



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2010 00810**

(22) Data de depozit: **09.09.2010**

(41) Data publicării cererii:
30.04.2012 BOPI nr. **4/2012**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ
NR.41 A, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **HAMCIUC CORNELIU,
GRIGORE URECHE NR.1, BLOC VALTER
MĂRĂCINEANU, ET.2, AP.3, IAȘI, IS, RO;**

• **CARJA IONELA DANIELA,
STR. CALEA NAȚIONALĂ NR.73, BL. G8,
SC.A, ET.4, AP.18, BOTOȘANI, BT, RO;**
• **VLAD- BUBULAC TĂCHIȚĂ,
COMUNA SCÂNTEIA, IAȘI, IS, RO;**
• **HAMCIUC ELENA,
STR.GRIGORE URECHE NR.1,
BL.VALTER MĂRĂCINEANU, ET.2, AP.3,
IAȘI, IS, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNEI DIAMINE AROMATICE
CONȚINÂND GRUPĂ FTALONITRIL, ȘI RETICULAREA
TERMICĂ A ACESTEIA**

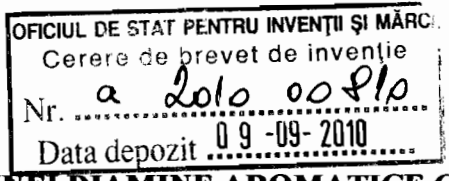
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor polimeri reticulați. Procedeu conform invenției constă din sintetizarea într-o primă etapă a unei diamine aromatice, conținând gruparea ftalonitril, prin reacția de substituție nucleofilă a 4, 4'-diamino- 4"-hidroxi-t rifenil-metanului și 4-nitroftalonitrilului, în prezență de carbonat de potasiu la un raport molar de 1:1:3, în N, N-dimetilacetamidă, cu încălzire la 60°C, sub agitare timp de 30 h, după care diamina izolată prin prelucrarea

amestecului de reacție este supusă, într-o a doua etapă, reticulării termice prin încălzire la temperaturi în intervalul 200...300°C, de la 30 min la 10 h, din care rezultă polimeri reticulați, cu stabilitate termică ridicată, insolubili în solvenți organici, adecvați utilizării pentru obținerea unor compozite polimerice și a unor adezivi.

Revendicări: 3





**PROCEDEU DE OBTINERE A UNEI DIAMINE AROMATICE CONȚINÂND
GRUPA FTALONITRIL ȘI RETICULAREA TERMICĂ A ACESTEIA**

Invenția de față se referă la un procedeu de sinteză a unei noi diamine aromatice conținând grupa ftalonitril, 4,4'-diamino-4''-(3,4-dicianofenoxi)-trifenilmetan, 1. De asemenea, se prezintă o metodă îmbunătățită de reticulare termică a acestei diamine, care conduce la obținerea unor polimeri reticulați cu proprietăți excepționale de stabilitate termică, chimică, rezistență la foc, și cu potențiale aplicații pentru obținerea de compozite sau adezivi.

Polimeri reticulați pe bază de monomeri care conțin grupe ftalonitril pot fi preparați prin polimerizarea compușilor respectivi la temperaturi de peste 220°C, când are loc o reacție de reticulare între grupele nitril printr-un mecanism de adiție. Acest procedeu de sinteză prezintă avantaje deosebite deoarece reacția de reticulare termică se desfășoară fără eliminare de produși secundari rezultând materiale de calitate, fără defecte sau goluri. În timpul acestei reacții se formează o rețea polimerică tridimensională care conține structuri heterociclice reticulate, rezistente termic, de tip triazinic, ftalcianinic sau izoindolic [1]. Un dezavantaj al acestui procedeu constă în faptul că reacția de reticulare se desfășoară lent și necesită temperaturi ridicate. Această reacție poate fi accelerată prin folosirea unor agenți de reticulare cum ar fi compuși cu grupe aminice, săruri metalice, acizi organici tari, etc [2]. Utilizarea monomerilor care conțin în afară de grupe ftalonitril și unități aminice sau hidroxilice s-a dovedit a fi foarte utilă la prepararea polimerilor de acest tip deoarece nu mai necesită folosirea unor agenți de reticulare [3-5].

Monomerii care conțin grupe ftalonitril utilizați la prepararea de polimeri reticulați trebuie să îndeplinească anumite condiții:

- să aibă temperaturi de topire cât mai scăzute;
- reacțiile de reticulare să aibă loc la temperaturi moderate și să rezulte materiale cu proprietăți termice și mecanice superioare;
- să prezinte un interval larg de procesare, definit ca diferența de temperatură dintre punctul de topire al monomerului și temperatura reacției de reticulare termică.

