

(11) *Número de Publicação:* **PT 87515 B**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)

C08G073/10 A

B01D071/64 B

B01D053/22 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1988.05.18	(73) <i>Titular(es):</i> E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO. - ESTADO DE DELAWARE US
(30) <i>Prioridade:</i> 1988.04.13 US 175503	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1989.11.10	(72) <i>Inventor(es):</i> RICHARD ALLEN HAYES US
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 10/93 1993.10.01	(74) <i>Mandatário(s):</i> ANTÓNIO LUIS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DE MIGUEL LUPI 16 R/C 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLI-IMIDA PARA A SEPARAÇÃO DE GÁS

(57) *Resumo:*

40

**DESCRIÇÃO**  
**DA**  
**PATENTE DE INVENÇÃO**

**N.º 87 515**

**REQUERENTE:** E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, norte-  
-americana, com sede em Wilmington, Estado  
de Delaware, Estados Unidos da América.

**EPIGRAFE:** " PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS  
DE POLI-IMIDA PARA A SEPARAÇÃO DE GÁS ".

**INVENTORES:** Richard Allen Hayes.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris  
de 20 de Março de 1883. Estados Unidos da América, em 13 de  
Abril de 1988, sob o nº 175,503.

U.S. No 84,515

4.

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

"Processo para a preparação de membranas de poli-  
-imida para a separação de gás"

---

### Campo da Invenção

A presente invenção diz respeito a membranas de separação de gases de poli-imida aromática, preparadas a partir de metileno-dianilinas substituídas por radicais alquilo e vários dianidridos aromáticos.

### Enquadramento Geral da Invenção

O pedido de patente de invenção norte-americana com o Número de Série 853 321, depositado pela requerente em 17 de Abril de 1986, descreve materiais para membranas de poli-imida com excepcionais propriedades de permeabilidade a gases. Os materiais de poli-imida nela referidos eram preparados essencialmente a partir de fenileno-diaminas aromáticas substituídas por radicais alquilo na posição orto com dianidridos aromáticos estruturalmente rígidos. As membranas destes materiais proporcionavam uma moderada selectividade entre os gases. Este nível de selectividade foi aperfeiçoado pela presente invenção. Os materiais para membranas de poli-imida descritos no presente pedido de patente de invenção, portanto, têm utilidade em uma gama mais ampla de separações industriais de gases.

Outro pedido de patente de invenção norte-americana

com o Número de Série 923 486, depositado pela requerente em 27 de Outubro de 1986, demonstrou que se podia conseguir uma maior gama de produtividades de gás mediante a adição controlada de menor rigidez da cadeia do que a que se consegue no caso do pedido de patente de invenção mencionado antes. Isso conseguia-se, em parte, mediante a utilização de misturas de diaminas que eram rígidas e substituídas em essencialmente todas as posições orto em relação aos substituintes de amina e as diaminas que são essencialmente insubstituídas. Os materiais de poli-imida para membranas referidas na presente invenção podem preparar-se mais eficientemente mediante utilização de metileno-dianilinas que incorporam ambas as considerações estruturais descritas antes.

As patentes de invenção norte-americanas Números 4 629 685 e 4 629 777 referem em traços largos e reivindicam composições semelhantes às descritas na presente memória descritiva, para utilização na indústria electrónica. Elas não referem qualquer utilidade para separações de gases.

A patente de invenção norte-americana Número RE. 30 351 e a patente de invenção norte-americana Número 3 822 202 (Du Pont) referem membranas de separação de gases de poli-imida aromática, em que a estrutura molecular é tal que as moléculas do polímero são incapazes de se empacotarem densamente e, por consequência, têm elevadas velocidades de permeabilidade a gases. Os materiais para membranas a que se refere a presente invenção proporcionam maiores produtividades de gases.

A patente de invenção norte-americana Número 4 113 628 refere-se a membranas para separação de gases de poli-imida

- 2 -

aromática preparadas a partir de membranas de poli-imida ácido.

As patentes de invenção norte-americanas Números 4 370 290, 4 460 526, 4 474 662 e 4 512 893 e a patente de invenção britânica Número 2 102 333 referem-se a membranas de poli-imidas aromáticas microporosas e ao processo para a sua preparação.

A patente de invenção norte-americana Número 4 486 376 refere-se a membranas para separação de gases feitas de suporte de poli-imida aromática microporoso tratado com agentes de modificação.

As patentes de invenção norte-americanas Números 4 378 324, 4 440 643, 4 474 858, 4 485 056 e 4 528 004 e a patente de invenção britânica Número 2 104 411 referem-se a membranas para separação de gases feitas de suporte de poli-imida aromática microporoso revestido com poli-amida ácido aromático ou poli-imida aromática.

A patente de invenção norte-americana Número 4 378 400 refere-se a membranas de separação de gases de poli-imidas aromáticas, em que a estrutura molecular é tal que as moléculas do polímero podem ser empacotadas densamente.

#### Descrição Pormenorizada

A presente invenção refere-se à descoberta de que poli-imidas aromáticas, preparadas por policondensação de dianidridos com metileno-diaminas comportando substituintes em todas as posições orto em relação às funções amina formam membranas com uma excepcional permeabilidade a gases. A permeabilidade

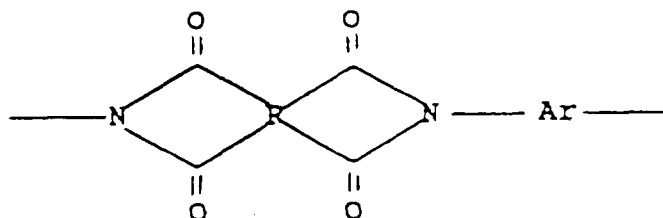
4.

a gases aumenta substancialmente se se utilizarem dianidros estruturalmente rígidos em combinação com as diaminas substituídas. Este aumento de produtividade destas membranas acredita-se ser devido ao elevado volume molecular livre na estrutura do polímero, como resultado da natureza rígida das cadeias de polímero impedidas de rodar.

Geralmente, conseguem-se velocidades de permeabilidade de gases extremamente elevadas através de membranas poliméricas densas apenas acima das suas temperaturas de transição vítrea (Tg). As borrachas de silicone e muitos polímeros de olefinas são exemplos típicos desses materiais. Os materiais com valores pequenos de Tg são geralmente apenas úteis como camada de separação de membranas compósitas, em que uma sub-estrutura porosa de uma membrana de suporte proporciona integridade estrutural. As membranas preparadas a partir desses materiais tendem a ter pequenas selectividades entre os gases a que são permeáveis.

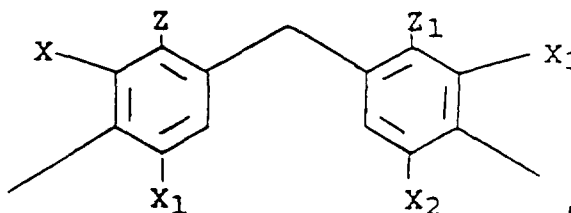
Materiais poliméricos com elevados valores de Tg têm geralmente uma maior selectividade entre gases do que os materiais poliméricos com baixos valores de Tg descritos antes. Isso proporciona uma separação mais eficiente de um gás a partir de uma mistura de dois ou mais gases. No entanto, a maior parte desses materiais poliméricos com elevados valores de Tg que se encontram na técnica anterior não possui permeabilidade a gases extremamente elevadas. Os exemplos descritos envolvem, na maior parte dos casos, polímeros não substituídos ou parcialmente substituídos, sujeitos a formar empacotamentos de cadeias próximas durante a fabricação e/ou durante o funcionamento subsequente.

