



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENTIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00671**

(22) Data de depozit: **23/10/2019**

(41) Data publicării cererii:
29/04/2021 BOPI nr. **4/2021**

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ
NR.41 A, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:

• BARZIC ANDREEA IRINA, STR.GĂRII,
NR.16, BL.L24, ET.7, AP.25, IAȘI, IS, RO;
• ALBU RALUCA MARINICA,
STR.VASILE LUPU, NR.116, BL.A3, SC.2,
ET.2, AP.9, IAȘI, IS, RO;

• STOICA IULIANA, STR.FÂNTÂNILOR,
NR.41, BL.B7, ET.6, AP.75, IAȘI, IS, RO;
• HAMCIUC CORNELIU,
STR.GRIGORE URECHE NR.1,
BL.VALTER MĂRĂCINEANU, ET.2, AP.3,
IAȘI, IS, RO;
• HAMCIUC ELENA,
STR.GRIGORE URECHE NR.1,
BL.VALTER MĂRĂCINEANU, ET.2, AP.3,
IAȘI, IS, RO;
• HULUBEI CAMELIA, STR.ROMAN VODĂ,
NR.18, BL.A6, ET.7, AP.29, IAȘI, IS, RO

(54) **MATERIALE POLIIMIDICE DE TIP AROMATIC/ALICICLIC
TRANSPARENTE UTILIZABILE CA ÎNCAPSULANȚI
PENTRU DIODE CU PIERDERI OPTICE REDUSE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale poliimidice cu rol de încapsulanți pentru diode cu pierderi optice reduse. Procedeul, conform inventiei, constă în sinteza copoliimidei în două etape, din monomeri diamină și dianhidridă în prezență de solvent anhidru, cu obținerea de acid poliaminic în prima etapă și în etapa a doua, prin ciclodeshidratarea termică cu obținerea formei de poliimidă de tip film de polieterimidsulfonă cu stabilitate dimensională și termică,

având o transmitanță de 81,33% la 450 nm, un indice de refracție de 1,64, cu un unghi de extractie a luminii din jonctiune care crește de la 17,09° în cazul diodei fără încapsulant la 28,81° și o eficiență de extractie a luminii la unghiul critic mai mare de 2,69 ori în raport cu dioda fără strat de încapsulare cu polieterimidsulfonă.

Revendicări: 2

Figuri: 1

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).



CIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI
Cerere de brevet de inventie
Nr. a 2019 co 671
Data depozit 23 - 10 - 2019

36.

Denumirea / titlul inventiei

**MATERIALE POLIIMIDICE DE TIP AROMATIC/ALICICLIC TRANSPARENTE
UTILIZABILE CA ÎNCAPSULANȚI PENTRU DIODE CU PIERDERI OPTICE
REDUSE**

DESCRIERE

Dioda electroluminescentă (sau Light Emitting Diode) este un dispozitiv care produce radiații în domeniul ultraviolet, vizibil sau infraroșu în urma polarizării joncțiunii p-n. Culoarea luminii emise este influențată de compoziția și de starea semiconductorilor utilizati. Eficiența de extragere a radiației dintr-un LED este definită ca raportul dintre eficiența cuantică externă și eficiența cuantică internă. Acest raport este subunitar deoarece majoritatea fotonilor generați nu reușesc să părăsească zona activă fiind absorbiți de cristalul semiconductor sau suferă procese de reflexie totală internă la interfețele straturilor ce compun dispozitivul. În consecință, un procent mic din radiația produsă ajunge în mediul exterior.

Literatura de brevete menționează diferite soluții pentru a crește eficiența de extracție a radiației luminoase din diode electroluminescente prin încapsularea dispozitivului cu un material transparent și cu indice de refracție mare sau prin atașarea unui element optic. Astfel, brevetul SUA nr. 5,777,433 (1998) propune reducerea pierderilor Fresnel și mărirea unghiului critic sub care lumina părăsește dispozitivul, prin utilizarea unui încapsulant care să prezinte indice de refracție mare. În acest caz, s-a dopat un material transparent (răsină epoxidică sau material termoplastice) cu particule cu indice de refracție mare și dimensiuni între 10-1000 nm (TiO_2 , ZrO_2 , $ZnSe$, ZnS , MgO , Al_2O_3). Brevetul SUA 6,717,362 B1 (2004) descrie prepararea unui material de încapsulare caracterizat printr-un gradient al indicelui de refracție. Încapsulantul poate fi compus din două straturi adiacente cu indici de refracție diferenți sau dintr-un singur strat cu indice de refracție care descrește dinspre zona activă către exteriorul diodei. Pentru a varia indicele de refracție se dopează încapsulantul (răsină epoxidică, policarbonat, poliolefine, poliacrilat) cu particule de oxizi metalici (ZrO_2 , MgO , TiO_2), compuși din grupele II-VI care nu produc difuzie ($ZnSe$ sau ZnS) sau aliaje pe bază de Zn, Se, S sau Te. Brevetele SUA nr. 0023545 (2005) și SUA nr. 7,009,213 B2 (2006) se referă la un element optic supus unei deformări mecanice sau modelat, astfel încât să direcționeze o porțiune din lumina produsă de zona activă perpendicular pe axa centrală a semiconductorului și a elementului optic. Brevetul SUA nr. 6,987,613 B2 (2006) descrie o altă abordare de îmbunătățirea eficienței de extracție a luminii prin aplicarea unor lentile Fresnel și/sau a unui element holografic care difuzează lumina. Brevetul SUA nr. 0152231 A1 (2007) prezintă ca metodă de eficientizare a extracției luminii din diode electroluminescente folosirea unui material încapsulant care include lentile interioare (plan convexe) și exterioare (menisc convergent) având indici de refracție diferenți. Brevetul SUA nr. 7466,075 B2 (2008) urmărește extragerea radiației luminoase din diode prin introducerea mai multor straturi active între cei doi electrozi, unul dintre electrozi fiind texturat pentru a defini zonele de emitere a luminii. De asemenea, se introduce un strat de împrăștiere a luminii între încapsulant și substratul pe care este construită dioda, iar între stratul de împrăștiere și încapsulant (sau substrat) se inserează un element cu indice de refracție mai mic decât al straturilor active sau al materialului de acoperire a diodei.

