



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00864**

(22) Data de depozit: **17/11/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2018** BOPI nr. **5/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/05/2016** BOPI nr. **5/2016**

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

(72) Inventatori:  
• **HULUBEI CAMELIA,  
STR.ROMAN VODA 18, BL.A6, AP.29, IASI,  
IS, RO;**

• **POPOVICI DUMITRU, ȘOS. NICOLINA  
NR. 115, BL. 1004, TRONSON 6, AP. 13,  
IASI, IS, RO;**  
• **BRUMĂ MARIA,  
ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ NR. 54,  
AP. 2, IASI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**EP 1749850 A1; WO 2013/028509 A2**

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A UNOR MATERIALE POLIIMIDICE  
TRANSPARENTE ȘI FLEXIBILE**

Examinator: **ing. ANCA MARINA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat,  
la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în  
termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de  
acordare a acesteia

**RO 131123 B1**

# RO 131123 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de sinteză a unor copoliimide parțial  
aliciclice, nesaturate, solubile în solvenți organici comuni, destinate obținerii de filme flexibile  
3 și transparente.

Se cunoaște faptul că poliimidele sunt cei mai studiați polimeri dintre cei heterociclici  
5 și sunt sintetizate prin reacția de policondensare dintre dianhidride și diamine. Acizii poliamici,  
precursorii poliimidelor, pot trece în forma finală imidizată prin tratament termic sau chimic.  
7 Poliimidele prezintă o foarte bună combinație de proprietăți, incluzând stabilitate termică și  
chimică mare, rezistență la radiații, proprietăți mecanice și izolatoare bune (în particular, indice  
9 de refracție mare [**C. E. Sroog, Prog. Polym. Sci., 16, 561 (1991)**]), și, respectiv, o gamă  
largă de aplicații ca filme, fibre, articole turnate, spume, adezivi, acoperiri și altele. Aceste  
11 avantaje sunt însă însoțite de unele dezavantaje datorate complexului cu transfer de sarcină  
CT, ca, de exemplu, insolubilitatea în solvenți organici comuni și transparența scăzută a  
13 filmelor rezultate. Insolubilitatea poliimidelor reclamă sinteza acestora în două etape, acidul  
poliamic rezultat în prima etapă putând fi procesat și convertit în structura finală de poliimidă.  
15 Deși nu este posibil să se maximizeze toate proprietățile unui polimer, unele dintre ele putând  
fi antagonice, optimizarea ca ansamblu se poate realiza în special prin controlul arhitecturii  
17 moleculare. Procesabilitatea dificilă și absorbția radiațiilor în domeniul vizibil, neajunsuri care  
limitează utilizarea poliimidelor aromatice în domenii în care absența culorii și transparența  
19 joacă un rol important [**S. Ando, T. Matsuura and S. Sasaki, Polym. J., 29, 69 (1997)**], pot  
fi diminuate modificând structural catena de bază [**D.R. Paul and F.W. Harris. Eds.,**  
21 **Controlled Release Polymeric Formulations, in ACS Symposium Series, Vol. 33, 317,**  
**ACS, Washington: D.C. (1976)**], prin copolimerizare [**C. Feger, M. M. Khojasteh and J. E.**  
23 **McGrath, Eds., Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization, Elsevier:**  
**Amsterdam (1989)**] sau încorporarea de legături flexibile [**C. P. Yang, S. H. Hsiao and K. L.**  
25 **Wu, Polymer, 44, 7067 (2003)**], grupări voluminoase, răsucite [**S. Ioan, C. Hulubei, D.**  
**Popovici, V.E. Musteata, Polym. Eng. Sci., 53, 1430 (2013)**] monomeri aliciclici (compuși  
27 organici atât alifatici, cât și ciclici) [**A. E. Eichstadt, T. C. Ward, M. D. Bagwell, I. V. Farr, D.**  
**L. Dunson and J. E. McGrath, Macromolecules, 35, 7561 (2002)**], respectiv unități fluorurate  
29 [**Pinel E., Barthe M-F., J. De Baerdemaeker, Mercier R., Neyertz S., N. D. Alberola, C.**  
**Bas3 J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics, Vol. 41, 2998-3010 (2003)**].

