-R_1-NH_2$ une diamine dans laquelle R_1 est



ou



et où X représente un radical alkylène ayant 1 à 3 atomes de carbone, le soufre, le radical SO_2 ou l'oxygène.

6. 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.
7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre des quantités équimolaires de diamine et de dianhydride.
8. 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 7 la forme souhaitée, avant le traitement par l'anhydride de l'acide carboxylique monobasique aliphatique inférieur ou par un mélange contenant ce composé.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'objet moulé est une pellicule ou une feuille autoportante.

Notification

1. Il est déjà connu par le document III de convertir en polyimide par traitement, à l'aide d'un agent de déshydratation, du polyamide-acide obtenu par réaction d'une diamine aromatique et d'un dianhydride d'acide carboxylique aromatique dans un solvant organique. En tant qu'agent de déshydratation on a alors recours, en particulier à l'anhydride acétique (voir l'exemple du document III). Il s'ensuit que le procédé selon la revendication 1 n'est plus nouveau et la revendication 1 ne peut donc être acceptée (Art. 54(1) et (2) CBE).
2. Selon le document III, on utilise pour la préparation du polyamide-acide en particulier le dianhydride de l'acide pyromellitique, alors qu'on utilise en tant que diamine, par exemple, le 4,4'-diamino-diphényléther. Selon le document III le N,N-diméthylformamide constitue un solvant organique approprié. Par conséquent, les revendications 2, 4, 5 et 6 ne peuvent pas non plus être acceptées pour défaut de nouveauté.
3. Le document III ne mentionne pas expressément l'utilisation des substances réactionnelles dans le rapport quantitatif indiqué dans la revendication 7. La caractéristique visée par la revendication 7 apparaît banale, compte tenu de la nature de la réaction de l'anhydride avec l'amine comportant tous deux 2 groupes réactifs. La revendication 7 n'est donc pas admissible en vertu de l'article 56 CBE.
4. Il en est de même des revendications 8 et 9 qui ne peuvent être acceptées car elles sont antériorisées par le document III.
5. En ce qui concerne la revendication 3, le document IV est considéré comme pertinent. En effet, ce document enseigne que la déshydratation du polyamide-acide et la conversion en polyimide qui en résulte sont fortement favorisées en présence d'une amine tertiaire, notamment la pyridine. Toutefois, dans

le cas du procédé selon le document IV, la conversion par traitement thermique se produit, contrairement à ce qu'indique la présente demande sans addition d'un agent de déshydratation. Cet enseignement est applicable, sans plus, à la façon de procéder du point de vue chimique conformément à la revendication 3, si bien que le procédé selon la revendication 3 n'implique pas une activité inventive, la revendication 3 ne pouvant donc pas non plus être acceptée au vu de l'article 56 CBE.

6. Indépendamment des susdites objections, la revendication 1 ne répond pas aux exigences de l'article 84 CBE étant donné que la notion de "inférieur" utilisée pour définir les anhydrides d'acide carboxylique intervenant dans la réaction de cyclisation n'est pas claire.
7. Au cas où de nouvelles revendications seraient déposées, vous seriez prié d'y adapter la description et de tenir correctement compte de l'état de la technique connu par les documents cités (règle 27(1)(c)(d) CBE).

L'invention concerne un procédé de préparation de polyimides par réaction d'une diamine aromatique avec un dianhydride tétracarboxylique aromatique, et déshydratation subséquente du polyamide-acide obtenu.

5

La réaction est effectuée dans un solvant organique à une température inférieure à 120°C. On fait réagir entre eux les produits de départ pendant une durée suffisante pour qu'ils aient été convertis en polyamide-acide à raison d'au moins 50 %.

10 Il convient de choisir en tant que solvant organique un solvant apte à dissoudre le polyamide-acide obtenu. On obtient ainsi une solution d'une viscosité relativement élevée.

Etant donné qu'une fois formés, les polyimides sont difficiles à
15 façonner, on donne ensuite au polyamide-acide la forme souhaitée, notamment celle d'une pellicule ou d'une fibre. La conversion subséquente du polyamide-acide en polyimide peut être effectuée de différentes façons, soit par traitement thermique, soit par voie chimique.

20

En vue de la préparation du polyamide-acide, on mélange de préférence tout d'abord la diamine et le dianhydride de l'acide tétracarboxylique sous forme solide, puis on ajoute le mélange progressivement, en petites quantités et sous agitation constante
25 dans le solvant organique. En procédant de cette manière, on peut contrôler correctement aussi bien la température que la progression de la réaction chimique. Mais les deux produits de départ peuvent, toutefois, également être dissous d'abord, puis mélangés.

30

On utilise notamment en tant que diamine aromatique le 4,4'-diaminodiphényléther et le 4,4'-diaminodiphénylpropane.

On peut citer à titre d'exemples de dianhydrides d'acide
35 tétracarboxylique appropriés le dianhydride pyromellitique, le dianhydride de l'acide 2,3,6,7-naphtalène-tétracarboxylique et le dianhydride de l'acide 3,4,3',4'-biphényl-tétracarboxylique.

En tant que solvant, on utilise de préférence les solvants
40 organiques de la classe des N,N-dialkylcarboxylamide, en

la N-méthyl-2-pyrrolidone, le diméthylsulfoxyde ou le N,N-diméthylméthoxyacétamide.