Brevetul SUA nr. 7,531,955 B2 (2009) utilizează în plus un element de spațiere între diodă și încapsulant pentru o împrăștiere mai bună a luminii emise de dioda electroluminescentă. Brevetul SUA nr. 0152573 A1 (2009) descrie o diodă cu încapsulant prin a cărui suprafață texturată (cu ajutorul unor tehnici aditive sau subtractive) se emite lumina reducând astfel reflexia internă totală. Pentru a obține astfel de încapsulanți se poate folosi o matrice cu suprafață neregulată. Brevetul SUA nr. 7,646,035 B2 (2010) descrie o diodă care este compusă dintr-un substrat la care sunt alipite lentile cu suprafață toroidală, permitând

formarea unei cavități în care se introduce al doilea set de lentile cu indice de refracție mai mare. Lentilele pot fi obținute prin distribuirea și tratarea unor materiale de încapsulare lichide pe substratul dispozitivului. Brevetul SUA nr. 20100110551A1 (2010) descrie prepararea unui film optic multifuncțional pentru mărirea eficienței de extracție a luminii din diode. Aceasta include un substrat flexibil, un strat de umplere cu indice de refracție mare și optional un strat de pasivare. Stratul structurat utilizează nanostructuri de împrăștiere difractivă microreplicate. Acestea sunt plasate în vecinătatea regiunii de generare a luminii pentru a asigura extragerea undelor evanescente din diodă. Brevetul SUA nr. 8,076,437 B2 (2011) descrie prepararea de încapsulanți pe bază de polimeri cu eficiență relativă de extracție a luminii. S-a arătat că rășinile acrilice și cele epoxidice au indice de refracție mare comparativ cu polisiloxanii, însă au rezistență termică și radiativă mică. Brevetul SUA nr. 7,994,527 B2 (2011) prezintă o diodă cu suport de $\text{An}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{N}$ și ZnO , care conține și un element optic (lentilă realizată din materiale plastice). Lumina - direcționată din conul ZnO sau din orice material aflat în contact cu dioda - intră în elementul optic și este extrasă în aer. Brevetul SUA nr. 8,134,292 B2 (2012) face referire la încapsulanți pe bază de materiale luminescente care conțin fosfor, acoperite cu un strat izolator termic (polimeri, compuși ceramici sau sticlă). Brevetul SUA nr. 8,895,652 B2 (2014) prezintă o serie de materiale cu indici de refracție mari pentru încapsularea diodelor electroluminescente. Împachetarea dispozitivelor se face cu componete de tip rășină epoxidică/particule de fosfor. Acestea măresc indicele de refracție și permit transformarea radiațiilor albastre în lumină albă. Un alt tip de încapsulant descris în acest brevet este cel pe bază de lichide ionice combinate cu săruri, particule de fosfor și/sau polimer.

Brevetele SUA nr. 0030194 A1 (2002), SUA nr. 7,053,419 B1 (2006), SUA nr. 0148151 A1 (2010) și SUA nr. 8,628, B2 (2014) vizează mărirea eficienței de extracție a luminii prin alipirea de jonctiune a unui element optic transparent (lentilă Fresnel sau lentilă cu diferite forme: semisferică, sferă Weierstrass, elipsoid) cu indice de refracție mare pentru a reduce pierderile optice cauzate de reflexia internă totală. Elementul optic este lipit cu un strat adeziv transparent fie de partea semiconductoare, fie de întregul set de straturi care alcătuiesc dispozitivul. Brevetul WO 2015/059258 A1 este axat pe prepararea unui încapsulant polimeric în care se introduce o mixtură de particule. Matricea polimerică poate fi: (a) un polimer cu grupe dimetilsiloxan și/sau metilfenilsiloxan și (b) o rășină vinilică. Materialul compozit care încapsulează dioda convertește lumina albastră în lumină albă în prezența unei substanțe fluorescente galbene fără a afecta eficiența de extracție a luminii.