31 Copolimerizarea este considerată ca fiind cea mai permisivă și de succes metodă  
pentru schimbări sistematice efective în proprietățile polimerilor. Combinarea prin  
33 copolimerizare de monomeri rigizi și flexibili, aromatici și aliciclici, poate fi folosită pentru a  
controla proprietățile unui polimer conform cerințelor de înaltă performanță. Poliimidele  
35 transparente, conținând structuri alifatică, sunt utilizate mult în opto-electronică. Introducerea  
structurii alifatică pentru a conferi transparență poate afecta însă rezistența termică și  
37 caracteristicile mecanice ale poliimidei.

O abordare eficientă care nu afectează substanțial proprietățile specifice poliimidei este  
39 încorporarea de structuri aliciclice. Acestea induc catenei polimere solubilitate, stabilitate  
termică, birefringență neglijabilă, indice de refracție scăzut (transparență mare) și aproape  
41 absența culorii [**A. S. Mathews, I. Kim and C.-S. Ha, Macromol. Res., 15, 114 (2007)**],  
consecință a probabilității reduse de transfer de sarcină inter- sau intra-molecular, generată  
43 de densitatea moleculară și polaritatea scăzute, proprii structurilor aliciclice.

Efectul asupra proprietăților poliimidelor indus de sinergismul unor asemenea modi-  
45 ficări structurale oferă premisa obținerii de polimeri cu caracteristici proiectate pentru aplicații  
specifice, de la microelectronică la matrici rezistente la temperaturi ridicate, adezivi și mem-  
47 brane pentru separare de gaze [**A. S. Mathews, I. Kim and C.-S. Ha, Macromol. Res., 15,**  
**114 (2007)**]; **K. L. Mittal, Ed., Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications,**  
49 **Plenum: New York (1984)**; **M. K. Ghosh and K. L. Mittal, Eds., Polyimides Fundamentals**  
**and Applications, Marcel Decker: New York (1996)**; **M. Ree, Macromol. Res., 14, 1 (2006)**;

K. C. Cho, S. H. Choi and T. G. Park, *Macromol. Res.*, **14**, 348 (2006); M. Ree, D. Y. Yoon and W. Volksen, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **29**, 1203 (1991); C. S. Ha, *Curr. Trends in Polym. Sci.*, **7**, 85 (2002); M. A. Wahab, I. Kim and C. S. Ha, *Polymer*, **44**, 4705 (2003); Y. Kim, H. B. Kwan, Y. J. Young, K. C. Dong and C. S. Ha, *Chem. Mater.*, **24**, 5051, (2004); S. Ando, *Organic/Inorganic-Polyimide Nano-Hybrids with High/Low Refractive Indices for Optical Applications*, 8th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers Universite Montpellier II, S.T.L. (2008); S. Ando, T. Matsuura and S. Sasaki, *Macromolecules*, **25**, 5858 (1992); S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **17**, 219 (2004); Y. Kim, H. B. Kwan, Y. J. Young, K. C. Dong and C. S. Ha, *Chem. Mater.*, **24**, 5051 (2004)], precum și dispozitive optice avansate [S. Ando, *Organic/Inorganic-Polyimide Nano-Hybrids with High/Low Refractive Indices for Optical Applications*, 8th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers Universite Montpellier II, S.T.L. (2008); S. Ando, T. Matsuura and S. Sasaki, *Macromolecules*, **25**, 5858 (1992); S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **17**, 219 (2004)].

Diversele procedee de sinteză arată ca poliimidele pe bază de dianhidride aliciclice se obțin destul de ușor, exemplul fiind dianhidrida acidului biciclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxilic (BOCA), respectiv dianhidrida acidului biciclo [2,2,2]-octan -2,3,5,6-tetracarboxilic, care, în reacție cu diaminele aromatice, prezintă o reactivitate mai mare decât dianhidrida piromelitică (PMDA), în timp ce poliimidele pe bază de diamine aliciclice sunt mai dificil de obținut, din cauza bazicității mari, respectiv a complexului sare pe care acestea îl generează în timpul polimerizării.

