



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.06.2015** BOPI nr. **6/2015**

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

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

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

• **CARJA IONELA-DANIELA,
CALEA NAȚIONALĂ NR.73, BL.G 8, SC.A,
ET.4, AP.18, BOTOȘANI, BT, RO;**
• **VLAD-BUBULAC TĂCHIȚĂ,
COMUNA SCÂNTEIA, IS, RO;**
• **HAMCIUC ELENA,
STR. GRIGORE URECHE NR.1,
BL. VALTER MĂRĂCINEANU, ET.2, AP.3,
IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
CN 101307013 B

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



RO 127289 B1

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

7 Polimeri reticulați pe bază de monomeri care conțin grupe ftalonitril, pot fi preparați
8 prin polimerizarea compușilor respectivi la temperaturi de peste 220°C, când are loc o reacție
9 de reticulare între grupele nitril printr-un mecanism de adiție. Acest procedeu de sinteză
10 prezintă avantaje deosebite, deoarece reacția de reticulare termică se desfășoară fără
11 eliminarea de produși secundari, rezultând materiale de calitate, fără defecte sau goluri. În
12 timpul acestei reacții, se formează o rețea polimerică tridimensională, care conține structuri
13 heterociclice reticulate, rezistente termic, de tip triazinic, ftalocianinic sau izoindolic [1]. Un
14 dezavantaj al acestui procedeu constă în faptul că reacția de reticulare se desfășoară lent
15 și necesită temperaturi ridicate. Această reacție poate fi accelerată prin folosirea unor agenți
16 de reticulare, cum ar fi compuși cu grupe aminice, săruri metalice, acizi organici tari etc. [2].
17 Utilizarea monomerilor care conțin în afară de grupe ftalonitril și unități aminice sau
18 hidroxilice, s-a dovedit a fi foarte utilă la prepararea polimerilor de acest tip, deoarece nu mai
19 necesită folosirea unor agenți de reticulare [3-5]. Sunt cunoscute diamine aromatice
20 conținând grupe ftalonitril, cu structuri diferite de diamina descrisă în invenția de față, care
21 prezintă dezavantajul unui procedeu de obținere mai laborios ce implică reducerea grupelor
22 nitro la grupe amină, în prezență de SnCl₂ [3] sau Pd/C 5% [6]. Astfel, în literatură este
23 descriș un procedeu de obținere a unei diamine aromatice cu grupări ftalonitril, prin reacția
24 dintre 3,5-dinitrofenol și 4-nitroftalonitril, în N,N-dimetilformamidă, în prezență de carbonat
25 de potasiu, la temperatura camerei, timp de 24 h, urmată de reducerea grupărilor nitro cu
26 hidrogen în prezență de Pd/C 5%, în etanol anhidru, la temperatura camerei, timp de 48 h
27 [6].

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

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

35 Dezavantajele monomerilor utilizați până în prezent sunt temperaturile de topire
36 ridicate și perioadele de timp și temperaturile mari necesare realizării procesului de reticulare
37 termică.

38 Una dintre problemele tehnice pe care o rezolvă invenția de față constă în stabilirea
39 procedului de sinteză a unui monomer 1, ce conține două grupe aminice și unitatea
40 ftalonitril și care se caracterizează printr-un punct de topire scăzut și un interval larg de
41 procesare.

42 O altă problemă tehnică pe care o rezolvă invenția constă în îmbunătățirea procesului
43 de reticulare termică a monomerului 1, care conduce la obținerea de polimeri reticulați prin
44 încălzire la temperatură înaltă. Acesta se realizează prin efectuarea reacțiilor de reticulare
45 termică în prezență de ZnCb în concentrație de 1...10% în greutate în raport cu monomerul
46 utilizat. Astfel, dacă procesul de reticulare termică a diaminei începe la temperaturi de peste
47 220°C, așa cum s-a observat din analizele de calorimetrie diferențială, în cazul probelor care
48 conțin ZnCl₂, procesul de reticulare începe la temperaturi mai mici, în jur de 170°C.

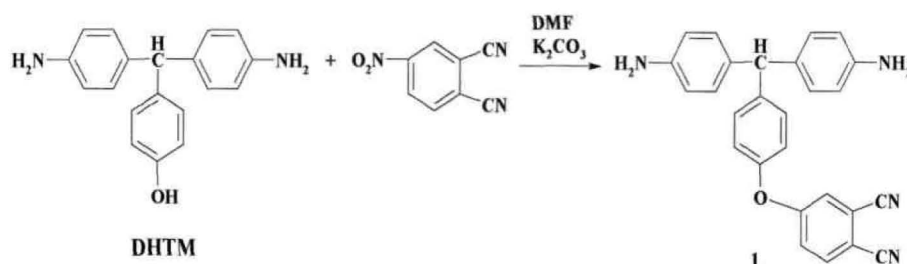
Invenția prezintă următoarele avantaje:

- monomerul sintetizat are un punct de topire scăzut, de 80,7°C;
 - există un interval larg de procesare;
 - temperatura procesului de reticulare termică poate fi redusă prin utilizarea de ZnCl₂;
- 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 gâturi și capacitatea de 250 ml, prevăzut cu dispozitiv Dean Stark, agitator magnetic și condensator de reflux, s-au adăugat, sub atmosferă 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°C, timp de 4 h și 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).