Dezavantajele monomerilor utilizați până în prezent sunt temperaturile de topire ridicate, perioadele mari de timp precum și temperaturile înalte necesare realizării procesului de reticulare termică.

Una dintre problemele tehnice pe care o rezolvă invenția de față constă în stabilirea procedurii de sinteză a unui nou monomer **1** ce conține două grupe aminice și unitatea ftalonitril, prin reacția 4,4'-diamino-4''-hidroxi-trifenilmetanului cu 4-nitroftalonitril în prezența de carbonat de potasiu anhidru, și care se caracterizează printr-un punct de topire scăzut și un interval larg de procesare.

O altă problemă tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea procesului de reticulare termică a monomerului **1**, care conduce la obținerea de polimeri reticulați prin încălzire la temperatură înaltă. Acesta se realizează prin efectuarea reacțiilor de reticulare termică în prezență de $ZnCl_2$ în concentrație de 1-10% în greutate în raport cu monomerul utilizat. Astfel, dacă procesul de reticulare termică a diaminei începe la temperaturi de peste $220^\circ C$, așa cum s-a observat din analizele de calorimetrie diferențială, în cazul probelor care conțin $ZnCl_2$ procesul de reticulare începe la temperaturi mai mici, în jur de $170^\circ C$.

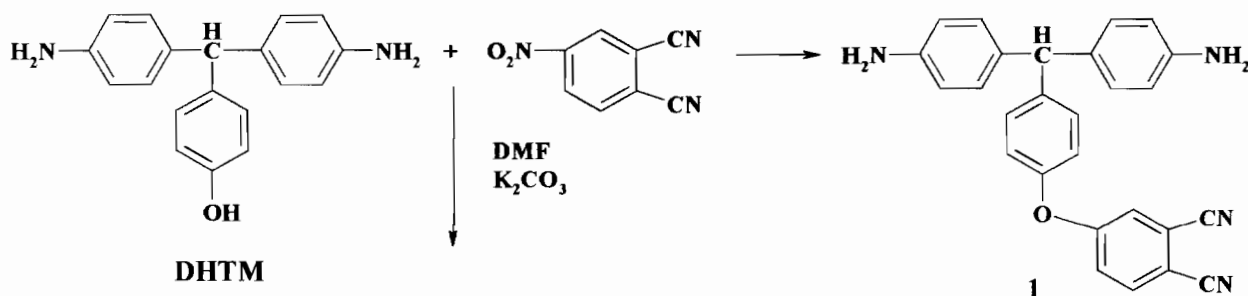
Invenția prezintă următoarele avantaje:

- monomerul sintetizat are un punct de topire scăzut, de $80.7^\circ C$;
- există un interval larg de procesare;
- temperatura procesului de reticulare termică poate fi redusă prin utilizarea de $ZnCl_2$;
- nu rezultă produși volatili;
- polimerii obținuți se caracterizează prin stabilitate termică excelentă, rezistență la solvenți și agenți chimici.

Exemplul 1. Prepararea monomerului 4,4'-diamino-4''-(3,4-dicianofenoxi)-trifenilmetan, **1** (Schema 1).

Într-un balon de reacție cu 3 găuri și capacitatea de 250 ml, prevăzut cu dispozitiv Dean Stark, agitator magnetic și condensator de reflux, s-au adăugat sub atmosfera inertă, 4,4'-diamino-4''-hidroxi-trifenilmetan (**DHTM**) (10,15 g, 0,035 moli), carbonat de potasiu anhidru (14,51 g, 0,105 moli), N,N-dimetilformamidă (100 ml) și toluen (40 ml). Amestecul de reacție a fost încălzit la $150^\circ C$ timp de 4 ore, după care toluenul a fost distilat la vid. Vasul de reacție s-a răcit la temperatura camerei și s-a adăugat 4-nitroftalonitril (6,06 g, 0,035 moli). În continuare reacția s-a realizat la $60^\circ C$, timp de 30 ore, apoi amestecul de reacție s-a turnat încet, sub agitare, în 500 ml soluție apoasă HCl 0,01 N. Peste soluția rezultată a fost adăugată o soluție apoasă de KOH de concentrație 15% până la pH bazic astfel încât să precipite produsul nou format. Acesta se filtrează, se spală cu apă până la pH neutru și se usucă la $60^\circ C$

în vacuum. S-au obținut 13,4 g produs final, randamentul reacției fiind de 92%. Punctul de topire al produsului, așa cum s-a determinat prin calorimetrie diferențială, a fost de 80.7°C. 4,4'-Diamino-4''-hidroxi-trifenilmetan a fost preparat prin reacția 4-hidroxibenzaldehidei cu anilină, în prezența unui catalizator acid (clorhidrat de anilină), în concordanță cu o metodă din literatură [6].