Literatura de brevete menționează variate aplicații pentru copoliimidele (CPI) cu structură parțial aliciclică, obținute prin copolimerizarea de dianhidride și diamine aliciclice, alifatică și aromatice, monomeri cu caracteristici structurale atent studiate și evaluate.

Astfel, brevetul **US 3639343** descrie diferite specii de poliimide și copoliimide care pot fi procesate din topitură și care sunt derivate de la trei monomeri, dianhidride aliciclice și diamine aromatice, în combinații specifice pentru dezvoltarea proprietăților propuse.

Brevetul **US 4366304**, descrie copoliimide utilizate ca materiale plastice în inginerie, obținute tot printr-o combinație de trei monomeri, și anume un amestec dintre dianhidrida acidului tetrametil-ciclobutan-1,2,3,4-tetracarboxilic și o altă dianhidridă, aliciclică sau aromatică, care reacționează apoi cu diverse diamine alifatică sau aromatice.

Un procedeu pentru sinteza unor poliimide parțial aromatice pe bază de diverse dianhidride aliciclice combinate cu diamine alifatică, aliciclice sau aromatice, este descris în brevetul **US 5026823**, iar polimerii rezultați, cu excelente proprietăți de procesare, stabilitate termică, chimică și oxidativă, sunt utili în obținerea de filme, fibre, spume, articole turnate, acoperiri, adezivi, etc.

Brevetul european **EP 1749850** prezintă poliimide și copoliimide perfluorurate derivate de la dianhidride aromatice ca dianhidrida acidului 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxilic (BDPA) și diamine fluorurate ca 2,2'-bis(trifluorometil) benzidina (TFMB), luate în diverse combinații cu alți monomeri aliciclici sau aromatici, atât dianhidride, cât și diamine. Filmele obținute conform acestei invenții sunt supuse unui tratament chimic pentru convertirea în structura imidică și sunt utilizate ca substrat în dispozitive de afișaj optic sau ca înlocuitor al substraturilor de sticlă.

O alta clasă de copoliimide parțial aromatice, preparate din dianhidride aliciclice, diamine aromatice cu unități cardo, și diamine aromatice cu grupări carboxil libere, face subiectul cererii de brevet **WO/2013/028509**. Aceste copoliimide sunt destinate pentru substraturi flexibile, rezistente la solvenți, cu transparență optică ridicată, birefringență aproape de zero și un coeficient de dilatare termică - CTE- maxim de aproximativ 60 ppm/°C.

# RO 131123 B1

1 Substraturile obținute din soluțiile de copoliimidă, reacționate cu structuri multifuncționale de  
tip epoxi, pot fi filme mono-strat, laminate multistrat sau filme compozite ranforsate cu fibră de  
3 sticlă și pot fi utilizate în construcția de ecrane optice flexibile sau alte dispozitive  
microelectronice și fotovoltaice care necesită o combinație unică de proprietăți.

5 Există și referiri la o serie de poliimide înalt transparente, având la bază o diamină  
alicyclică esențial plană, și anume trans-1,4-ciclohexandiamina. Polimerii obținuți conform  
7 brevetului - **JP 2005146072** - prezintă excelente caracteristici termice și mecanice, dar sunt  
menționate dificultăți în procesul de sinteză, generate de apariția complexului sare. Fenomenul  
9 este determinat de bazicitatea înaltă a diaminelor alifatiche, sililarea diaminei fiind propusă ca  
metodă pentru diminuarea procesului de formare a sării. Aceleași excelente proprietăți de  
11 transparență și stabilitate termică și mecanică sunt specificate și pentru poliimida provenită din  
diamina aliciclică 4,4'-metilenbis (aminociclohexan) și anhidrida piromelitică - **JP 2007-313739**  
13 - dar această poliimidă prezintă neajunsul unei solubilități scăzute. Un film din acest polimer  
poate fi fabricat doar din filmul de acid poliamic precursor corespunzător prin tratament termic  
15 la temperatură ridicată, cu risc de deteriorare termică a substratului și degradare a  
transparenței filmului.