Metoda atașării unei lentile implică utilizarea unui adeziv, deci reflexii interne suplimentare. Același fenomen se observă atunci când dioda este prelucrată sub formă semisferică deoarece lumina emisă de jonctiunea p-n ajunge la suprafață sub un unghi mai mic decât cel critic. Mai mult, aceste abordări nu sunt economice și nici practice, fiind dificilă prelucrarea diodei în formă semisferică.

Literatura de brevete referitoare la diode electroluminiscente cu eficiență de extracție a radiației îmbunătățită prin utilizarea de încapsulanți este limitată la rășini epoxidice, policarbonat, poliolefine, poliacrilați, polisiloxani și componete ale acestor polimeri. În acest caz, problema este aceea de a obține un încapsulant cu o balanță optimă între transparență, indice de refracție, adeziune bună la interfață, respectiv rezistență termică și termo-oxidativă. Caracteristicile menționate se regăsesc însă la poliimide (PI) - o clasă de polimeri termostabili, dar literatura de brevetă face extrem de puține referiri la potențialul lor aplicativ în acest domeniu.

Pentru a mări *indicele de refracție* al poliimidelor se folosesc în reacția de sinteză monomeri - dianhidride și diamine - care conțin atomi/grupe cu polarizabilitate mare de tip sulf, oxigen, sulfonă, fenil, etc. În același timp, pentru a induce *transparență* filmului de poliimidă catena de bază trebuie să conțină structuri voluminoase, asimetrice sau necoplanare și/sau monomeri

nepolari cicloalifatici, care să reducă ordonarea și împachetarea macromoleculelor și implicit complexul cu transfer de sarcină (CTC) - fenomen cunoscut pentru impactul său negativ asupra caracteristicilor optice. Referitor la poliimidele care conțin sulf, există o serie de brevete care folosesc dianhidrida 3,3',4,4'-difenilsulfonă tetracarboxilică (DSDA) în reacție cu una sau mai multe diamine aromatice. Brevetul EP 0 729 996 A1 (1996) raportează poliimide obținute din DSDA și diamine aromatice cu grupe flexibile de tip metilen. Filmele polimere sunt aproape transparente și au temperatură de inițiere a descompunerii termice de peste 400°C. Brevetul SUA nr. 5,750,641 (1998) descrie noi copoliimide pe bază de DSDA și anhidrida 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) diftalică în combinație cu *p*-fenilendiamina și o diamină cu grupe pendante de tip fluorenă. Aceste filme sunt transparente și au birefringență negativă la 700 nm și sunt utilizabile ca straturi de îmbunătățire a unghiului în afișaje cu cristale lichide. Brevetul SUA nr. 6,232,428 B1 (2001) arată că poliimidele și copoliimidele obținute din dianhidride aromatice și una sau două diamine dintre care cel puțin una conține gruparea sulfonă, au o transparență bună care variază între 68-93% în funcție de combinația monomerilor și raportul lor molar în reacția de sinteză. Mai mult, când se folosesc diamine (cu gruparea sulfonă) *para*-substituite, transparența este mai mică decât în cazul diaminelor *meta*-substituite. În brevetul SUA nr. 9,850,346 B2 (2017) sunt publicate poliimide pe bază de DSDA și diamina cicloalifatică 1,4-diaminoclohexan sau 1,4-bis(aminometil)clohexan. Aceste materiale au transparență extinsă din domeniul vizibil până în cel ultraviolet: 57-67% la 365 nm. Mai mult, poliimidele pe bază de dianhidride aliciclice sunt relativ ușor de sintetizat și au avantajul unei transparențe ridicate în domeniul vizibil. Brevetul OSIM RO 131123 B1 (2014) prezintă o serie de copoliimide obținute pornind de la dianhidrida acidului biciclo [2,2,2]-octan-2,3,5,6-tetracarboxilic (BOCA) și unele diamine aromatice. Producții invenției conduc la filme termostabile și cu transparență optică cuprinsă între 80-85%. Există puține publicații care discută concomitent ambele proprietăți optice pentru această categorie de polimeri, dar ele nu soluționează problema pierderilor optice în diode electroluminiscente. Brevetul EP 0 280 801 A1 (1988) prezintă un set de poliimide pe bază de DSDA și diamine aromatice *meta*-substituite a căror indice de refracție se apropie de 1.7. Transmitanța filmului de poliimidă DSDA/3,3'-diaminodifenilsulfonă obținut din soluția în N,N-dimetilacetamidă la 500 nm este de 90%. Brevetul SUA nr. 0065278 A1 (2005) prezintă o serie de poliimide, cu indici de refracție mari (~1.66 la 600 nm) și transparență ridicată (~86% la 400 nm), obținute din dianhidrida Bisfenol A și diamine aromatice (4,4'-oxidianilină, 4,4'-diaminodifenilsulfonă, 3,3'-diaminodifenilsulfonă, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxy)fenil]-sulfonă, 2,2-bis[4-(3-aminofenoxy)fenil]sulfonă și 9,9-bis(4-aminofenil)fluor). Filmele obținute prin imidizarea termică a acizilor poliamici corespunzători pot fi utilizate ca straturi intermediare între structura de bază a diodei și materialul de încapsulare sau ca lentile oftalmice.

