



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI",
ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ NR.41 A,
IAȘI, 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,
IAȘI, IS, RO;**
• **BRUMĂ MARIA, ALEEA GRIGORE VODĂ
NR. 54, AP. 2, IAȘI, IS, RO**

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a unor materiale poliimidice, pentru obținerea de filme flexibile și transparente. Procedeul conform invenției constă în reacția, într-o singură etapă, între o combinație de dianhidridă aliciclică și dianhidridă aromatică, într-un raport molar de 3:1, și o combinație de diamină aliciclică și diamină aromatică, într-un raport molar de

1:3, la o temperatură de 90°C, timp de 3 h, și 190°C, timp de 6 h, din care rezultă polimeri imidici solubili, procesabili sub formă de filme stabile dimensional, flexibile, transparente și termostabile.

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



30

PROCEDEU DE SINTEZĂ A UNOR MATERIALE POLIIMIDICE TRANSPARENTE ȘI FLEXIBILE

DESCRIERE

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII ȘI MARCII
Cerere de brevet de invenție
Nr. A. 2014.00864
Data depozit ...1.7.-11-2014...

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

Se cunoaște faptul că poliimidele sunt cei mai studiați polimeri dintre cei heterociclici 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. Poliimidele prezintă o foarte bună combinație de proprietăți, inclusiv stabilitate termică și chimică mare, rezistență la radiații, proprietăți mecanice și izolatoare bune (în particular, indice de refracție mare [1]) și respectiv, o gama largă de aplicații ca filme, fibre, articole turnate, spume, adezivi, acoperiri și altele. Aceste avantaje sunt însă însotite de unele dezavantaje datorate complexului cu transfer de sarcina CT, ca de exemplu insolubilitatea în solvenți organici comuni și transparența scăzută a 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. Deși nu este posibil să maximiza toate proprietățile unui polimer, unele dintre ele putând fi antagonice, optimizarea ca ansamblu se poate realiza în special prin controlul arhitecturii moleculare. Procesabilitatea dificilă și absorbția radiațiilor în domeniul vizibil, neajunsuri care limitează utilizarea poliimidelor aromatice în domenii în care absența culorii și transparența joacă un rol important [2], pot fi diminuate modificând structural catena de bază [3], prin copolimerizare [4] sau încorporarea de legături flexibile [5], grupări voluminoase, răsucite [6] monomeri aliciclici (compuși organici atât alifatici cât și ciclici) [7], respectiv unități fluorurate [8].

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



O abordare eficientă care nu afectează substanțial proprietatile specifice poliimidei este incorporarea de structuri aliciclice. Acestea induc catenei polimere solubilitate, stabilitate termică, birefringenta neglijabilă, indice de refracție scăzut (transparență mare) și aproape absența culorii [9], consecință a probabilității reduse de transfer de sarcină inter- sau intramolecular generată de densitatea moleculară și polaritatea scăzute, proprii structurilor aliciclice.

Efectul asupra proprietăților poliimidelor indus de sinergismul unor asemenea modificări structurale, oferă premisa obținerii de polimeri cu caracteristici proiectate pentru aplicații specifice, de la microelectronică la matrici rezistente la temperaturi ridicate, adezivi și membrane pentru separare de gaze [9-21] precum și dispozitive optice avansate [18-20].

Diversele procedee de sinteză arată ca poliimidele pe bază de dianhidride aliciclice se obțin destul de ușor, exemplu 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 piromelică (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, alifatice și aromatice, monomeri cu caracteristici structurale atent studiate și evaluate.

Astfel, brevetul SUA nr. 3,639,343 (1972) 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 SUA nr. 4,366,304, (1981) 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 alifatice sau aromatice;

Un procedeu pentru sinteza unor poliimide parțial aromatice pe baza de diverse dianhidride aliciclice combinate cu diamine alifatice, aliciclice sau aromatice, este descris în Brevetul SUA nr. 5,026,823 (1991), iar polimerii rezultați, cu excelente proprietăți de



Catalin
JSL

procesare, stabilitate termică, chimică și oxidativă, sunt utili în obținerea de filme, fibre, spume, articole turnate, acoperiri, adezivi etc.

Brevetul european EP 1 749 850 (2007) 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 alti 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 Brevetului WO/2013/028509. Aceste copoliimide sunt destinate pentru substraturi flexibile, rezistente la solventi, cu transparentă optică ridicată, birefringență aproape de zero și un coeficient de dilatare termică - CTE- maxim de aproximativ 60 ppm/°C. Substraturile obținute din soluțiile de copoliimidă reacționate cu structuri multifuncționale de tip epoxi, pot fi filme mono-strat, laminate multistrat sau filme compozite ramforsate cu fibră de sticlă și pot fi utilizate în construcția de ecrane optice flexibile sau alte dispozitive microelectronice și fotovoltaice care necesită o combinație unică de proprietăți.