17 Din expunerea de date se remarcă faptul că există cerere pentru o poliimidă, în mod  
particular film de poliimidă, cu transparență ridicată și stabilitate termică ușor de sintetizat, fără  
19 etape de lucru suplimentare, și ușor de procesat, fără a provoca probleme substratului sau  
calității filmului.

21 Un polimer care răspunde cerințelor expuse poate fi o structură copoliimidică parțial  
alicyclică.

23 Scopul prezentei invenții este elaborarea unui procedeu pentru realizarea de compoziții  
de copoliimidă care să poată fi prelucrate sub formă de filme flexibile, cu absorbție scăzută de  
25 umiditate și proprietăți de transparență, dielectrice și mecanice dorite.

27 Problema pe care o rezolvă invenția este aceea de a găsi asocierea optimă de  
monomeri, dianhidride și diamine, aliciclice și aromatice, și de a stabili parametrii optimi ai  
procesului de sinteză care să permită formarea unui polimer cu o structură flexibilă, favorabilă  
29 solubilizării în solvenți organici și care să se poată prelucra ușor din soluție.

31 Procedeu de sinteză a unor copoliimide parțial aliciclice, nesaturate, conform invenției,  
constă în efectuarea reacției, într-o soluție de N-metil-2-pirolidonă anhidră, într-o singură  
etapă, între o combinație de dianhidridă aliciclică, dianhidrida acidului biciclo[2,2,2]oct-7-ene-  
33 2,3,5,6-tetracarboxilic, și dianhidridă aromatică, de exemplu anhidrida 4,4'-hexafluoropropiliden  
diftalică sau dianhidrida acidului 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxilic, luate în raport molar de 3:1, și  
35 o combinație de diamină aliciclică, trans-1,4-ciclohexandiamină, și diamină aromatică,  
4,4'-diaminodifenil eter, luate în raport molar de 1:3, la o temperatură de 90°C, timp de 3 h și  
37 la 190°C, timp de 6 h, și se obține direct structura finală de copoliimidă.

39 Într-o variantă preferată a procedurii conform invenției, se obțin polimeri imidici  
solubili și procesabili sub formă de filme stabile dimensional, cu o temperatură de degradare  
de 418...420°C și o temperatură de tranziție vitroasă de 319...324°C.

41 Invenția prezintă următoarele avantaje:

43 - se desfășoară într-o singură etapă,  
- se obține o soluție din care se pot obține filme cu o transparență crescută și foarte  
flexibile.

45 Copolimerizarea, ca metodă de sinteză, poate asigura, în mod controlat, compoziții  
capabile să producă noi materiale de tip copoliimidic, în particular filme transparente și flexibile,  
47 cu fiabilitate dimensională și temperatură de tranziție ridicată (Tg), înalt electroizolatoare și  
stabile din punct de vedere termic, chimic și UV.

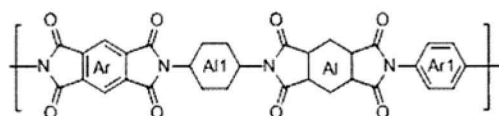
# RO 131123 B1

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unei copoliimide parțial-aromatice, prin polimerizarea unei combinații speciale de monomeri cicloalifatici și aromatici care conține:

- doi monomeri bifuncționali de tip anhidridă, dintre care unul aromatic și unul aliciclic;
- două diamine, dintre care una aromatică și una aliciclică.

Copoliimidele conform invenției sunt compuși amorfi, utilizarea unor structuri monomere diverse rupând cristalinitatea polimerului. Copoliimidele conform invenției sunt ușor solubile în solvenți aprotici dipolari.