- 5 Les solvants précités peuvent également, le cas échéant, être utilisés en combinaison avec d'autres solvants faibles tel que le benzène, le toluène et le cyclohexane.

Pour convertir la solution de polyamide-acide en polyimide par
10 traitement thermique, la solution est portée pendant 30 à 60 minutes à une température de 50 à 150° C, puis elle est maintenue pendant une courte durée de 5 à 15 minutes à température de 300 à 500° C.

- 15 Selon le procédé chimique, la conversion en polyimide est effectuée par traitement du polyamide-acide avec un agent de déshydratation. A ce titre, on utilise en particulier l'anhydride acétique. D'autres agents pouvant être mis en oeuvre sont constitués par l'anhydride propionique et l'anhydride butyrique.
20 La formation du polyimide peut également être effectuée au moyen d'un procédé en deux étapes combinant un traitement chimique et un traitement thermique.

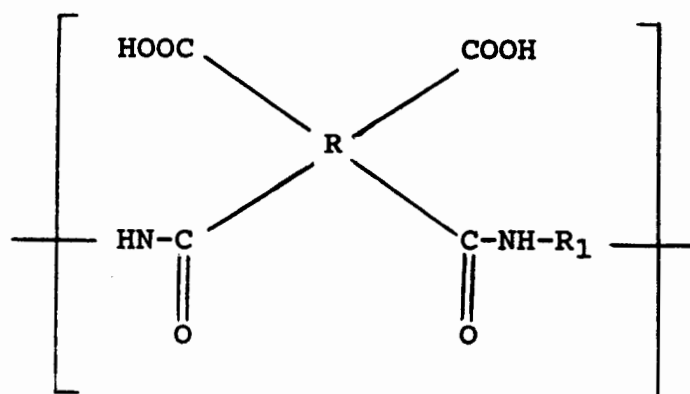
La cyclisation complète finale n'est effectuée, de préférence,
25 qu'après mise en forme préalable.

Exemple

On a mélangé 12,4 g de 4,4'-diaminodiphényléther avec 25 g de
30 dianhydride pyromellitique. Ce mélange a été ensuite dissous dans 75 ml de N,N-diméthylformamide sous agitation constante. Il s'est formé une solution visqueuse qui a été diluée avec 60 ml de N,N-diméthylformamide. A partir de cette solution de polyamide-acide, on a fabriqué des pellicules en la coulant sur une plaque
35 de verre. Ces pellicules ont été séchées pendant 30 minutes sous vide à 80°C, puis ont été détachées de la plaque. Ensuite, les pellicules de polyamide-acide ont été plongées dans un mélange de cyclohexane et d'anhydride acétique dans une proportion de 10 à 1 et elles y ont été maintenues pendant 12 heures. Elles ont
40 ensuite été traitées à l'aide du dioxane et séchées à 120°C. Les pellicules obtenues présentaient un module d'élasticité de 2 500 MPa, un allongement à la traction de 7 % et une résistance mécanique de 100 MPa.

Document IV (Etat de la technique)

L'invention concerne un procédé de préparation de poudres de polyimides par déshydratation de solutions ou de suspensions de polyamides-acides présentant les unités répétitives de formule suivante :



dans laquelle R est un radical tétravalent contenant au moins un noyau aromatique ou hétéroaromatique et R₁ un radical divalent comprenant au moins un noyau aromatique ou hétéroaromatique.

Selon l'invention, la déshydratation a lieu en présence d'une amine tertiaire. En tant qu'amine tertiaire, on utilise notamment la pyridine. De plus, on peut aussi mettre en oeuvre avec un résultat particulièrement favorable la triméthylamine et la triéthylamine.

Lors de la conversion des polyamides-acides précités en polyimide, il se produit d'une part une hydrolyse qui provoque la dégradation du polymère, et d'autre part, la conversion en polyimide. Du fait de la présence d'une amine tertiaire, telle la pyridine, la conversion des polyamides-acides en polyimide est catalysée. La réaction de fermeture du noyau ou cyclisation est

sensiblement renforcée, ce qui limite l'hydrolyse. La conversion du polyamide-acide en polyimide s'effectue à une température plus basse et en un temps plus court qu'en l'absence d'amine tertiaire.

5

Exemple

Une solution de 0,900 kg de 4,4'-diaminodiphényléther dans 5,3 kg de diméthylacétamide est ajoutée à une solution de 1,250 kg
10 d'anhydride pyromellitique dans 10,2 kg de diméthylacétamide. Le mélange est maintenu pendant une heure à 35°C sous agitation. Il se forme progressivement une solution visqueuse de polyamide-acide. La solution de polyamide-acide est ensuite versée dans un récipient contenant de la pyridine anhydre
15 maintenue sous reflux. Le mélange est porté à 145°C et traité sous reflux pendant 80 minutes. Au bout de 15 minutes, du polyimide jaune commence à précipiter. Il se forme une suspension de polyimide. A la fin du temps de chauffage, le produit est séparé par filtration, purifié par lavage à l'acétone et ensuite
20 séché dans un four à vide à 60°C. La poudre sèche de polyimide est ensuite soumise, avant la mise en forme à un traitement thermique pendant 10 heures à 325°C sous azote. A partir du produit ainsi obtenu, on fabrique un disque solide à 400°C sous une pression de 2 100 N/cm².