A presente invenção permite evitar os inconvenientes mencionados antes e proporciona membranas densas com permeabilidade excepcionalmente elevada com boas selectividades entre gases, usando poli-imidas aromáticas com elevados valores de Tg, que contêm como unidade que se repete um grupo de fórmula geral

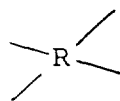


na qual

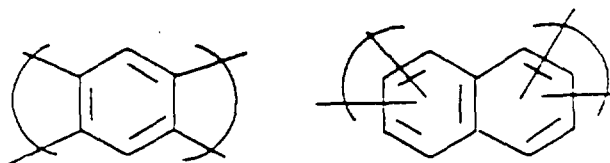
o símbolo -Ar representa um grupo de fórmula geral



o símbolo  
de fórmula

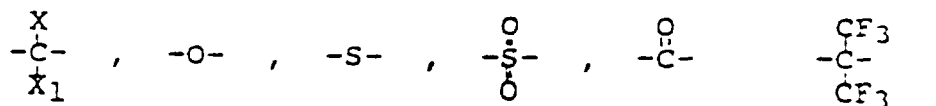


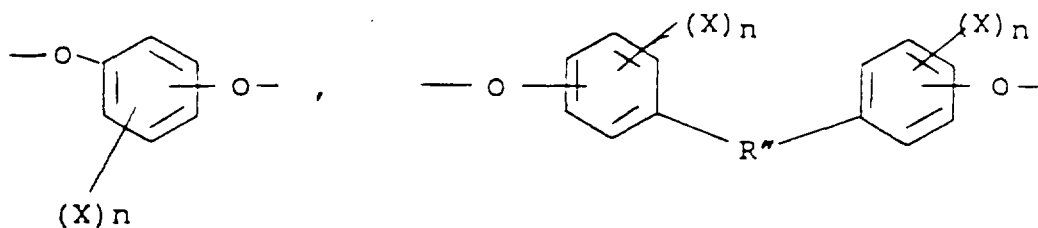
representa um grupo



ou as suas misturas;

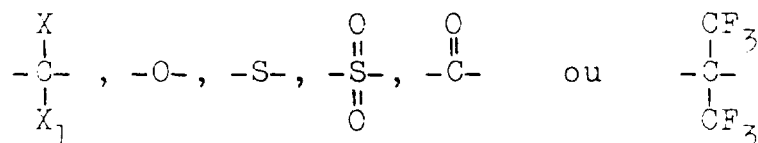
o símbolo -R'- representa um átomo ou um grupo de fórmula





grupos alquilenos de cadeia linear de fórmula  $(\text{CH}_2)_{1-3}$ , ou as suas misturas

em que o símbolo  $-\text{R}''-$  representa um átomo ou um grupo de fórmula



- os símbolos  $-\text{X}$ ,  $-\text{X}_1$ ,  $-\text{X}_2$  e  $-\text{X}_3$  representam, independentemente uns dos outros, grupos alquilo primários ou secundários com um até seis átomos de carbono, preferivelmente, metilo, etilo ou isopropilo;

os símbolos  $-\text{Z}$  e  $-\text{Z}_1$  representam, cada um, independentemente um do outro, um átomo de hidrogénio ou de halogéneo, tal como iodo, bromo ou cloro, preferivelmente, cloro, e

o símbolo  $n$  representa um número compreendido entre 0 e 4.

As substituições múltiplas na posição orto em relação às funções amina nas estruturas ilustradas antes restringem estericamente a rotação livre em volta da ligação de imida. Este facto faz com que o resíduo aromático da função diamina seja mantido fora do plano da função imida e do resíduo aro-

mático da função dianidrido. A conjugação dos electrões do anel dentro da cadeia de poli-imida aromática é, por consequência, muito intensamente reduzida. Além disso, os substituintes alquilo mencionados antes e os substituintes halogéneo opcionais bloqueiam estericamente as interacções electrónicas fortes entre diferentes cadeias de poli-imida dentro da membrana. Supõe-se que estas considerações estruturais permitem a existência de um maior volume molecular livre dentro das membranas de acordo com a presente invenção que originam as permeabilidades a gases excepcionalmente elevadas que elas possuem.

A incorporação da ponte de metileno na função amina serve como uma unidade flexível e permite a relaxação parcial desta rigidez na cadeia de poli-imida. A relaxação parcial acredita-se originar um menor volume molecular livre dentro da membrana e promover uma maior selectividade para a permeabilidade de certos gases de misturas gasosas de componentes múltiplos através da membrana. A relaxação pode ainda conseguir-se por meio da utilização de componentes de dianidrido menos rígidos mencionados antes.

Variando a quantidade de relaxação dos polímeros de acordo com a presente invenção, podem obter-se membranas com propriedades específicas para uma ampla gama de separações de gases com excepcionais produtividades de gases. São estas considerações estruturais únicas incorporadas no interior do resíduo de diamina que originam as excepcionais produtividades de gases que se encontram na prática.

As considerações estruturais únicas mencionadas antes incorporadas no interior do resíduo de diamina originam maio-

- 8 -  
C.

res taxas de permeabilidade a gases do que as se encontram na técnica anterior. Por exemplo, um dos melhores materiais exemplificados na patente de invenção norte-americana Número Re. 30 351 é considerado na presente memória descritiva como o Exemplo Comparativo. Este Exemplo Comparativo pode ser comparado directamente com o material referido na presente memória descritiva preparado com o mesmo componente de dianidrido, anidrido do ácido 4,4'-[2,2,2-trifluoro-1-(trifluorometil)-etilideno]-bis-(1,2-benzeno-dicarboxílico) (6FDA) (por exemplo, Exemplos 1 e 2). É importante comparar apenas os materiais preparados a partir do mesmo componente de dianidrido, visto que este componente também contribui para as considerações estruturais únicas. Tendo isto presente, os materiais de acordo com a presente invenção que se descrevem nos Exemplos 1 e 2 têm três a quatro vezes a taxa de permeabilidade ao oxigénio que a do Exemplo Comparativo que exemplifica a patente de invenção norte-americana Número Re. 30 351.

Tendo presentes as considerações mencionadas antes, os Exemplos 4 - 6, que incorporam anidrido do ácido 3,3',4,4'-bifenil-tetracarboxílico, podem comparar-se directamente com materiais exemplificados na patente de invenção norte-americana Número 4 378 400. Os materiais referidos na invenção descrita na presente memória descritiva têm taxas de permeabilidade ao oxigénio 19 a 93 vezes maiores do que as taxas de permeabilidade ao oxigénio referidas para os materiais exemplificados na patente de invenção norte-americana Número 4 378 400.

As poli-imidas a que se refere a presente invenção têm uma excelente estabilidade térmica. Elas são geralmente estáveis até 400° C no ar ou em atmosferas inertes. As temperatu-

ras de transição vítrea destas poli-imidas são geralmente superiores a 300° C. As características a elevada temperatura destas poli-imidas podem ajudar a evitar os problemas de compactação da membrana que se observam muitas vezes com os outros polímeros, a temperaturas mesmo moderadas.

### EXEMPLOS

#### Exemplo 1

A uma solução agitada de 4,4-metileno-bis-(2-etil-6-metil)-anilina (28,2 gramas; 0,10 mole) em N-metil-pirrolidona (250 ml), adicionou-se anidrido do ácido 4,4'-[2,2,2-trifluoro-1-(trifluorometil)-etilideno]-bis-(1,2-benzeno-dicarboxílico) (6FDA; 44,8 gramas; 0,101 mole; última porção lavada com 50 ml adicionais de N-metil-pirrolidona), sob atmosfera inerte, à temperatura ambiente. Agitou-se a solução ligeiramente amarela durante a noite à temperatura ambiente. Adicionou-se uma solução de anidrido acético (37,7 ml; 0,4 mole), trietilamina (55,6 ml; 0,4 mole) e N-metil-pirrolidona (300 ml), com agitação rápida, à temperatura ambiente. Depois de se agitar durante quatro horas à temperatura ambiente, precipitou-se o polímero da solução reaccional com água. Lavou-se o produto ligeiramente amarelo resultante com água e metanol. Secou-se o polímero ao ar durante a noite e, em seguida, secou-se em estufa de vácuo (51 centímetros, ou seja, 20 polegadas de mercúrio) a 120° C durante três horas e a 250° C durante cinco horas, para se obterem 61,6 gramas de produto.

A poli-imida resultante era solúvel em N-metil-pirrolidona.

dona, dimetil-acetamida, diclorometano e meta-cresol, mas insolúvel em acetona e tolueno.

Prepararam-se películas por vazamento de uma solução a 15% do polímero mencionado antes (com base em peso) em N-metil-pirrolidona sobre uma placa de vidro tratada com lubrificante seco TEFLON<sup>®</sup> Du Pont a 102° C com uma espessura em húmido igual a 15 milésimos de polegada (38 x 10<sup>-5</sup> m). (O lubrificante seco TEFLON<sup>®</sup> contém um telómero fluorocarbonado que diminui a adesão da membrana à placa de vidro). Secaram-se as películas sobre a placa de vidro a 102° C durante trinta minutos, arrefeceram-se até à temperatura ambiente e secaram-se sob vazio (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) à temperatura ambiente durante a noite. Separaram-se as películas da placa e secaram-se posteriormente numa estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) a 120° C durante quatro horas.