Procedeul de fabricare a copoliimidei conform prezentei invenții cuprinde polimerizarea într-un solvent anhidru a patru monomeri, dintre care doi sunt dianhidride, iar ceilalți doi sunt diamine, cu structuri aliciclice sau aromatice. Reacția de copolicondensare decurge într-o singură etapă, la temperatură ridicată, rezultând o soluție de polimer imidic a cărui unitate repetitivă este reprezentată prin următoarea formulă generală (1):



unde:

(1)

Ar și Al reprezintă grupări organice tetravalente, iar Ar<sub>1</sub> și Al<sub>1</sub> reprezintă grupări organice divalente.

Selecția diaminelor, ca și a combinațiilor de tip aromatic/aliciclic, depinde de proprietățile dorite pentru copoliimidele care rezultă. Diaminele pot avea o structură de bază care să conțină de la aproximativ 6 la aproximativ 13 atomi de carbon. Exemple de diamine care pot fi utilizate în prezenta invenție includ, dar nu sunt limitate la următoarele: 4,4'-diaminodifenil eter (ODA), ca diamina aromatică, și trans-1,4-ciclohexandiamina (CHDA), respectiv 4,4'-diaminodiclohexilmetan (DCHM), ca diamine aliciclice. Conținutul de diamină alifatică este sub 25% raportat la diamina aromatică din amestecul de plecare. Această cerință este necesară din perspectiva realizării unui anumit efect (de pendulare) referitor la balanța rigiditate/flexibilitate a catenei polimere, știut fiind faptul ca diamina alifatică duce la scăderea valorii temperaturii de tranziție sticloasă, T<sub>g</sub>. O metodă pentru producerea unei copoliimide care se circumscrie cerințelor prezentate utilizează diamina aliciclică care conține una sau două grupări 1,4-ciclohexilen într-un procent de peste 95% mol în forma trans, raportat la compoziția chimică a diaminei.

Dianhidridele utilizate au fost astfel selectate încât, prin combinarea lor în catena polimeră, să se realizeze o alternanță structurală de tip aliciclic/aromatic și, respectiv, rigid/flexibil, cu impact asupra balanței de proprietăți. Componenta dianhidridă include dianhidrida acidului biciclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxilic ca monomer cicloalifatic, precum și dianhidridele (hexafluoroisopropiliden) diftalică și cea a acidului 4,4'-bifeniltetracarboxilic ca structuri aromatice. Copoliimidele conform invenției prezintă în catena de bază legături duble reactive, aferente secvențelor dianhidridei aliciclice care induc o reticulare suplimentară a polimerului în formă de film, având ca efect reducerea coeficientului de dilatație termică, creșterea temperaturii de tranziție sticloasă și a modulului mecanic al structurii finale și implicit, creșterea rezistenței la atacul solvenților.

Procedeul, conform invenției înlătură dezavantajul clasic al sintezei în două trepte prin aceea ca reacția chimică decurge într-o singură fază. Această metodă constă în producerea unei copoliimide prin copolicondensarea în soluție a unor combinații de tip dianhidridă aliciclică (BOCA)/dianhidridă aromatică (6FDA sau BPDA) la un raport molar de 3/1 cu o diamină aliciclică (CHDA sau DCHM) și o diamină aromatică (ODA) luate în raport molar de 1/3, la temperatura de 90°C, timp de 3 h, și la 190°C, timp de 6 h, cu obținerea directă a structurii finale de copoliimidă.



# RO 131123 B1

1           Includerea [W. Wrasidlo, J. Macromol. Sci.-Phys., B3, 559 (1972)] unor grupări  
alicyclice non-coplanare (derivate de la BOCA, CHDA, DCHM) și cu caracter puternic  
3 electronegativ (CF<sub>3</sub>) în proiectarea structurii copoliimidelor sintetizate conduce la o limitare a  
mobilității conformaționale inter-catenare și, implicit, la o diminuare a complexului cu transfer  
5 de sarcină, reducerea culorii aproape spre incolor și creșterea transparenței filmelor polimere,  
la scăderea indicelui de refracție (n), a pierderilor optice și scăderea valorii constantei  
7 dielectrice (ε).

În continuare, se dau două exemple de realizare a invenției.

