



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00736**

(22) Data de depozit: **19.09.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.07.2013** BOPI nr. **7/2013**

(41) Data publicării cererii:
30.03.2010 BOPI nr. **3/2010**

(73) Titular:
• **ACADEMIA ROMÂNĂ - INSTITUTUL DE
CHIMIE MACROMOLECULARĂ "PETRU
PONI", ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ
NR. 41 A, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **PETREUȘ OANA, STR.PĂCURARI NR.58,
IAȘI, IS, RO;**
• **AVRAM ECATERINA, STR.CIRIC NR.34,
BL.X 3, ET.9, AP.59, IAȘI, IS, RO;**
• **SERBEZEANU DIANA, BD.REPUBLICII
NR.264, BL.K 4, SC.B, ET.4, AP.54,
BÂRLAD, VS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 2005118604 A1

(54) **POLIMERI CU FOSFOR ȘI PROCEDEU DE PREPARARE A
ACESTORA**



RO 125303 B1

1 Invenția se referă la obținerea unor polimeri aromatici, care conțin structuri
2 voluminoase cu fosfor în catena laterală, cu proprietăți superioare, privind stabilitatea
3 chimică, termică, rezistența mecanică, stabilitatea la flacără și cu potențiale aplicații în
4 domeniul preparării unor membrane cu porozitate controlată sau de schimbători de ioni.

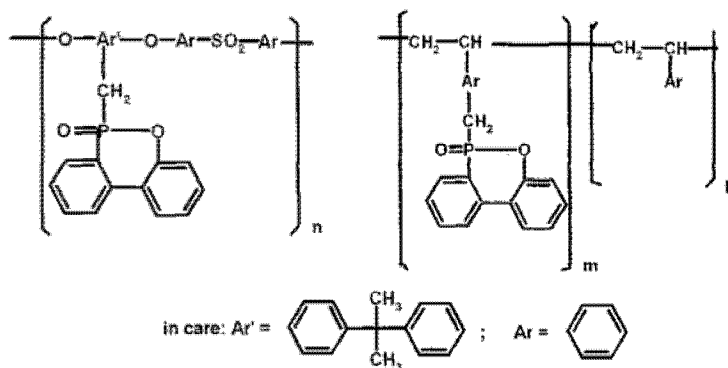
5 Sunt cunoscute procedee de preparare a unor polimeri aromatici cu fosfor, utilizați,
6 în special, în domeniul obținerii de membrane sau a schimbătorilor de ioni. Astfel, au fost
7 preparate polietersulfone cu fosfor, prin înlocuirea componentei de bisfenol A cu un bisfenol
8 care conține fosforul în catena laterală, descrise de Perez și col., *Polymer* 48(3), 778-790,
9 din 2007, sau cu dioli cu fosfor în catena principală și laterală, descriși de Hoffman T. și col.,
10 *Macromol. Chem. Phys.* 206, 423-431, din 2005. De asemenea, polistirenul și copolimerii
11 săi au fost fosforilați cu fosfosulfuri, descriși de Marques G., Bouderdelande J. L., *Reactive
& Functional Polymers*, 41, 77-89, din 1999, fosfați de alchil, descriși de Popa A. și col.,
12 *Polymer Bulletin* 60, 149-158, din 2008, sau săruri ale acestora, descrise în brevetul
13 **US 3993635**, în scopul obținerii de materiale cu adsorbție selectivă sau catalizatori pe
14 matrice de silice.

15 Un dezavantaj al procedeelor menționate mai sus este că modificările chimice ale
16 polimerilor de plecare s-au făcut prin intermediul unor sinteze dificile sau prin reacții
17 complexe cu multe etape.

18 Un alt dezavantaj este că se folosesc reactanți corozivi și toxici, care pot conduce la
19 procese de scindare a lanțului macromolecular, iar randamentele în produsul de reacție sunt
20 mici.

21 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este stabilirea reactanților și a condițiilor
22 de reacție, în vederea obținerii unor compuși macromoleculari care să conțină nuclee
23 aromatice, grupe sulfonice și grupe voluminoase cu fosfor în catena laterală. Noii compuși
24 conform invenției largesc gama polimerilor și a copolimerilor cu fosfor, prin aceea că sunt
25 derivați ai omologilor clorometilați, modificați cu reactanți cu fosfor. Acești compuși se obțin
26 prin tratarea unor polimeri cu schelet aromatic, cu sau fără grupe sulfonice în lanț, la care
27 parte din nucleele aromatice conțin grupe clorometilenice, cu un compus aromatic ce conține
28 gruparea reactivă P-H.