Studierea literaturii de brevete arată că există cerere pentru materiale de încapsulare a diodelor electroluminescente, dar nu s-a raportat până acum asocierea într-o balanță optimă a proprietăților impuse de această aplicație, și anume: indice de refracție mai mare de 1,60, transparență optică $\geq 80\%$, rezistență termică mare și adeziune interfacială bună. Un polimer care răspunde unor astfel de cerințe poate fi o structură copoliimidică parțial aliciclică. **PROBLEMA** pe care o rezolvă inventia propusă este aceea de a reliza o asociere optimă de monomeri (dianhidridă/diamine, aromatice/aliciclice), de a stabili parametrii optimi de sinteză și de a obține materiale care să combine caracteristicile de transparență și refracție necesare eficientizării extracției luminii din diode cu pierderi optice minime. **Scopul** invenției este acela de obține copolimeri imidiți având compozиii chimice care să conducă la proprietățile vizate pentru a eficientiza extragerea luminii din diode.

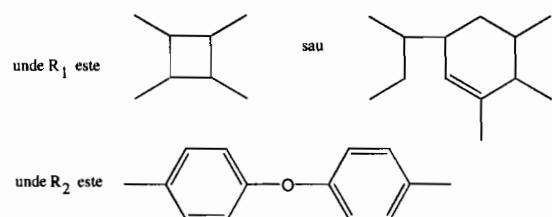
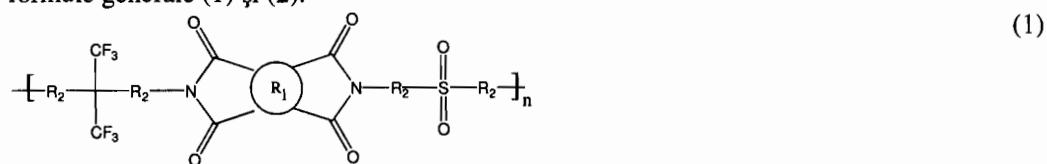
SOLUȚIA. Invenția se referă la studiul eficientizării extragerii luminii din diode, prin utilizarea de noi materiale, de tip poliimidic, cu rol de încapsulanți care să soluționeze

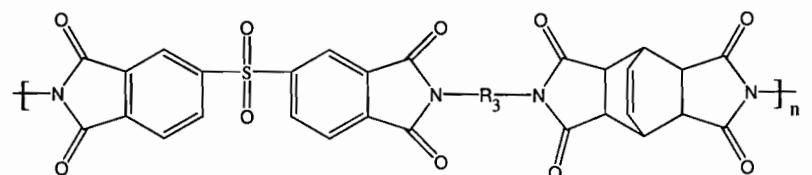
problema pierderilor optice în aceste dispozitive. *Soluția* propusă la problema enunțată se referă la alegerea combinației optime de reactanți (dianhidride și diamine) și stabilirea parametrilor adecați procesului de sinteză care să permită obținerea de structuri solubile, ușor de procesat și care să posede concomitent indice de refracție $> 1,60$, respectiv transmitanță $\geq 80\%$. Prin acoperirea cu materialele rezultate de tip polieterimidsulfonă este îmbunătățită eficiența de extractie a luminii generate de zona activă a dispozitivului (diодă). Acest fapt este datorat indicelui de refracție a PI utilizate, apropiat de cel al joncțiunii p-n, și respectiv transparentei mari în domeniul vizibil a acesteia, precum și termostabilității sale foarte bune.

Invenția descrie obținerea unor noi copoliimide, cu o compoziție specială, parțial aliciclice prin asocierea selectivă a trei monomeri, de tip dianhidridă și diamină, dintre care cel puțin un monomer conține gruparea sulfonă (SO_2) și un alt monomer are caracter cicloalifatic. Copolimerizarea, utilizată ca metoda de sinteză, permite obținerea unor compozitii care conduc la structuri solubile și capabile să formeze filme polimere stabile dimensional, caracterizate prin transparentă optică, indice de refracție mare, rezistență termică, și stabilitate chimică. Efectul indus de sinergismul modificărilor structurale ale catenei polimere asupra proprietăților proiectate permite obținerea de materiale adecvate cerințelor propuse. S-au sintetizat două serii de polieterimidsulfone pornind de la:

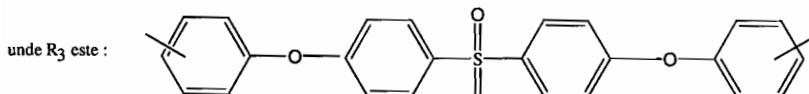
- (1) un monomer bifuncțional de tip dianhidridă aliciclică și respectiv două diamine aromatice, dintre care una conține gruparea SO_2 și cealaltă este fluorurată;
- (2) doi monomeri bifuncționali de tip dianhidridă, dintre care unul este aromatic conținând gruparea SO_2 , iar celalalt aliciclic, respectiv o diamină aromatică care conține gruparea SO_2 , având funcțiunile aminice catenate în pozițiile *meta* sau *para*.