Ensaiou-se a película assim obtida (espessura de película = 1,6 milésimos de polegada = 4,1 x 10<sup>-5</sup> m) relativamente à sua permeabilidade em relação a uma mistura de gases de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (proporção molar 21/79), a 35 kg/cm<sup>2</sup> relativos (500 psig = 34,5 x 10<sup>+5</sup> Pa), a 25° C. Os resultados obtidos foram os seguintes:

Produtividade de O <sub>2</sub> :	1700 centiBarrer
Selectividade O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> :	4,5

1 centiBarrer é o número de centímetros cúbicos de gás que passam pela membrana à temperatura e pressão normais multiplicado pela espessura da membrana em centímetros multiplicado por 10<sup>-12</sup> dividido pela área de permeabilidade da membrana expressa em centímetros quadrados multiplicado pelo tempo em segundos e multiplicado pela diferença de pressão parcial

através da membrana em cm de Hg, isto é:

$$\text{centiBarrer} = 10^{-12} \frac{\text{cm}^3 \text{ (PTN)} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}}$$

### Exemplo Comparativo

Sob atmosfera de azoto, a uma solução agitada de 1,5-naftaleno-diamina (31,6 gramas) no seio de N,N'-dimetil-acetamida, adicionou-se, em várias porções, anidrido do ácido 4,4'-[2,2,2-trifluoro-1-(trifluorometil)-etilideno]-bis-1,2-benzeno-dicarboxílico (88,9 gramas). Aqueceu-se a solução reaccional até 67°C e agitou-se durante uma hora. Em seguida, adicionou-se uma mistura de anidrido acético (82 gramas) e de trietilamina (82 gramas), tão rapidamente quanto possível, à solução reaccional, sob agitação. Depois de se agitar durante mais duas horas à temperatura ambiente, precipitou-se o polímero existente na solução reaccional viscosa com metanol. Filtrou-se o produto sólido esbranquiçado resultante e secou-se numa estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) durante uma hora a 150°C e durante quatro horas a 220°C.

Prepararam-se películas de poli-imida assim obtida a partir de uma solução contendo 15% do polímero em peso em N-metil-pirrolidona, sobre uma placa de vidro tratada com lubrificante seco TEFLON® a 60°C com uma espessura em húmido igual a 15 milésimos de polegada (38 x 10<sup>-5</sup> m). Secaram-se as películas sobre a placa, arrefeceram-se até à temperatura ambiente, separaram-se da placa e secaram-se à temperatura ambi-

ente durante a noite em estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) e, em seguida, a 110° C durante três horas seguidas por secagem a 220° C durante quatro horas em estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio).

Ensaíram-se as películas assim obtidas (espessura de cada película = 0,5 milésimo de polegada =  $1,3 \times 10^{-5}$  m) relativamente às suas permeabilidades para a mistura de gases O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (proporção molar 21/79) a 21 kg/cm<sup>2</sup> relativos (300 psig =  $20,7 \times 10^5$  Pa), a 25° C. Os resultados obtidos foram os seguintes:

Produtividade de O <sub>2</sub> :	560 centiBarrer
Selectividade O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> :	4,8

Exemplo 2

A uma solução agitada de 4,4'-metileno-bis-(3-cloro-2,6-dietil-anilina) (189,7 gramas; 0,501 mole) em N-metil-pirrolidona (1 000 ml), adicionou-se anidrido do ácido 4,4'-[2,2,2-trifluoro-1-trifluorometil)-etilideno]-bis-(1,2-benzeno-dicarboxílico) (6FDA; 224,5 gramas; 0,505 mole; última porção lavada com 250 ml adicionais de N-metil-pirrolidona) à temperatura ambiente, com uma leve purga de azoto. Aqueceu-se lentamente a solução reaccional até à ebulição, enquanto se recolhem os destilados. Depois de se terem recolhido 325 ml de destilados, deixou-se que os destilados restantes escorressem para trás, para dentro da solução reaccional. Após aquecimento à ebulição a 203° C durante oito horas, deixou-se arrefecer a solução reaccional até à temperatura ambiente. Diluiu-se a solução com N-metil-pirrolidona adicional e precipitou-se o polímero em água. Lavou-se o polímero resultante com água e metanol.

4.

Secou-se ao ar o sólido esbranquiçado durante a noite e secou-se em estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) a 120° C durante três horas e a 250° C durante cinco horas, para se obterem 378,1 gramas de produto.

Esta poli-imida era solúvel numa proporção maior do que 20% de sólidos (com base no peso de polímero) em tolueno, acetona, diclorometano, N-metil-pirrolidona, dimetil-acetamida e meta-cresol.

Realizou-se um ensaio de Calorimetria de Varrimento Diferencial (DSC) com o polímero mencionado antes, usando um analisador térmico Du Pont Modelo 990-3 com célula de modelo HC81-5/NO0523, inclinação da linha de base = 5,0, em atmosfera de azoto, com uma velocidade de aumento da temperatura igual a 10° C/minuto. Não se observaram quaisquer transições correlacionáveis com a existência de uma Tg até 400° C por este método.

Com o polímero obtido antes realizou-se um ensaio de análise termogravimétrica (TGA) usando um analisador termogravimétrico Du Pont Modelo 99-2, com célula de modelo 951-5, em atmosfera de ar, com uma velocidade de aumento da temperatura igual 10° C/minuto. A 400° C observou-se uma perda de peso igual a 5% e a 490° C observou-se uma perda de peso igual a 40%.

Preparou-se uma película da poli-imida assim obtida despejando uma solução a 3% em peso do polímero em diclorometano (com base em peso) com a forma de um anel com 9,0 centímetros de diâmetro, assente numa placa de vidro até uma altura de solução igual a 0,16 centímetro, à temperatura ambiente. Deixou-se secar a película sobre a placa de vidro, à tempera-

4.

tura ambiente e, em seguida, retirou-se da placa, embebendo em água. Secou-se novamente a película na estufa sob vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) a 70° C, durante mais do que seis horas.

Ensaaiou-se a película assim obtida (espessura da película = 2,6 milésimos de polegada,  $6,6 \times 10^{-5}$  m) relativamente à sua permeabilidade a uma mistura de gases de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (proporção molar 21/79) a 35 kg/cm<sup>2</sup> relativos (500 psig =  $34,5 \times 10^5$  Pa), a 25° C. Os resultados obtidos foram os seguintes:

Produtividade de O <sub>2</sub> :	2 200 centiBarrer
Selectividade O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> :	4,1.

### Exemplo 3

Aqueceu-se lentamente até à ebulição uma solução agitada constituída por 4,4'-metileno-bis-(3-cloro-2,6-dimetil-anilina) (113,81 gramas; 0,30 ml) e anidrido do ácido 1,2,4,5-benzeno-tetracarboxílico (66,10 gramas; 0,303 mole) em N-metil-pirrolidona (650 ml) com uma ligeira purga de azoto, enquanto se recolhiam os destilados. Depois de se terem recolhido 110 ml de destilados, deixou-se que os destilados restantes escorressem para trás para dentro da solução reaccional. Após aquecimento a 201° C durante oito horas, deixou-se arrefecer a solução reaccional viscosa até à temperatura ambiente. Diluiu-se a solução com uma quantidade adicional de N-metil-pirrolidona e precipitou-se o polímero em água. Lavou-se o sólido resultante duas vezes com água e duas vezes com metanol. Secou-se o sólido assim obtido ao ar durante a noite e secou-se em estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) a

- 15 -  
L.

120° C durante três horas e a 250° C durante cinco horas, para se obterem 157,5 gramas de produto.

Esta poli-imida era solúvel em tolueno, diclorometano, meta-cresol, dimetil-acetamida e N-metil-pirrolidona.

Com o polímero referido antes realizou-se um ensaio de calorimetria de varrimento diferencial (DSC), usando um analisador térmico Du Pont de modelo 990-3, com célula de modelo HC81-5/NO0523, inclinação da linha de base = 5,0, em atmosfera de azoto, com uma velocidade de aumento da temperatura igual a 10° C/minuto. Até 400° C, não se observaram quaisquer transições correlacionáveis com a presença de T<sub>g</sub> por este método.

Sobre o polímero referido antes realizou-se um ensaio de análise termogravimétrica (TGA), usando um analisador termogravimétrico Du Pont de modelo 99-2, com célula de modelo 951-5, em atmosfera de ar, com uma velocidade de aquecimento igual a 10° C/minuto. A 420° C observou-se uma perda de peso igual a 5% e a 455° C observou-se uma perda de peso igual a 40%.

Preparou-se uma película da poli-imida obtida antes despejando uma solução de polímero a 2% em diclorometano (com base em peso) com uma forma anelar de 9,0 centímetros de diâmetro, assente numa placa de vidro até uma altura da solução igual a 0,11 cm, à temperatura ambiente. Deixou-se secar a película sobre a placa de vidro à temperatura ambiente e, em seguida, separou-se da placa mediante embebimento em água. Secou-se depois a película na estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) a 70° C durante mais seis horas.