29 Polimerii cu fosfor, conform invenției, au o structură chimică cu conținut de cicluri
30 aromatice de tipul polisulfonă și polistiren, care conțin, în catena laterală, grupe voluminoase
31 cu fosfor, de preferință, cu 9,10-dihidro-oxa-10-fosfofenantren-10 oxid, cu un grad de
32 substituție de 0,62...0,74, respectiv, de 0,21...0,23 mol/gram, și au o structură generală I sau
33 II:



Structura I

Structura II

$n = 31, m = 22...84, p = 93...512.$

RO 125303 B1

Procedeul de preparare a unor polimeri cu fosfor, conform invenției, constă în aceea că se tratează polisulfone și polistireni, care conțin grupe clorometilenice, cu un grad de clorometilare de 0,90 și, respectiv, de 0,47, cu un compus aromatic cu grupare reactivă P-H, de preferință, cu 9,10-dihidro-oxa-10-fosfofenantren-10 oxid, într-un raport molar polisulfone/compus aromatic de 1/26, și polistireni/compus aromatic de 1/13, în topitură, în lipsa solvenților și în atmosferă de gaz inert, la o temperatură de 150...170°C, un timp de 2...7 h, urmată de eliminarea excesului de reactant printr-un procedeu de solvire-reprecipitare, filtrare, urmate de uscare la vid la o temperatură de 100...120°C.

Aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje:

- polimerii aromatici, cu grupe voluminoase care conțin fosfor în catena laterală, prezintă stabilitate termică și rezistență mecanică ridicate;

- polimerii preparați nu sunt inflamabili, pot forma cu ușurință filme transparente și elastice cu porozitate controlată;

- procedeul nu utilizează solvenți, iar produsul secundar poate fi recuperat.

Sinteza unor polimeri cu cicluri aromatice de tipul polisulfonă și polistiren, care conțin în catena laterală grupe voluminoase cu fosfor, având un grad de substituție cuprins între 0,62 și 0,74, respectiv, 0,21...0,23 mol/gram, are loc printr-un procedeu de topire a 0,34 moli de 9,10-dihidro-oxa-10-fosfofenantren-10 oxid și 0,013 moli polisulfonă clorometilată, respectiv, 0,03 moli polistiren clorometilat, aflați în mediu inert, prin agitare timp de 2...7 h, la o temperatură de 150...170°C, produsul solid, obținut, se răcește, se suspendă în toluen și se refluxează o oră, îndepărtând apoi solventul la cald, iar pulberea rezultată se filtrează și se usucă la vid, la 100...120°C, până se ajunge la o greutate constantă.

Se dau, în continuare, patru exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Într-un balon din sticlă cu trei gâturi, prevăzut cu adaptor pentru instalație de vid, ștuț de introducere a gazului inert și gură de alimentare, situat într-o baie de ulei cu sistem de termostatare și aflat pe un agitator magnetic, se introduc 0,34 moli de 9,10-dihidro-oxa-10-fosfofenantren-10 oxid. Temperatura se stabilește la 120°C și cu ajutorul vidului se elimină eventualele urme de apă, apoi se introduc în balon, prin gura de alimentare, 0,013 moli polisulfonă clorometilată, cu un conținut de 0,56 grupe clorometilenice și se conectează admisia de gaz inert, temperatura ridicându-se treptat până la 170°C. Amestecul topit se agită la această temperatură, timp de 6 h. După răcire, produsul solid se dizolvă în cloroform și se precipită în metanol. Precipitatul rezultat se filtrează și se usucă în aer, apoi sub vid la 120°C. Produsul se prezintă sub forma unei pulberi albe, infuzibile, neinflamabile, cu începere de descompunere la o temperatură de 431...437°C, cu un conținut în fosfor de 2,87% și un grad de substituție cu grupe fosfofenantrenice egal cu 0,62. Viscositatea inerentă a soluției în N-metilpirolidonă la o concentrație de 0,5 g/dl, măsurată la 25°C, este de 0,474.

Exemplul 2. Se procedează conform exemplului anterior, cu excepția faptului că se utilizează o polisulfonă clorometilată cu un grad de clorometilare 0,90. Produsul obținut este similar celui obținut anterior, descompunerea începând la o temperatură de 431°C, cu un conținut în fosfor de 3,42% și un grad de substituție cu grupe fosfofenantrenice de 0,74. Viscositatea inerentă a soluției în N-metilpirolidonă la o concentrație de 0,5 g/dl, măsurată la 25°C, este de 0,44.