În prezența invenție, copoliimidele s-au obținut în urma policondensării monomerilor selectați, reacția desfășurându-se într-un solvent anhidru N-metil 2-pirolidonă anhidră (NMP). Procedeul de sinteză a copoliimidelor nesaturate parțial aliciclice, conform inventiei, constă în efectuarea reacției într-o soluție de NMP, între combinații selectate de monomeri aliciclici și aromatici, în două etape: obținerea la temperatura camerei a precursorului poliimidic - acidul poliamic (PAA), urmată de imidizarea sub program termic controlat a soluției PAA pe suport de sticlă. Cele două seturi de polieterimidsulfone sunt reprezentate prin următoarele formule generale (1) și (2):





(2)



Strategia propusă pentru a obține poliimiide procesabile și cu balanță optimă de proprietăți constă în modificarea structurală a catenei de bază prin încorporarea de segmente flexibile, unități aliciclice, grupe voluminoase pentru a perturba simetria și regularitatea lanțurilor macromoleculare, dar și pentru a suprima aranjamentul lor coplanar. Selecția monomerilor s-a realizat astfel încât să se obțină produși cu transparență bună în domeniul vizibil, concomitent cu indice de refracție mai mare de 1,6.

Diaminele pot avea o structură de bază care să conțină o alternanță între ciclurile aromatice, legăturile unghiulare create de punți eterice și grupe funcționale cu polarizabilitate mare (sulfonă sau hexafluorizopropiliden). Exemple de diamine care pot fi folosite în această invenție includ, dar nu sunt limitate la următoarele: 4,4'-(hexafluoroizopropiliden)dianilină (6FADE), 2,2-bis[4-(4-aminofenoxy)fenil] sulfonă (*p*BAPS și *m*BAPS). Tinând cont că gruparea SO_2 mărește indicele de refracție și gruparea $-CF_3$ favorizează transparența, pentru primul set de polieterimsulfone s-au folosit două rapoarte privind conținutul celor două diamine *p*BAPS/6FADE, și anume: 50/50 și respectiv 75/25. Al doilea set de copoliimiide se rezumă la diamină conținând gruparea SO_2 și punți eterice, umărindu-se efectul creat de modul în care sunt poziționate funcționalitățile aminice.

Dianhidridele aliciclice utilizate pentru setul (1) de copolimeri sunt fie simetrice și rigide, fie nesimetrice și semi-flexibile. Exemple de dianhidride cicloalifatice utilizate în această invenție includ, dar nu sunt limitate la următoarele: dianhidrida acidului ciclobutan-1,2,3,4-tetracarboxilic (CBDA) sau anhidrida acidului 5-(2,5-dioxotetrahidro-3-furanil)-3-metil-3-ciclohexen-1,2-dicarboxilic (DOCDA). Al doilea set de polimeri asociază dianhidride de tip aliciclic/aromatic cu structuri de tip rigid/flexibil pentru un impact pozitiv asupra balanței de proprietăți optice. Dianhidrida aliciclică, în acest caz, este dianhidrida acidului biciclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxilic (BOCA), iar cea aromatică este dianhidrida 3,3',4,4'-difenilsulfon-tetracarboxilic (DSDA). Conform invenției, setul doi de copoliimiide are în catena de bază legături duble reactive, care provin din secvențele dianhidridei aliciclice BOCA, permijând o reticulară suplimentară a filmului de polimer, având ca efect creșterea indicelui de refracție, a stabilității termice finale și, implicit, creșterea rezistenței termooxidative. Prezența în structura copoliimiidei a grupelor cu polarizabilitate înaltă (fenil, sulfonă, eter) combinată cu reticulara generată de nesaturările din secvențele BOCA favorizează obținerea de produși cu indice de refracție ridicat. Pe de altă parte, includerea în structura copoliimiidei a unor unități aliciclice (provenind de la dianhidridele BOCA, CBDA sau DOCDA), a unor grupe cu caracter puternic electronegativ ($-CF_3$) sau a unor structuri *meta*-catenate, afectează conformația macromoleculei, reducând complexul cu transfer de sarcină, și implicit culoarea filmelor și a pierderilor optice cauzate de absorbția luminii.

Conform invenției, produși sintetizați sunt solubili în solvenți aprotici dipolari (N-metil pirolidonă, dimetilacetamidă, N,N-dimetilformamidă, dimetilsulfoxid) și prezintă stabilitate termică înaltă.