Reacția s-a realizat la 60°C, timp de 30 h, apoi amestecul rezultat 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°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-hidroxi-benzaldehidei cu anilină, în prezența unui catalizator acid (clorhidrat de anilină), în concordanță cu o metodă din literatură [7].



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

Exemplul 2. Reticularea termică a monomerului 1.

200 mg diamină 1 au fost supuse unui tratament termic într-o etuvă, în atmosferă de azot, la temperaturi de 220, 240 și 250°C, timp de 3, 4 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. Reziduul 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. Reziduul la 700°C a fost de 64%.

RO 127289 B1

1 **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
3 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. Reziduul la 700°C a fost de 55%.

5 **Exemplul 5.** Prin amestecare fizică, s-a preparat un amestec din 200 mg monomer
1 și 10 mg ZnCl₂, care s-a supus unui tratament termic la temperaturi mai mici decât cele
7 folosite în cazul exemplelor 2-4, și anume: timp de 2 h la 180°C și timp de 3 h la 200°C. S-a
obținut un material cu următoarele proprietăți: temperaturile pierderii a 5% și 10% din
9 greutate au fost de 465°C și, respectiv, 526°C; reziduul 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
11 și la 929 cm⁻¹ datorită formării ciclului ftalocianinic.

15 **BIBLIOGRAFIE**

1 1. Zeng K., Hong H., Zhou S., Wu D, Miao P., Huang Z, Yang G, *Polymer*, 50, 5002-
17 5006 (2009).

2 2. Sastri S.B., Keller T.M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 36, 1885-1890
19 (1998).

3 3. Zhou S., Hong R, Zeng K., Miao P., Zhou H., Wang Y., Liu T., Zhao C, Xu G., Yang
21 G, *Polym. Bull.*, 62, 581-591 (2009).

4 4. Zeng K., Zhou K., Tang W. R., Tang Y, Zhou H.F., Liu T., Wang Y.P., Zhou H.B.,
23 Yang G, *Chinese Chemical Letters*, 18, 523-526 (2007).

5 5. Selvakumar P., Sarojadevi M, *Macromol. Symp.*, 277, 190-200 (2009).

6 6. Liu T., Yang G, Miao P., Zhou, S., Zhou, H., Hong H, Zeng K., *Patent CN*
25 101307013B (2012).

7 7. Chen B.K., Chiu T.M., Tsay S.Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 382-393 (2004).

RO 127289 B1

Revendicări

- | | |
|--|----|
| | 1 |
| 1. Procedeu de obținere a unui monomer cu grupe ftalonitril, cu denumirea chimică 4,4'-diamino-4''-(3,4-dicianofenoxi)-trifenilmetan, care constă în reacția dintre 4,4'-diamino-4''-hidroxi-trifenilmetan și 4-nitroftalonitril, în N,N-dimetilformamidă (DMF), în prezență de carbonat de potasiu anhidru și cuprinde următoarele etape: | 3 |
| - încălzirea unui amestec de 4,4'-diamino-4''-hidroxi-trifenilmetan, carbonat de potasiu, DMF și toluen la 150°C, timp de 4 h; | 5 |
| - încălzirea unui amestec de 4,4'-diamino-4''-hidroxi-trifenilmetan, carbonat de potasiu, DMF și toluen la 150°C, timp de 4 h; | 7 |
| - distilarea în vid a toluenului; | 9 |
| - adăugarea, la temperatura camerei, a 4-nitroftalonitrilului; | |
| - încălzirea și menținerea amestecului la 60°C, timp de 30 h; | 11 |
| - neutralizarea amestecului cu soluție apoasă de HCl 0,01 N; | |
| - precipitarea produsului cu soluție de KOH 15%; | 13 |
| - filtrarea, spălarea la pH neutru și uscarea produsului. | |
| 2. Procedeu de polimerizare a diaminei obținute prin procedeul definit în revendicarea 1, care constă în reacția de reticulare termică a acesteia, opțional în prezență de ZnCl ₂ , la temperaturi cuprinse între 180 și 300°C, într-un interval de timp care variază între 30 min și 5 h. | 15 |
| | 17 |
| 3. Procedeu de polimerizare, conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că reticularea diaminei are loc în prezență de ZnCb, la 180°C, timp de 2 h și la 200°C, timp de 3 h. | 19 |
| | 21 |



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 367/2015