Ensaaiaram-se as películas assim obtidas (espessura da película = 1,2 milésimos de polegada,  $3 \times 10^{-5}$  m) relativamente

às permeabilidades para o gás misturado  $O_2/N_2$  (proporção em moles 21/79) a  $35 \text{ kg/cm}^2$  relativos ( $500 \text{ psig} = 34,5 \times 10^{+5} \text{ Pa}$ ), a  $25^\circ \text{ C}$ . Os resultados obtidos foram os seguintes:

Produtividade de  $O_2$  : 1 700 centiBarrer  
Selectividade  $O_2/N_2$  : 3,9.

Exemplo 4

A uma solução agitada de 4,4'-metileno-bis-(2-etil-6-metil-anilina) (28,2 gramas; 0,10 mole) em N-metil-pirrolidona (250 ml), adicionou-se dianidrido do ácido 3,3',4,4'-bifenil-tetracarboxílico (BPDA; 29,7 gramas; 0,101 mole; sendo a última porção lavada com 50 ml adicionais de N-metil-pirrolidona), sob atmosfera de gás inerte, à temperatura ambiente. Depois de se ter agitado a solução amarela-laranja durante a noite à temperatura ambiente, adicionou-se com agitação rápida uma solução de anidrido acético (37,7 ml; 0,4 mole), trietilamina (55,8 ml; 0,4 mole) e N-metil-pirrolidona (150 ml). Agitou-se a solução amarela resultante à temperatura ambiente durante quatro horas e, em seguida, precipitou-se o polímero em água. Lavou-se o polímero duas vezes com água e duas vezes com metanol. Após secagem ao ar durante a noite, secou-se na estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) a  $120^\circ \text{ C}$  durante três horas e a  $250^\circ \text{ C}$  durante cinco horas, para se obterem 55 gramas de produto.

Esta poli-imida era solúvel numa proporção maior do que 20% de sólidos (com base no peso de polímero) em N-metil-pirrolidona, assim como em diclorometano e meta-cresol.

Realizou-se um ensaio de calorimetria de varrimento

diferencial (DSC) com o polímero assim obtido, usando um analisador térmico Du Pont de modelo 990-3, com célula de modelo HC81-5/N00523, inclinação da linha de base = 5,0, sob atmosfera de azoto, com uma velocidade de aumento da temperatura igual a 10° C/minuto. Até 400° C não se observaram transições correlacionáveis com a existência de uma Tg por este método.

Com o polímero assim obtido, realizou-se um ensaio de análise Termogravimétrica (TGA), usando um analisador termogravimétrico Du Pont de modelo 99-2, com célula de modelo 951-5, sob atmosfera de ar, à velocidade de aquecimento de 10° C/minuto. Observou-se uma perda de peso de 5% a 410° C e uma perda de peso de 40% a 510° C.

Preparou-se uma película da poli-imida mencionada antes despejando uma solução contendo 3% de polímero em diclorometano (com base em peso) com a forma de anel com 9,0 centímetros de diâmetro, assente numa placa de vidro até uma altura da solução igual a 0,16 centímetro, à temperatura ambiente. Deixou-se secar a película sobre a placa de vidro à temperatura ambiente e depois retirou-se da placa por embebedimento em água. Secou-se em seguida a película na estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio), a 70° C durante mais do que seis horas.

Ensaíram-se as películas assim obtidas (espessura da película = 2,2 milésimos de polegada,  $5,6 \times 10^{-5}$  m) relativamente às permeabilidades a uma mistura de gases O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (proporção molar 21/79) a 35 kg/cm<sup>2</sup> relativos (500 psig =  $34,5 \times 10^5$  Pa), a 25° C. Os resultados obtidos foram os seguintes:

Produtividade de O <sub>2</sub> :	900 centiBarrer
Selectividade O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> :	4,5.

Exemplo 5

A uma solução agitada de 4,4'-metileno-bis-(2-metil-6-isopropil-anilina) (31,0 gramas; 0,10 mole) em N-metil-pirrolidona (250 ml), adicionou-se dianidrido do ácido 3,3',4,4'-bifenil-tetracarboxílico (BPDA; 29,7 gramas; 0,101 mole; última porção lavada com um volume adicional de 50 ml de N-metil-pirrolidona, sob atmosfera de gás inerte, à temperatura ambiente. Depois de se ter agitado a solução de cor laranja escura durante a noite à temperatura ambiente, adicionou-se uma solução de anidrido acético (37,7 ml; 0,4 mole) e trietilamina (55,8 ml; 0,4 mole) com agitação rápida. Agitou-se a solução de cor laranja clara resultante à temperatura ambiente durante quatro horas e, em seguida, precipitou-se o polímero em água. Recolheu-se o sólido esbranquiçado por filtração, lavou-se duas vezes com água e duas vezes com metanol. Secou-se o polímero ao ar durante a noite e depois secou-se em estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio), à temperatura ambiente durante a noite, a 120° C durante três horas e a 250° C durante cinco horas, para se obterem 53,2 gramas de produto.

Esta poli-imida era solúvel numa proporção maior do que 20% de sólidos (com base no peso do polímero) em N-metil-pirrolidona, sulfóxido de dimetilo e dimetil-acetamida, assim como em diclorometano e meta-cresol.

Com o polímero assim obtido, realizou-se um ensaio de calorimetria de varrimento diferencial (DSC), usando um analisador térmico Du Pont, de modelo 990-3 com célula de modelo HC81-5/N00523, inclinação da linha de base = 5,0, sob atmos-

fera de azoto, com uma velocidade de aumento da temperatura igual a  $10^{\circ}$  C/minuto. Não se observaram, até à temperatura de  $400^{\circ}$  C, quaisquer transições correlacionáveis com a existência de uma Tg por este método.

Com o polímero descrito, realizou-se um ensaio de análise termogravimétrica (TGA), usando um analisador termogravimétrico Du Pont de modelo 99-2 com uma célula de modelo 951-5, sob atmosfera de ar, com uma velocidade de aumento da temperatura igual a  $10^{\circ}$  C/minuto. Observou-se uma perda de peso igual a 5% a  $400^{\circ}$  C e uma perda de peso igual a 40% a  $515^{\circ}$  C.

Prepararam-se películas da poli-imida assim obtida por vazamento de uma solução de polímero a 15% (com base em peso) em N-metil-pirrolidona sobre uma chapa de vidro tratada com lubrificante seco TEFLON<sup>®</sup>, a  $100^{\circ}$  C, com uma espessura em húmido igual a 15 milésimos de polegada ( $38,4 \times 10^{-5}$  m). Secaram-se as películas sobre a chapa a  $100^{\circ}$  C durante vinte e cinco minutos, arrefeceram-se até à temperatura ambiente e secaram-se ainda em estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) à temperatura ambiente durante a noite. Separaram-se as películas da chapa e secaram-se em estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) a  $120^{\circ}$  C durante quatro horas.

Ensaaiaram-se as películas assim obtidas (espessura de cada película = 1,7 milésimos de polegada,  $4,3 \times 10^{-5}$  m) relativamente às permeabilidades para gás misto  $O_2/N_2$  (proporção molar 21/79) a 35 kg/cm<sup>2</sup> relativos (500 psig =  $34,5 \times 10^5$  Pa), a  $25^{\circ}$  C. Os resultados obtidos foram os seguintes:

Produtividade de $O_2$	:	900 centiBarrer
Selectividade $O_2/N_2$	:	4,7

Exemplo 6

A uma solução agitada de 4,4'-metileno-bis-(3-cloro-2,6-dietil-anilina) (189,5 gramas; 0,5 mole) no seio de N-metil-pirrolidona (1 000 ml); adicionou-se dianidrido do ácido 3,3',4,4'-bifenil-tetracarboxílico (BPDA; 148,6 gramas; 0,505 mole; com a última porção lavada com 100 ml adicionais de N-metil-pirrolidona), à temperatura ambiente, com ligeira purga de azoto. Aquaceu-se lentamente a solução reaccional até ao ponto de ebulição da N-metil-pirrolidona (204° C), enquanto se permitia que os produtos voláteis destilassem. Depois de se terem destilado 300 ml de uma solução de água/N-metil-pirrolidona durante três horas e meia, deixaram-se escorrer os destilados para trás, para dentro da solução reaccional. Após agitação da solução reaccional muito viscosa durante um tempo global de 6,7 horas a cerca de 204° C, deixou-se arrefecer a mistura reaccional, lentamente, até à temperatura ambiente. Diluiu-se a solução com N-metil-pirrolidona e precipitou-se o polímero com água. Lavou-se sucessivamente o sólido resultante com água e com metanol. Secou-se ao ar o polímero esbranquiçado durante a noite e secou-se na estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) a 120° C durante três horas e a 250° C durante cinco horas, para se obterem 326,8 gramas de produto.