DOMENIUL DE APLICARE. Materialele la care face referire prezenta invenție pot fi utilizate în opto-electronică ca acoperiri termostabile, transparente și cu indice de refracție

mare pentru încapsularea diodelor eletroluminescente având eficiență mărită de extracție a radiației luminoase, implicit pierderi optice reduse.

STADIUL ACTUAL AL IMPLEMENTĂRII. Exemple de realizare a inventiei:

Exemplul 1 (CBDA/6FADE:pBAPS 25:75)

Într-un balon cu trei gături prevăzut cu agitator mecanic, condensator de reflux și admisie de azot, se introduc 7,15 ml de N-metil-2-pirolidonă (NMP) solvent anhidru. Sinteza copoliimidei are loc în două etape, cu obținerea de acid poliamic (PAA) în prima etapă și ciclodeshidratarea termică la forma de poliimidă (PI) în etapa a doua. Reacția decurge între cantități stoechiometrice de monomer de tip diamină și dianhidridă, la o concentrație de 15 % în greutate solide. La soluția în NMP obținută prin introducerea unui amestec de două diamine, 6FADE /pBAPS în raportul molar 25/75, respectiv 0,259 g (0,5 mmoli) 6FADE și 0,648 g (1,5 mmoli) pBAPS, se adaugă sub agitare, în porțiuni mici, 0,392 g (2 mmoli) dianhidrida CBDA. Amestecul de reacție se menține sub agitare la temperatura camerei, timp de 12 ore, până se obține o soluție viscoasă de PAA. Soluția de PAA rezultată, turnată pe substrat de sticlă este supusă unui tratament termic controlat (80-275°C) pentru a realiza procesul de imidizare și a obține filme de PI.

Filmul de polieterimidsulfonă CBDA/6FADE:pBAPS având raportul între diamine 25:75 este stabil dimensional. Principalele sale proprietăți optice și eficiența de extracție a radiației optice sunt sumarizate în Tabelul 1. Filmul are o transmitanță de 81,33 % la 450 nm, conform spectrelor prezentate în Figura 1. Indicele de refracție al copolimerului este de 1,64. *Unghiul de extracție a luminii din joncțiune crește de la valoarea inițială de 17,09° în cazul diodei fără încapsulant la 28,81° pentru dispozitivul încapsulat cu polieterimidsulfona CBDA/6FADE:pBAPS 25:75. Eficiența de extracție a luminii la unghiul critic (η_{Cr}) se mărește în acest caz de 2,69 ori în raport cu dioda fără stratul de polieterimidsulfonă, în timp ce eficiența de extracție a luminii funcție de pierderile Fresnel (η_{Fr}) crește de 1,25 ori. Filmul prezintă o stabilitate termică bună, având o temperatură inițială de degradare (IDT) de 431 °C și o temperatură de tranziție vitroasă (Tg) mai mare de 300 °C.*

Exemplul 2 (CBDA/6FADE:pBAPS 50:50)

Într-un balon cu trei gături prevăzut cu agitator mecanic, condensator de reflux și admisie de azot, se introduc 7,40 ml de N-metil-2-pirolidonă (NMP) solvent anhidru. Sinteza copoliimidei are loc în două etape, cu obținerea de acid poliamic (PAA) în prima etapă și ciclodeshidratarea termică la forma de poliimidă (PI) în etapa a doua. Reacția decurge între cantități stoechiometrice de monomer de tip diamină și dianhidridă, la o concentrație de 15 % în greutate solide. La soluția în NMP obținută prin introducerea unui amestec de două diamine, 6FADE /pBAPS în raportul molar 50/50, respectiv 0,518 g (1 mmol) 6FADE și 0,432 g (1 mmol) pBAPS, se adaugă sub agitare, în porțiuni mici, 0,392 g (2 mmoli) dianhidrida CBDA. Amestecul de reacție se menține sub agitare la temperatura camerei, timp de 12 ore, până se obține o soluție viscoasă de PAA. Soluția de PAA rezultată, turnată pe substrat de sticlă, este supusă unui tratament termic controlat (80-275°C) pentru a realiza procesul de imidizare și a obține filme de PI.

Filmul de polieterimidsulfonă CBDA/6FADE:pBAPS având raportul între diamine 50:50 este stabil dimensional. Principalele sale proprietăți optice și eficiența de extracție a radiației optice sunt sumarizate în Tabelul 1. Filmul are o transmitanță de 84,82 % la 450 nm, conform spectrelor prezentate în Figura 1. Indicele de refracție al copolimerului este de 1,62. *Unghiul de extracție a luminii din joncțiune crește de la valoarea inițială de 17,09° în cazul diodei fără încapsulant la 28,42° pentru dispozitivul încapsulat cu polieterimidsulfona CBDA/6FADE:pBAPS 50:50. Eficiența de extracție a luminii la unghiul critic (η_{Cr}) se mărește în acest caz de 2,63 ori în raport cu dioda fără stratul de polieterimidsulfonă, în timp ce eficiența de extracție a luminii funcție de pierderile Fresnel (η_{Fr}) crește de 1,24 ori. Filmul prezintă o stabilitate termică bună, având IDT = 426 °C și Tg > 300 °C.*