Schema 1. Prepararea 4,4'-diamino-4''-(3,4-dicianofenoxi)-trifenilmetan, **1**.

Exemplul 2. Reticularea termică a monomerului 1.

200 mg diamina **1** au fost supuse unui tratament termic într-o etuvă la temperaturi de 220, 240 și 250°C timp de 3 ore, 4 ore și respectiv o oră. S-a obținut un polimer reticulat care a fost insolubil în solvenți organici. În spectrele IR s-a observat apariția unor benzi de absorbție la 1357 cm^{-1} și 928 cm^{-1} datorită formării ciclurilor triazinic și respectiv ftalocianinic. S-a observat și reducerea intensității benzii de absorbție caracteristică grupelor CN de la 2230 cm^{-1} . Produsul rezultat a arătat stabilitate termică înaltă. Din analiza termogravimetrică, efectuată în aer, cu viteza de încălzire de 10°C/min, s-au determinat temperaturile pierderii a 5% și 10% din greutate ca fiind de 475°C și respectiv 520°C. Reziduu la 700°C a fost de 59%.

Exemplul 3. S-a procedat identic ca în cazul din exemplul 2, însă tratamentul termic s-a efectuat la temperatura de 250°C, timp de 30 min. S-a obținut un polimer reticulat, cu proprietăți similare celui din exemplul 2, cu stabilitate termică ridicată, având temperaturile pierderii a 5% și 10% din greutate ca fiind de 505°C și respectiv 545°C. Reziduu la 700°C a fost de 64%.

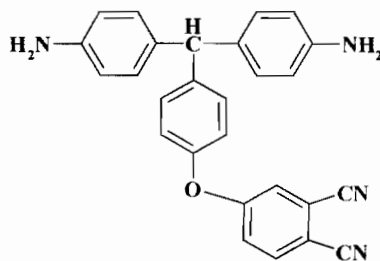
Exemplul 4. S-a procedat identic ca în cazul din exemplul 2, însă tratamentul termic s-a efectuat la 300°C, timp de 30 min. S-a obținut un polimer reticulat cu proprietăți similare

celui din exemplul 2, cu stabilitate termică ridicată, având temperaturile pierderii a 5% și 10% din greutate ca fiind de 480°C și respectiv 525°C. Reziduu la 700°C a fost de 55%.

Exemplul 5. S-a preparat un amestec din 200 mg monomer 1 și 10 mg ZnCl₂, prin amestecare fizică, după care acesta s-a supus unui tratament termic la temperaturi mai mici decât cele folosite în cazul exemplilor 2-4: 180°C, timp de 2 ore și 200°C, timp de 3 ore. S-a obținut un material cu următoarele proprietăți: temperaturile pierderii a 5% și 10% din greutate au fost de 465°C și respectiv 526°C; reziduu la 700°C a fost de 68%. În spectrele IR s-a observat apariția unor benzi de absorbție la 1401 cm⁻¹ datorită formării ciclului triazinic și la 929 cm⁻¹ datorită formării ciclului ftalocianinic.

REVENDICĂRI

1. Obținerea unei noi diamine aromatice care conține unitatea ftalonitril, denumită 4,4'-diamino-4''-(3,4-dicianofenoxi)-trifenilmetan, prin reacția de substituție nucleofilă dintre 4,4'-diamino-4''-hidroxi-trifenilmetan și 4-nitroftalonitril. Reacția s-a desfășurat într-un solvent polar cum ar fi N,N-dimetilformamidă, N-metil-2-pirolidonă, N,N-dimetilacetamidă, în prezență de carbonat de potasiu anhidru.



1

2. Prepararea unor polimeri reticulați pe baza diaminei sintetizate prin încălzirea acesteia la temperaturi în intervalul 220-300°C pentru perioade de timp de 30 min-10 h.
3. Reducerea temperaturii de reticulare a monomerului sintetizat, la 180-200°C prin introducerea în amestecul de reacție, alături de diamină, a unei cantități de ZnCl₂.