Esta poli-imida era solúvel em N-metil-pirrolidona e em dimetil-acetamida, assim como em diclorometano e meta-cre-sol.

Realizou-se o ensaio de calorimetria de varrimento diferencial (DSC) com o polímero assim obtido, usando um anali-

4.

sador térmico Du pont modelo 990-3, com uma célula de modelo HC81-5/N00523, inclinação da linha de base = 5,0, sob atmosfera de azoto, com uma velocidade de aumento da temperatura igual a 10° C/minuto. Até 400° C não se observaram quaisquer transições correlacionáveis com a existência de Tg por este método.

Com o polímero obtido realizou-se uma análise termogravimétrica (TGA), usando um analisador termogravimétrico Du Pont modelo 99-2, com uma célula de modelo 951-5, sob atmosfera de ar, com uma velocidade de aumento da temperatura de 10° C/minuto. Observou-se uma perda de peso igual a 5% a 400° C e observou-se uma perda de peso igual a 40% a 490° C.

Preparou-se uma película da poli-imida assim obtida despejando uma solução contendo 3% do polímero em diclorometano (com base em peso) de maneira a obter-se um anel com 9,0 centímetros de diâmetro assente numa placa de vidro até uma altura da solução igual a 0,16 centímetros, à temperatura ambiente. Deixou-se secar a película sobre a placa de vidro à temperatura ambiente e, em seguida, retirou-se da placa por embebedimento com água. Secou-se a película na estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) a 70° C durante mais de seis horas.

Ensaaiaram-se as películas assim obtidas (espessura da película = 2,2 milésimos de polegada,  $5,6 \times 10^{-5}$  m) relativamente às permeabilidades para o gás misto O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (proporção molar 21/79) a 35 kg/cm<sup>2</sup> relativos (500 psig =  $34,5 \times 10^5$  Pa), a 25° C. Os resultados obtidos foram os seguintes:

Produtividade de O <sub>2</sub>	:	900 centiBarrer
Selectividade O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	:	4,5.

## Exemplo 7

A uma solução agitada de 4,4'-metileno-bis-(2,6-dietil-anilina) (31,0 gramas; 0,10 mole) no seio de N-metil-pirrolidona (300 ml), adicionou-se anidrido do ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico (32,55 gramas; 0,101 mole), sob atmosfera inerte à temperatura ambiente. Agitou-se a solução reacional ligeiramente laranja à temperatura ambiente durante sessenta e sete horas. Sob agitação rápida à temperatura ambiente, adicionou-se uma solução de trietilamina (55,75 ml; 0,4 mole) e anidrido acético (37,74 ml; 0,4 mole) em N-metil-pirrolidona (150 ml). Depois de se agitar durante quatro horas à temperatura ambiente, precipitou-se o polímero da solução reacional em água. Lavou-se o sólido resultante duas vezes com água e com metanol. Secou-se o polímero ao ar durante a noite e depois secou-se na estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) a 120° C durante três horas e a 250° C durante cinco horas, para se obterem 54,2 gramas de produto.

Prepararam-se películas da poli-imida assim obtida por vazamento de uma solução contendo 15% de polímero (com base em peso) em N-metil-pirrolidona sobre uma chapa de vidro tratada com lubrificante seco TEFLON<sup>R</sup> a 102° C com uma espessura da película em húmido igual a 15 milésimos de polegada  $38,4 \times 10^{-5}$  m). Secaram-se as películas sobre a chapa a 102° C durante trinta minutos, arrefeceram-se até à temperatura ambiente e secaram-se ulteriormente na estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) à temperatura ambiente durante a noite. Separaram-se as películas da chapa e secaram-se na estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) a 120° C durante

quatro horas.

As películas transparentes eram tenazes e flexíveis e podiam ser dobradas sem ruptura.

Ensaaiaram-se as películas assim obtidas (espessura da película = 1,7 milésimos de polegada,  $4,3 \times 10^{-5}$  m) relativamente às permeabilidades de gás de mistura  $O_2/N_2$  (proporção molar 21/79) a  $35 \text{ kg/cm}^2$  relativos ( $500 \text{ psig}$ ,  $34,5 \times 10^5 \text{ Pa}$ ), a  $25^\circ \text{ C}$ . Os resultados obtidos foram os seguintes.

Produtividade de  $O_2$  : 400 centiBarrer

Selectividade  $O_2/N_2$  : 4,2 centiBarrer

Exemplo 8

A uma solução agitada de 4,4'-metileno-bis-(2-etil-6-metil-anilina) (28,2 gramas; 0,10 mole) no seio de N-metil-pirrolidona (300 ml), adicionou-se anidrido do ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico (32,55 gramas; 0,101 mole) sob atmosfera inerte à temperatura ambiente. Agitou-se a solução reaccional doirada à temperatura ambiente durante dezasseis horas. Com agitação rápida à temperatura ambiente, adicionou-se uma solução de trietilamina (55,75 ml; 0,4 mole), anidrido acético (37,74 ml; 0,4 mole) e N-metil-pirrolidona (150 ml) com agitação rápida à temperatura ambiente. Depois de se agitar durante quatro horas à temperatura ambiente, precipitou-se o polímero existente na solução reaccional com água. Lavou-se o sólido resultante duas vezes com água e com metanol. Secou-se o polímero ao ar durante a noite e, em seguida, secou-se na estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) a  $120^\circ \text{ C}$  durante três horas e a  $250^\circ \text{ C}$  durante cinco

horas, para se obterem 52,1 gramas de produto.

Com o polímero assim obtido, realizou-se um ensaio de calorimetria de varrimento diferencial (DSC), usando um analisador térmico Du Pont modelo 990-3, com uma célula de modelo HC81-5/NO0523, inclinação da linha de base = 5,0, sob atmosfera de azoto com uma velocidade de aumento da temperatura igual a  $10^{\circ}$  C/minuto. Por este método, não se observaram quaisquer transições correlacionáveis com a existência de uma Tg até  $400^{\circ}$  C.

Com o polímero obtido, realizou-se um ensaio de análise termogravimétrica (TGA), usando um analisador termogravimétrico Du Pont modelo 99-2, com uma célula de modelo 951-5, sob atmosfera de ar com uma velocidade de aquecimento igual a  $10^{\circ}$  C/minuto. A  $400^{\circ}$  C observou-se uma perda de peso igual a 5% e a  $510^{\circ}$  C observou-se uma perda de peso igual a 40%.

Preparou-se uma película da poli-imida referida antes despejando uma solução a 2% do polímero em diclorometano (com base em peso) numa forma anelar com 9,0 centímetros de diâmetro, que se apoia numa placa de vidro até se obter uma altura de solução igual a 0,16 centímetros à temperatura ambiente. Deixou-se secar a película sobre a placa de vidro à temperatura ambiente e, em seguida, separou-se da placa embebendo em água. Secou-se a película na estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) a  $70^{\circ}$  C durante mais de seis horas.

Ensaíram-se as películas assim obtidas (espessura da película = 1,65 milésimos de polegada,  $4,19 \times 10^{-5}$  m) relativamente às permeabilidades a uma mistura de gases de  $O_2/N_2$  (proporção molar 21/79) a  $35 \text{ kg/cm}^2$  relativos (500 psig =

34,5 x 10<sup>+5</sup> Pa), a 25<sup>o</sup> C. Os resultados obtidos foram os seguintes:

Produtividade de O<sub>2</sub> : 700 centiBarrer

Selectividade O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> : 4,7.

### Exemplo 9

Aqueceu-se lentamente até à ebulição uma solução agitada de 4,4'-metileno-bis-(3-cloro-2,6-dietil-anilina) (139,45 gramas; 0,5 mole), anidrido do ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico (162,73 gramas; 0,505 mole) e N-metil-pirrolidona (1100 ml), sob purga ligeira de azoto, enquanto se recolhiam os destilados. Depois de se terem recolhido 220 ml de destilados, deixaram-se escorrer os destilados restantes para trás, para dentro da solução reaccional. Após aquecimento a 204<sup>o</sup> C durante seis horas, deixou-se arrefecer a solução reaccional viscosa até à temperatura ambiente. Diluiu-se a solução com uma quantidade adicional de N-metil-pirrolidona e precipitou-se o polímero com água. Lavou-se o sólido resultante com água e com metanol. Secou-se o sólido resultante ao ar durante a noite e secou-se depois na estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) a 120<sup>o</sup> C durante três horas e a 250<sup>o</sup> C durante cinco horas, para se obterem 332,6 gramas de produto.