Exemplul 3 (DOCDA/6FADE:pBAPS 25:75)

Într-un balon cu trei gături prevăzut cu agitator mecanic, condensator de reflux și admisie de azot, se introduc 7,90 ml de *N*-metil-2-pirolidonă (NMP) solvent anhidru. Sinteza copoliimidei are loc în două etape, cu obținerea de acid poliamic (PAA) în prima etapă și ciclodeshidratarea termică la forma de poliimidă (PI) în etapa a doua. Reacția decurge între cantități stoechiometrice de monomer de tip diamină și dianhidridă, la o concentrație de 15 % în greutate solide. La soluția în NMP obținută prin introducerea unui amestec de două diamine, 6FADE /pBAPS în raportul molar 25/75, respectiv 0,259 g (0,5 mmoli) 6FADE și 0,648 g (1,5 mmoli) pBAPS, se adaugă sub agitare, în porțiuni mici, 0,528 g (2 mmoli) dianhidrida DOCDA. Amestecul de reacție se menține sub agitare la temperatura camerei, timp de 12 ore, până se obține o soluție viscoasă de PAA. Soluția de PAA rezultată, turnată pe substrat de sticlă este supusă unui tratament termic controlat (80-275°C) pentru a realiza procesul de imidizare și a obține filme de PI.

Filmul de polieterimidsulfonă DOCDA/6FADE:pBAPS având raportul între diamine 25:75 este stabil dimensional. Principalele sale proprietăți optice și eficiența de extractie a radiației optice sunt sumarizate în Tabelul 1. Filmul are o transmitanță de 80,03 % la 450 nm, conform spectrelor prezentate în Figura 1. Indicele de refracție al copolimerului este de 1,67. Unghiul de extracție a luminii din joncțiune crește de la valoarea inițială de 17,09° în cazul diodei fără încapsulant la 29,41° pentru dispozitivul încapsulat cu polieterimidsulfona DOCDA/6FADE:pBAPS 25:75. Eficiența de extracție a luminii la unghiul critic (η_{Cr}) se mărește în acest caz de 2,79 ori în raport cu dioda fără stratul de polieterimidsulfonă, în timp ce eficiența de extracție a luminii funcție de pierderile Fresnel (η_{Fr}) crește de 1,26 ori. Filmul prezintă o stabilitate termică bună, având IDT = 415 °C și Tg = 205 °C.

Exemplul 4 (DOCDA/6FADE:pBAPS 50:50)

Într-un balon cu trei gături prevăzut cu agitator mecanic, condensator de reflux și admisie de azot, se introduc 8,15 ml de *N*-metil-2-pirolidonă (NMP) solvent anhidru. Sinteza copoliimidei are loc în două etape, cu obținerea de acid poliamic (PAA) în prima etapă și ciclodeshidratarea termică la forma de poliimidă (PI) în etapa a doua. Reacția decurge între cantități stoechiometrice de monomer de tip diamină și dianhidridă, la o concentrație de 15 % în greutate solide. La soluția în NMP obținută prin introducerea unui amestec de două diamine, 6FADE /pBAPS în raportul molar 50/50, respectiv 0,518 g (1 mmol) 6FADE și 0,432 g (1 mmol) pBAPS, se adaugă sub agitare, în porțiuni mici, 0,528 g (2 mmoli) dianhidrida DOCDA. Amestecul de reacție se menține sub agitare la temperatura camerei, timp de 12 ore, până se obține o soluție viscoasă de PAA. Soluția de PAA rezultată, turnată pe substrat de sticlă este supusă unui tratament termic controlat (80-275°C) pentru a realiza procesul de imidizare și a obține filme de PI.

Filmul de polieterimidsulfonă DOCDA/6FADE:pBAPS având raportul între diamine 50:50 este stabil dimensional. Principalele sale proprietăți optice și eficiența de extractie a radiației optice sunt sumarizate în Tabelul 1. Filmul are o transmitanță de 80,78 % la 450 nm, conform spectrelor prezentate în Figura 1. Indicele de refracție al copolimerului este de 1,65. Unghiul de extracție a luminii din joncțiune crește de la valoarea inițială de 17,09° în cazul diodei fără încapsulant la 29,01° pentru dispozitivul încapsulat cu polieterimidsulfona DOCDA/6FADE:pBAPS 50:50. Eficiența de extracție a luminii la unghiul critic (η_{Cr}) se mărește în acest caz de 2,73 ori în raport cu dioda fără stratul de polieterimidsulfonă, în timp ce eficiența de extracție a luminii funcție de pierderile Fresnel (η_{Fr}) crește de 1,25 ori. Filmul prezintă o stabilitate termică bună, având IDT = 429 °C și Tg = 193 °C.