## 9           **Exemplul 1**

Într-un balon cu trei găuri prevăzut cu agitator mecanic, condensator de reflux și  
11 admisie de azot, se introduc 12 ml de N-metil-2-pirolidonă anhidră. Sinteza copoliimidei are  
loc fără izolarea de acid poliamic, prin reacția dintre cantități stoechiometrice de monomer  
13 diamină și dianhidridă, la o concentrație de 15% în greutate solide. La soluția în NMP obținută  
prin introducerea a 0,61 g ODA și 0,12 g CHDA se adaugă sub agitare 0,76 g BOCA și 0,46 g  
15 6FDA. Amestecul de polimer rezultat, se menține sub încălzire la 90°C timp de 3 h și la 185°C  
timp de 6 h. În final, soluția se răcește la temperatura camerei.

17           O parte din soluția de CPI rezultată a fost turnată pe substrat de sticlă pentru a obține  
filme subțiri, iar restul a fost turnat în apă pentru a precipita polimerul solid. Pudra a fost filtrată,  
19 spălată de două ori cu apă și metanol, apoi uscată în vid la 100°C.

Filmul obținut este stabil dimensional și foarte flexibil, cu o transmitanță mai mare de  
21 85% la 400 nm, o lungimea de undă limită de 310 nm pentru care factorul de transmisie este  
mai mic de 1%. Filmul prezintă o stabilitate termică foarte bună, cu o temperatură inițială de  
23 degradare de 420°C și o temperatură de tranziție vitroasă de 324°C. Valoarea constantei  
dielectrice la temperatura camerei este de 2,77.

## 25           **Exemplul 2**

Într-un balon cu trei găuri prevăzut cu agitator magnetic, condensator de reflux și  
27 admisie de azot, se introduc 12 ml de NMP anhidră. Sinteza copoliimidei are loc fără izolarea  
de acid poliamic, prin reacția dintre cantități stoechiometrice de monomer diamină și  
29 dianhidridă, la o concentrație de 15% în greutate solide. La soluția în NMP obținută prin  
introducerea a 0,61 g ODA și, respectiv, 0,12 g CHDA, se adaugă sub agitare 0,76 g BOCA  
31 și 0,3g BPDA. Amestecul de reacție rezultat se menține sub încălzire la 90°C, timp de 3 h, și  
la 185°C, timp de 6 h. În final, soluția se răcește la temperatura camerei.

33           Filmul obținut din soluția de copolimer este stabil dimensional și foarte flexibil, prezintă  
o transmitanță mai mare de 80% la 400 nm și o lungime de undă limită de 330 nm pentru un  
35 factor de transmisie mai mic decât 1%.

Filmul este înalt termostabil, cu o temperatură inițială de degradare de 418°C și o  
37 temperatură de tranziție vitroasă de 319°C. Valoarea constantei dielectrice la temperatura  
camerei este de 3,38.

# RO 131123 B1

## Revendicări

- |   |                  |
|---|------------------|
|   | 1                |
| 1. Procedeu de sinteză a unor copoliimide parțial aliciclice, nesaturate, <b>caracterizat prin aceea că se efectuează reacția</b> , într-o soluție de N-metil-2-pirolidonă anhidră, într-o singură etapă, între o combinație de dianhidridă aliciclică, dianhidrida acidului biciclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxilic, și dianhidridă aromatică, de exemplu anhidrida 4,4'-hexafluoropropiliden diftalică sau dianhidrida acidului 3,3',4,4'-bifeniltetracarboxilic, luate în raport molar de 3:1, și o combinație de diamină aliciclică, trans-1,4-ciclohexandiamină, și diamină aromatică, 4,4'-diaminodifenil eter, luate în raport molar de 1:3, la o temperatură de 90°C, timp de 3 h, și la 190°C, timp de 6 h, și se obține direct structura finală de copoliimidă. | 3<br>5<br>7<br>9 |
| 2. Procedeu conform revendicării 1, <b>caracterizat prin aceea că se obțin polimeri imidici solubili și procesabili sub formă de filme stabile dimensional</b> , cu o temperatură de degradare de 418...420°C și o temperatură de tranziție vitroasă de 319...324°C.  | 11<br>13         |



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 224/2018