Com o polímero assim obtido, realizou-se um ensaio de calorimetria de varrimento diferencial (DSC), usando um analisador térmico Du Pont modelo 990-3 com uma célula de modelo HC81-5/NO0523, inclinação da linha de base = 5,0, sob atmos-

4.

fera de azoto, com uma velocidade de aumento da temperatura de  $10^{\circ}$  C/minuto. Não se observaram quaisquer transições correlacionáveis com a existência de uma Tg até  $400^{\circ}$  C, usando este método.

Com o citado polímero, realizou-se um ensaio de análise termogravimétrica (TGA), usando um analisador termogravimétrico Du Pont modelo 99-2 com uma célula de modelo 951-5, sob atmosfera de ar, com uma velocidade de aumento da temperatura igual a  $10^{\circ}$  C/minuto. A  $425^{\circ}$  C observou-se uma perda de peso igual a 5% e a  $530^{\circ}$  C observou-se uma perda de peso igual a 40%.

Preparou-se uma película da poli-imida assim obtida despejando uma solução contendo 2% de polímero em diclorometano (com base em peso) numa forma anelar com 9,0 centímetros de diâmetro, assente sobre uma chapa de vidro até se obter uma altura da solução igual a 0,16 centímetros à temperatura ambiente. Deixou-se secar a película sobre a placa de vidro à temperatura ambiente e, em seguida, separou-se da placa por embebedimento com água. Secou-se depois a película na estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) a  $70^{\circ}$  C durante mais do que seis horas.

Ensaíram-se as películas assim obtidas (espessura da película = 1,6 milésimos de polegada,  $4 \times 10^{-5}$  m) relativamente às suas permeabilidades para a mistura gasosa de  $O_2/N_2$  (proporção molar 21/79) a  $35 \text{ kg/cm}^2$  relativos ( $500 \text{ psig} = 34,5 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) a  $25^{\circ}$  C. Obtiveram-se os seguintes resultados:

Produtividade de  $O_2$  : 500 centiBarrer  
Selectividade  $O_2/N_2$  : 4,7.

### Exemplo 10

Aqueceu-se lentamente até à ebulição uma solução submetida a agitação de 4,4'-metileno-bis-(2,6-di-isopropil-anilina) (183,3 gramas; 0,50 mole), anidrido do ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico (162,73 gramas; 0,505 mole) e N-metil-pirrolidona (1100 ml) com ligeira purga de azoto, enquanto se recolhiam os destilados. Uma vez recolhidos 200 ml de destilados, deixaram-se escorrer para trás os restantes destilados, para dentro da solução reaccional. Depois de se aquecer a 202° C durante nove horas, deixou-se arrefecer a solução reaccional viscosa até à temperatura ambiente. Diluiu-se a solução com uma quantidade adicional de N-metil-pirrolidona e precipitou-se o polímero com água. Lavou-se o sólido resultante com água e metanol. Secaram-se os sólidos ao ar durante a noite e depois secaram-se na estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) a 120° C durante três horas e a 250° C durante cinco horas, para se obterem 220,7 gramas de produto.

Com o polímero assim obtido, realizaram-se ensaios de calorimetria de varrimento diferencial (DSC), usando um analisador térmico Du Pont modelo 990-3 com uma célula de modelo HC81-5/N00523, inclinação da linha de base = 5,0, numa atmosfera de azoto com uma velocidade de aumento da temperatura igual a 10° C/minuto. Usando este método, não se observaram quaisquer transições correlacionáveis com a existência de uma Tg até 400° C

Com o polímero mencionado, realizou-se uma análise ter-

4.

mogravimétrica (TGA), usando um analisador termogravimétrico Du Pont modelo 99-2, com uma célula de modelo 951-5, sob atmosfera de ar, com uma velocidade de aumento da temperatura igual a  $10^{\circ}$  C/minuto. A  $405^{\circ}$  C observou-se uma perda de peso igual a 5% e a  $545^{\circ}$  C observou-se uma perda de peso igual a 40%.

Preparou-se uma película da poli-imida assim obtida despejando uma solução contendo 1% de polímero em diclorometano (com base em peso) numa forma anelar com 9,0 centímetros de diâmetro, apoiada numa chapa de vidro até se obter uma altura de solução igual a 0,16 cm à temperatura ambiente. Deixou-se secar a película sobre a placa de vidro à temperatura ambiente e, em seguida, separou-se da placa por embebição em água. Secou-se a película na estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) a  $70^{\circ}$  C durante mais do que seis horas.

Ensaaiaram-se as películas assim obtidas (espessura da película = 0,75 milésimos de polegada,  $1,9 \times 10^{-5}$  m) relativamente às suas permeabilidades para a mistura gasosa de  $O_2/N_2$  (proporção molar 21/79) a 35 kg/cm<sup>2</sup> relativos (500 psig =  $34,5 \times 10^5$  Pa) a  $25^{\circ}$  C. Obtiveram-se os seguintes resultados:

Produtividade de  $O_2$  : 1500 centiBarrer

Selectividade  $O_2/N_2$  : 4,6.

#### Exemplo 11

Aqueceu-se lentamente até à ebulição, sob ligeira purga de azoto, uma solução agitada de 4,4'-metileno-bis-(2-metil-6-isopropil-anilina) (155,24 gramas; 0,5 mole) e anidrido do ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico (162,73 gramas;

0,505 mole) no seio de N-metil-pirrolidona (1100 ml), recolhendo os destilados formados. Uma vez recolhidos 182 ml de destilados, deixaram-se escorrer para trás, para dentro da solução reaccional, os restantes destilados. Depois de se aquecer a 203° C durante seis horas, deixou-se arrefecer a solução reaccional viscosa até à temperatura ambiente. Diluiu-se a solução com um volume adicional de N-metil-pirrolidona e precipitou-se o polímero com água. Lavou-se o sólido resultante duas vezes com água e duas vezes com metanol. Secou-se o sólido ao ar durante a noite e depois na estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) a 120° C durante três horas e a 250° C durante cinco horas.

Prepararam-se películas da poli-imida assim obtida por vazamento de uma solução a 15% de polímero (com base em peso) em N,N'-dimetil-acetamida sobre uma chapa de vidro a 70° C com uma altura de película húmida igual a 10 milésimos de polegada (0,254 milímetros). Secaram-se as películas sobre a chapa a 70° C durante duas horas e depois separaram-se da chapa e secaram-se na estufa de vácuo (51 centímetros = 20 polegadas de mercúrio) a 150° C durante a noite.

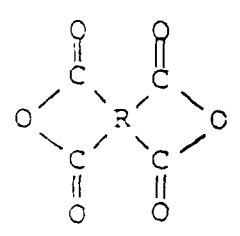
Ensaaiaram-se as películas assim obtidas (espessura da película = 0,7 milésimos de polegada,  $1,8 \times 10^{-5}$  m) relativamente às suas permeabilidades à mistura de gases de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (proporção molar 21/79), a 35 kg/cm<sup>2</sup> relativos (500 psig =  $34,5 \times 10^5$  Pa), a 25° C. Obtiveram-se os seguintes resultados:

Produtividade de O<sub>2</sub> : 1000 centiBarrer

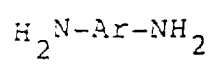
Selectividade O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> : 5,1.

Reivindicações

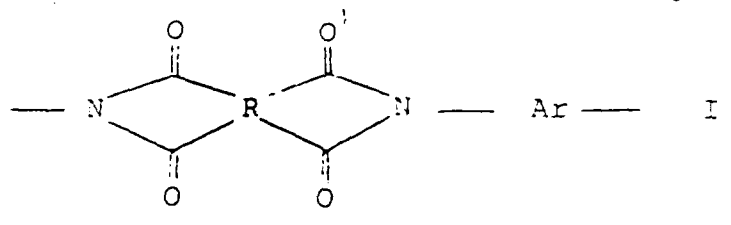
1.- Processo para a preparação de membranas de separação de gás, caracterizado pelo facto de se fazer reagir um di-anidrido de fórmula geral



com uma diamina de fórmula geral



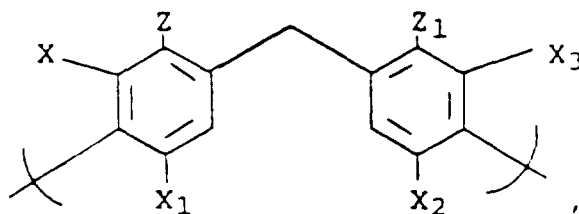
para se obter uma poli-imida aromática de fórmula geral