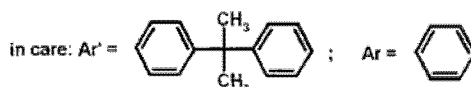
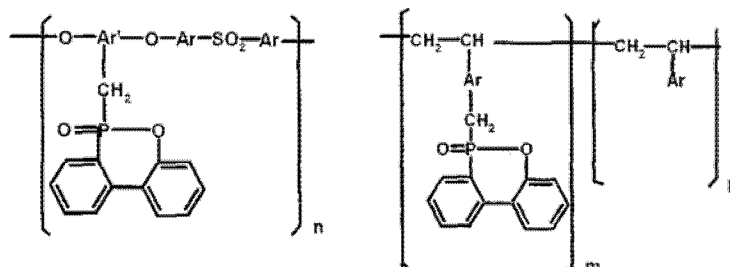
Exemplul 3. În instalația de la exemplul 1, se introduc 0,39 moli de 9,10-dihidro-oxa-10-fosfofenantren-10 oxid. Temperatura se stabilește la 120°C și se elimină eventualele urme de apă, cu ajutorul vidului. Se introduc în balon, prin gura de alimentare, 0,03 moli polistiren clorometilat cu masa moleculară medie numerică $M_n = 17.000$ și un conținut de clor egal cu 13%. Se conectează admisia de gaz inert și temperatura se ridică treptat până la 170°C.

RO 125303 B1

1 Amestecul topit se agită la această temperatură, timp de 6 h. După răcire, produsul solid se
suspendă în toluen și se refluxează o oră, evacuând apoi solventul la cald. Pulberea gălbuie
3 se usucă în aer, apoi se dizolvă în dimetilacetamidă și se precipită în metanol. Precipitatul
rezultat, de culoare albă, se filtrează și se usucă în aer, apoi sub vid, la 120°C. Produsul
5 obținut începe să se descompună la o temperatură de 355°C, are un conținut în fosfor de
6,7% și un grad de substituție cu grupe fosfofenantrenice de 0,22. Viscositatea inerentă a
7 soluției în N-metilpirolidonă la o concentrație de 0,5 g/dl, măsurată la 25°C, este de 0,19.

Exemplul 4. Se procedează conform exemplului anterior, dar se utilizează un
9 polistiren clorometilat cu un conținut în clor de 12,99% și o masă moleculară numerică medie
 $M_n=82.000$. După răcire, produsul solid se dizolvă în dimetilacetamidă și se precipită în
11 metanol. Pulberea albă, rezultată, se filtrează și se usucă în aer, apoi sub vid la 120°C.
Produsul obținut începe să se descompună 323°C, are un conținut în fosfor de 6,8% și un
13 grad de substituție cu grupe fosfofenantrenice de 0,219. Viscositatea inerentă a soluției în N-
metilpirolidonă la o concentrație de 0,5 g/dl, măsurată la 25°C, este de 0,34.

1. Polimeri cu fosfor, **caracterizați prin aceea că** au o structură chimică cu conținut de cicluri aromatice de tipul polisulfonă și polistiren, care conțin, în catena laterală, grupe voluminoase cu fosfor, de preferință, cu 9,10-dihidro-oxa-10-fosfofenantren-10 oxid, cu un grad de substituție de 0,62...0,74, respectiv, de 0,21...0,23 mol/g, și au o structură generală I sau II:



Structura I

Structura II

n = 31, m = 22-84, p = 93 -512

2. Procedeu de preparare a unor polimeri cu fosfor, **caracterizat prin aceea că** se tratează polisulfone și polistireni care conțin grupe clorometilenice cu un grad de clorometilare de 0,90 și, respectiv, de 0,47, cu un compus aromatic cu grupare reactivă P-H, de preferință, cu 9,10-dihidro-oxa-10-fosfofenantren-10 oxid, într-un raport molar polisulfone/ compus aromatic de 1/26 și polistireni/compus aromatic de 1/13, în topitură, în lipsa solvenților și în atmosferă de gaz inert, la o temperatură de 150...170°C, timp de 2...7 h, urmată de eliminarea excesului de reactant printr-un procedeu de solvire-reprecipitare, urmat de uscare în vid, la o temperatură de 100...120°C.