Există și referiri la o serie de poliimide înalt transparente, având la bază o diamină aliciclică esențial plană și anume trans - 1,4 – ciclohexandiamina. Polimerii obținuți conform brevetului - Japanese Patent Laid-Open No. 2005-146072 - prezintă excelente caracteristici termice și mecanice, dar sunt menționate dificultăți în procesul de sinteză, generate de apariția complexului sare. Fenomenul este determinat de bazicitatea înaltă a diaminelor alifatice, sililarea diaminei fiind propusă ca metoda pentru diminuarea procesului de formare a sării. Aceleași excelente proprietăți de transparentă și stabilitate termică și mecanică sunt specificate și pentru poliimida provenită din diamina aliciclică 4,4'- metilenbis (aminociclohexan) și anhidrida piromelică - Japanese Patent Laid-Open No. 2007-313739 - dar aceasta 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 la temperatură ridicată, cu risc de deteriorare termică a substratului și degradare a transparentei filmului.

Din expunerea de date se remarcă faptul că există cerere pentru o poliimidă, în mod particular film de poliimidă, cu transparentă ridicată și stabilitate termică, ușor de sintetizat,

fară etape de lucru suplimentare și ușor de procesat, fără a provoca probleme substratului sau calității filmului.

Problema tehnică

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

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

Soluție la problemă

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 solubilizării în solvenți organici și care să se poată prelucra ușor din soluție.

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

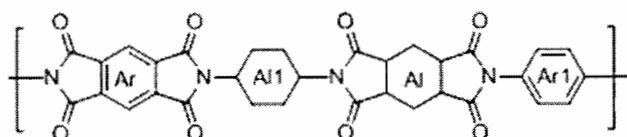
Prezenta inventie se referă la un procedeu de obținere a unei copoliimide parțial-aromatică, prin polimerizarea unei combinații speciale de monomeri cicloalifatici și aromatici care conține:

- (A) doi monomeri bifuncționali de tip anhidridă, dintre care unul aromatic și unul aliciclic;
- (B) 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, rezultand o soluție de polimer imidic a cărui unitate repetitivă este reprezentată prin următoarea formula generală (1)





(1)

unde:

Ar și Al reprezintă grupări organice tetravalente, iar Ar₁ și Al₁ reprezintă grupări organice divalente.

Selectia 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 inventie includ, dar nu sunt limitate la urmatoarele: 4,4'-diaminodifenil eter (ODA), ca diamina aromatica, 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, Tg. 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 alternare 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 inventiei prezintă în catena de bază legături duble reactive, aferente secvențelor dianhidridei aliciclice care induc o reticulară suplimentară a polimerului în forma 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 inventiei înlatură dezavantajul clasic al sintezei în două trepte prin aceea că 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 temperatură de 90 °C timp de 3h și la 190 °C timp de 6 h, cu obținerea directă a structurii finale de copoliimidă.

Includerea [29] unor grupări aliciclice non-coplanare (derivate de la BOCA, CHDA, DCHM) și cu caracter puternic electronegativ (CF_3) în proiectarea structurii copoliimidelor sintetizate conduce la o limitare a mobilității conformaționale inter-catenare și implicit la o diminuare a complexului cu transfer de sarcina, reducerea culorii aproape spre incolor și creșterea transparenței filmelor polimere, la scăderea indicelui de refacție (n), a pierderilor optice și scăderea valorii constantei dielectrice (ϵ).

În continuare se dau două exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Intr-un balon cu trei gâturi prevăzut cu agitator mecanic, condensator de reflux și admisie de azot, se introduc 12 ml de *N*-metil-2-pirolidona anhidră. Sinteza copoliimidei are loc fără izolarea de acid poliamic, prin reacția dintre cantități stoechiometrice de monomer 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 6FDA. Amestecul de polimer rezultat, se menține sub încalzire la 90 °C timp de 3 ore și la 185 °C timp de 6 ore. În final, soluția se răcește la temperatura camerei.

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, 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 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 degradare de 420 °C și o temperatură de tranziție vitroasă de 324 °C. Valoarea constantei dielectrice la temperatura camerei este de 2,77.



Exemplul 2

Intr-un balon cu trei gături prevăzut cu agitator magnetic, condensator de reflux și 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 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 și 0,3 g BPDA. Amestecul de reacție rezultat se menține sub încălzire la 90 °C timp de 3 ore și la 185 °C timp de 6 ore. În final, soluția se răcește la temperatura camerei.

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 factor de transmisie mai mic decât 1%.

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



17 -11- 2014

Revendicări:

1. Procedeu de sinteză a unor copoliimide parțial aliciclice, nesaturate, caracterizat prin aceea că se efectuează reacția într-o singură etapă, între o combinație de dianhidridă aliciclică (BOCA) și dianhidridă aromatică (6FDA sau BPDA) luate în raport molar de 3/1 și o combinație de diamină aliciclică (CHDA sau DCHM) și diamină aromatică (ODA) luate în raport molar de 1/3, la temperatura de 90 °C timp de 3 h și 190 °C timp de 6 h, cu obținerea directă a structurii finale de copoliimidă.

2. Procedeu conform revendicării 1 în care se obțin polimeri imidici solubili și procesabili sub formă de filme stabile dimensional, foarte flexibile, înalt transparente, termostabile și aproape lipsite de culoare.



*C. Hulubei
E. I. Simion
L. Rădulescu*