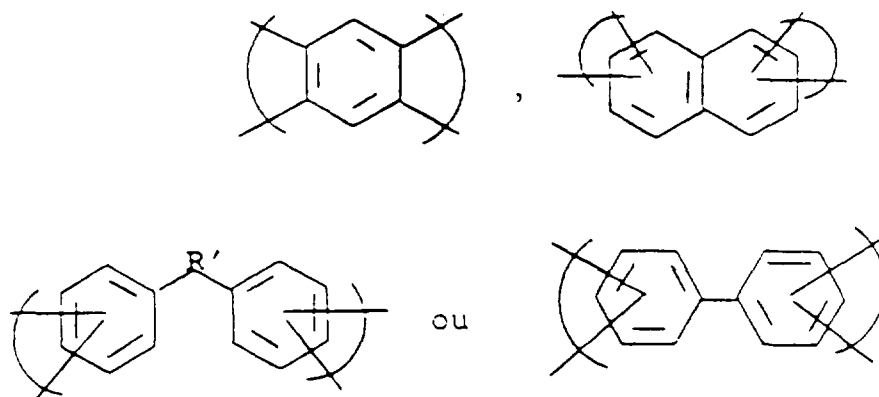
4.

em que

o símbolo -Ar- representa um radical de fórmula geral

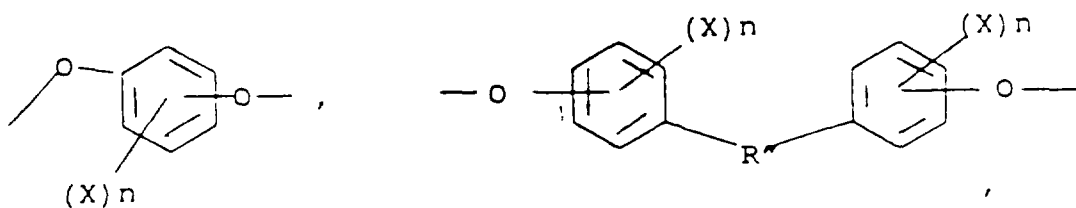
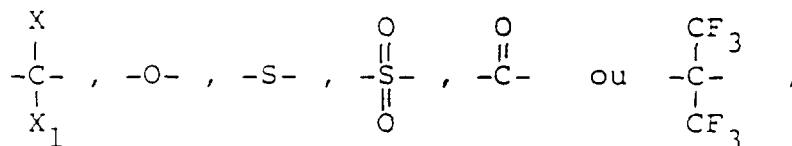


o símbolo  $\text{R}$  representa um grupo de fórmula



ou suas misturas,

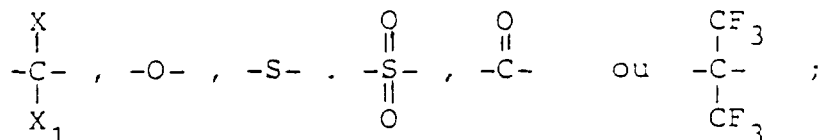
o símbolo -R'- representa um átomo ou um grupo escolhido entre:



grupos alquilenos de cadeia linear de fórmula  $(\text{CH}_2)_{1-3}$  ou suas misturas,

em que

o símbolo -R''- representa um radical ou um átomo escolhido entre:

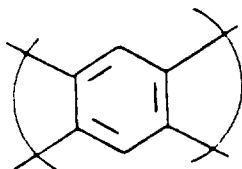


os símbolos -X, -X<sub>1</sub>, -X<sub>2</sub> e -X<sub>3</sub> representam, cada um, independentemente uns dos outros, um grupo alquilo primário ou secundário com 1 a 6 átomos de carbono, preferivelmente metilo, etilo ou isopropilo; os símbolos -Z e -Z<sub>1</sub> representam, cada um, independentemente um do outro, um átomo de hidrogénio ou de halogéneo, como iodo, bromo ou cloro, preferivelmente cloro, e o símbolo n representa um número de 0 a 4,

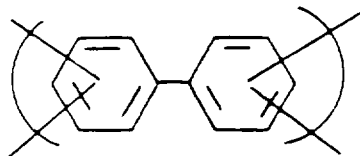
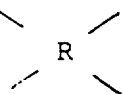
e de se formar uma solução da película resultante que se processa finalmente para se obter uma membrana de separação de gás.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os símbolos -Z e -Z<sub>1</sub> representarem, cada um, um átomo de hidrogénio ou de cloro.

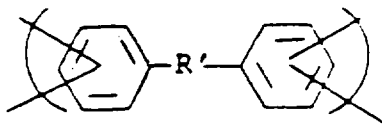
3.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o símbolo  $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} R \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$  representar um grupo de fórmula geral



4.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o símbolo  $\diagdown$  R  $\diagup$  representar um grupo de fórmula



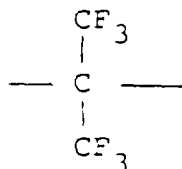
5.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o símbolo  $\diagdown$  R  $\diagup$  representar um grupo de fórmula geral



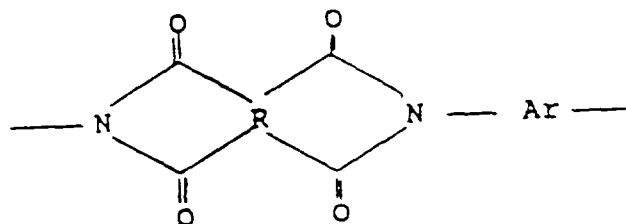
6.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de o símbolo -R'- representar um grupo de fórmula



7.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de o símbolo -R'- representar um grupo de fórmula

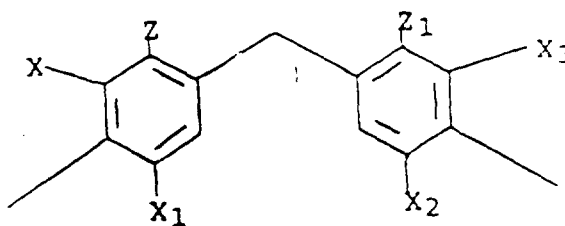


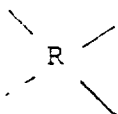
8.- Processo para separar dois ou mais gases, caracterizado pelo facto de compreender a operação que consiste em fazer contactar dois ou mais gases com um lado de uma membrana permeavelmente selectiva que é formada por uma poli-imida aromática de fórmula geral

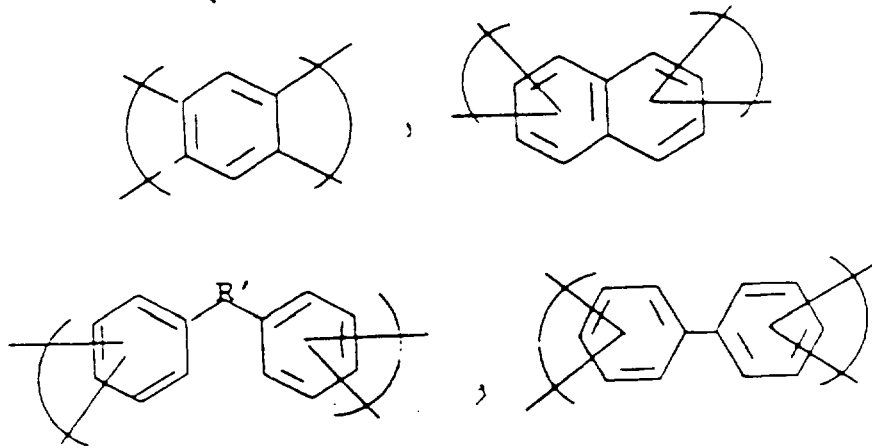


na qual

o símbolo -Ar- representa um grupo de fórmula geral

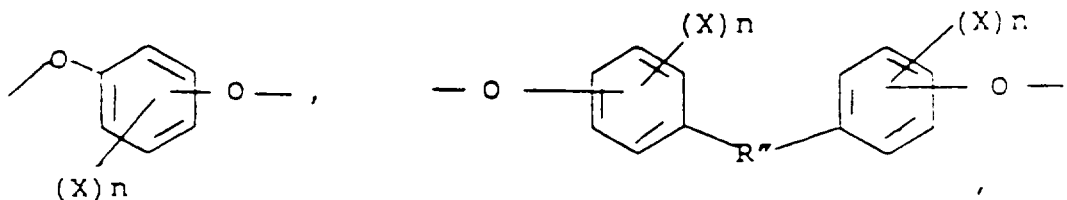
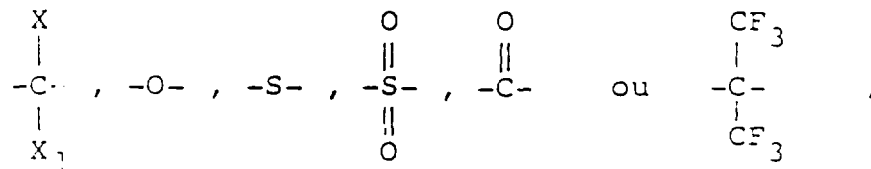


o símbolo  representa um grupo de fórmula

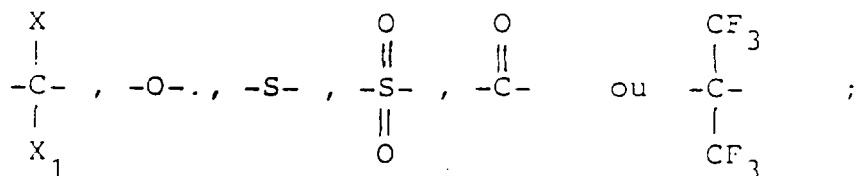


ou suas misturas,

o símbolo -R'- representa um átomo ou grupo escolhido entre:

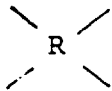


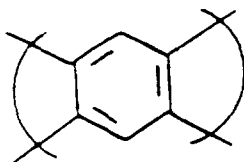
grupos alquilenos de cadeia linear de fórmula  $(CH_2)_{1-3}$ , ou suas misturas, em que o símbolo -R''- representa um grupo ou átomo escolhido entre:

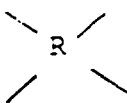


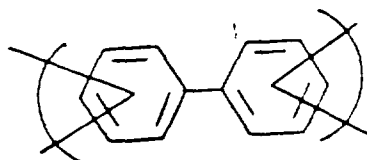
os símbolos  $-X$ ,  $-X_1$ ,  $-X_2$  e  $-X_3$  representam, cada um, independentemente uns dos outros, um grupo alquilo primário ou secundário com 1 a 6 átomos de carbono, preferivelmente metilo, etilo ou isopropilo; e os símbolos  $-Z$  e  $-Z_1$  representam, cada um, independentemente uns dos outros, um átomo de hidrogénio ou de halogéneo tais como iodo, bromo ou cloro, preferivelmente cloro, e o símbolo  $n$  representa um número de 0 a 4.

9.- Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de os símbolos  $-Z$  e  $-Z_1$  representarem átomos de hidrogénio ou de cloro.

10.- Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de o símbolo  representar um grupo de fórmula



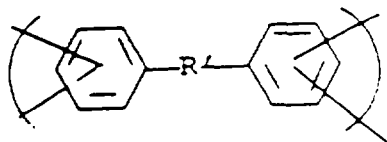
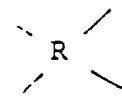
11.- Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de o símbolo  representar um grupo de fórmula



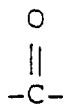
12.- Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado

4.

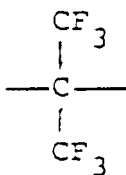
pelo facto de o símbolo  $\text{R}$  representar um grupo de fórmula



13.- Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo facto de o símbolo -R'- representar um grupo de fórmula



14.- Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo facto de o símbolo -R'- representar um grupo de fórmula

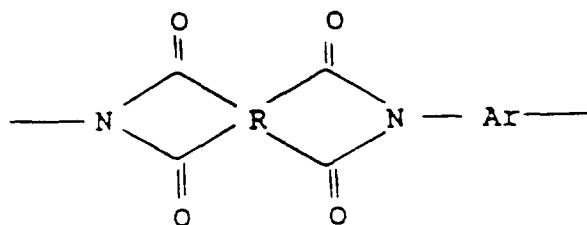


Lisboa, 18 de Maio de 1988  
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

RESUMO

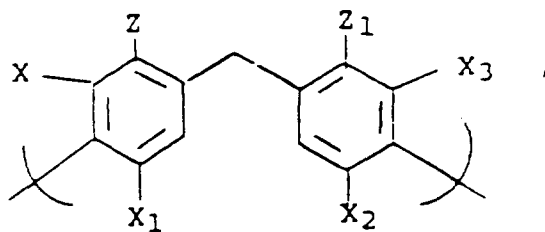
"Processo para a preparação de membranas de poli-imida para a separação de gás"

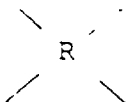
Descreve-se um processo para a preparação de membranas de separação de gases à base de poli-imidas aromáticas de fórmula geral

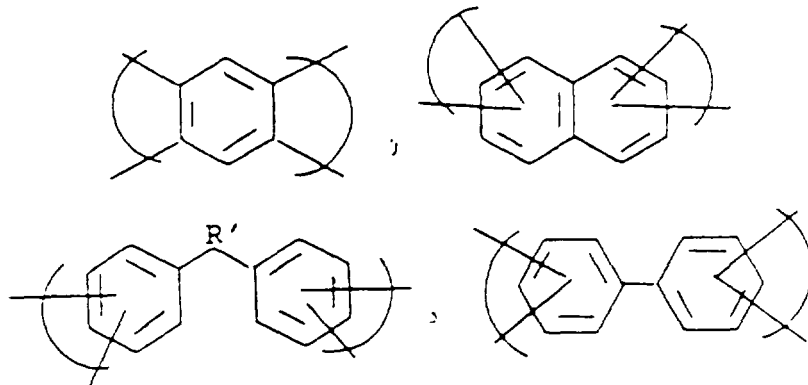


na qual

o símbolo -Ar- representa um grupo de fórmula geral

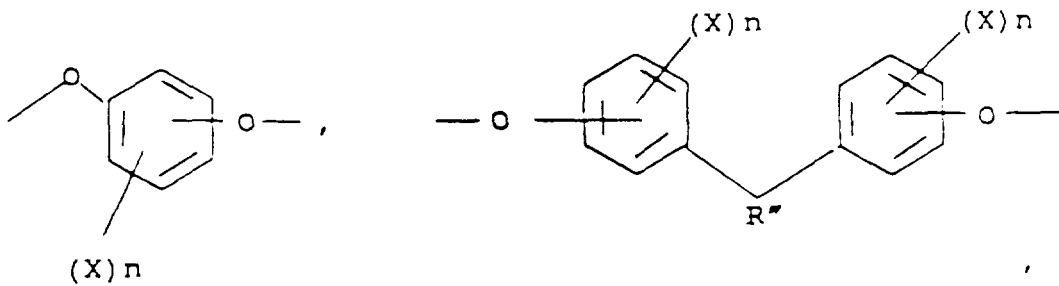
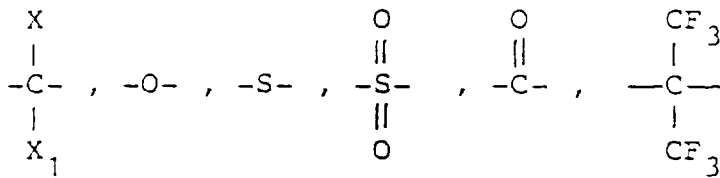


o símbolo  representa um grupo de fórmula

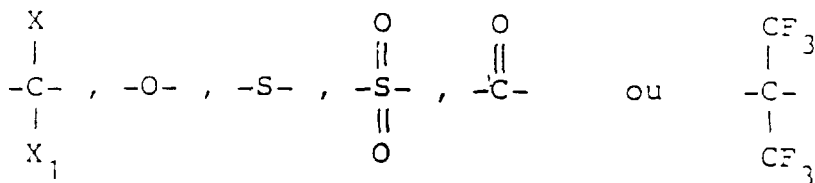


ou suas misturas,

o símbolo -R'- representa um átomo ou grupo de fórmula



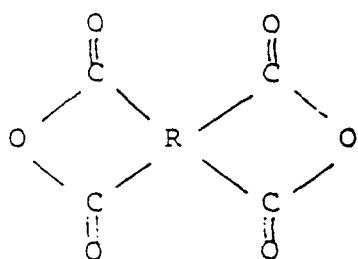
grupos alquilenos de cadeia linear de fórmula  $(CH_2)_{1-3}$  ou suas misturas, em que o símbolo -R''- representa um átomo ou grupo de fórmula



os símbolos -X, -X<sub>1</sub>, -X<sub>2</sub> e -X<sub>3</sub> representam, independentemente uns

dos outros, grupos alquilo primários ou secundários com 1 a 6 átomos de carbono, preferivelmente metilo, etilo ou isopropilo, os símbolos -Z e -Z<sub>1</sub> representam, independentemente um do outro, átomos de hidrogénio ou de halogéneo tais como iodo, bromo ou cloro, preferivelmente cloro, e o símbolo n representa um dos números 0 - 4,

que consiste em fazer reagir um di-anidrido de fórmula geral



na qual o símbolo R tem o significado definido antes, com uma diamina de fórmula geral H<sub>2</sub>N-Ar-NH<sub>2</sub> e de se formar uma solução da película resultante que se processa para se obter a membrana da separação de gás.

Lisboa, 18 de Maio de 1988  
 O Agente Oficial da Propriedade Industrial