Exemplul 5 (DSDA:BOCA/pBAPS 50:50)

Într-un balon cu trei gături prevăzut cu agitator mecanic, condensator de reflux și admisie de azot, se introduc 8,10 ml de *N*-metil-2-pirolidonă (NMP) solvent anhidru. Sinteza copoliimidei are loc în două etape, cu obținerea de acid poliamic (PAA) în prima etapă și

cyclodeshidratarea termică la forma de poliimidă (PI) în etapa a doua. Reacția decurge între cantități stoechiometrice de monomer de tip diamină și dianhidridă, la o concentrație de 15 % în greutate solide. La soluția în NMP obținută prin introducerea a 0,865 g (2 mmoli) *p*BAPS se adaugă sub agitare, în porțiuni mici, un amestec de două dianhidride, DSDA/BOCA, în raportul molar 50/50, respectiv 0,358 g (1 mmol) DSDA și 0,248 g (1 mmol) BOCA. Amestecul de reacție menține păstrează sub agitare la temperatura camerei timp de 12 ore până se obține o soluție viscoasă de PAA. Soluția de PAA rezultată, turnată pe substrat de sticlă este supusă unui tratament termic controlat (80–275°C) pentru a realiza procesul de imidizare și a obține filme de PI.

Filmul de polieterimidsulfonă DSDA:BOCA/*p*BAPS având raportul între dianhidride 50:50 este stabil dimensional. Principalele sale proprietăți optice și eficiența de extracție a radiației optice sunt sumarizate în Tabelul 1. Filmul are o transmitanță de 78,07 % la 450 nm, conform spectrelor prezentate în Figura 1. Indicele de refracție al copolimerului este de 1,70. *Unghiul de extracție a luminii din joncțiune* crește de la valoarea inițială de 17,09° în cazul diodei fără încapsulant la 30,00° pentru dispozitivul încapsulat cu polieterimidsulfona DSDA:BOCA/*p*BAPS 50:50. *Eficiența de extracție a luminii la unghiul critic* (η_{Cr}) se mărește în acest caz de 2,89 ori în raport cu dioda fără stratul de polieterimidsulfonă, în timp ce *eficiența de extracție a luminii funcție de pierderile Fresnel* (η_{Fr}) crește de 1,27 ori. Filmul prezintă o stabilitate termică bună, având IDT = 424 °C și Tg = 299 °C.

Exemplul 6 (DSDA:BOCA/mBAPS 50:50)

Într-un balon cu trei gături prevăzut cu agitator mecanic, condensator de reflux și admisie de azot, se introduc 8,10 ml de *N*-metil-2-pirolidonă (NMP) solvent anhidru. Sinteza copoliimidei are loc în două etape, cu obținerea de acid poliamic (PAA) în prima etapă și cyclodeshidratarea termică la forma de poliimidă (PI) în etapa a doua. Reacția decurge între cantități stoechiometrice de monomer de tip diamină și dianhidridă, la o concentrație de 15 % în greutate solide. La soluția în NMP obținută prin introducerea a 0,865 g (2 mmoli) *m*BAPS se adaugă sub agitare, în porțiuni mici, un amestec de două dianhidride, DSDA/BOCA, în raportul molar 50/50, respectiv 0,358 g (1 mmol) DSDA și 0,248 g (1 mmol) BOCA. Amestecul de reacție se menține sub agitare la temperatura camerei timp de 12 ore până se obține o soluție viscoasă de PAA. Soluția de PAA rezultată, turnată pe substrat de sticlă este supusă unui tratament termic controlat (80–275°C) pentru a realiza procesul de imidizare și a obține filme de PI.

Filmul de polieterimidsulfonă DSDA:BOCA/*m*BAPS având raportul între dianhidride 50:50 este stabil dimensional. Principalele sale proprietăți optice și eficiența de extracție a radiației optice sunt sumarizate în Tabelul 1. Filmul are o transmitanță de 80,02 % la 450 nm, conform spectrelor prezentate în Figura 1. Indicele de refracție al copolimerului este de 1,68. *Unghiul de extracție a luminii din joncțiune* crește de la valoarea inițială de 17,09° în cazul diodei fără încapsulant la 29,60° pentru dispozitivul încapsulat cu polieterimidsulfona DSDA:BOCA/*m*BAPS 50:50. *Eficiența de extracție a luminii la unghiul critic* (η_{Cr}) se mărește în acest caz de 2,82 ori în raport cu dioda fără stratul de polieterimidsulfonă, în timp ce *eficiența de extracție a luminii funcție de pierderile Fresnel* (η_{Fr}) crește de 1,26 ori. Filmul prezintă o stabilitate termică bună, având IDT = 428 °C și Tg = 245 °C.

Tabelul 1. Proprietăți optice ale polimerilor sintetizați: transmitanță la 450 nm (T_{450}), indicele de refracție (n), unghiul critic sub care lumina ieșe din zona activă a diodei (θ_{critic}), eficiența de extracție a luminii la unghiul critic (η_{Cr}), eficiența de extracție a luminii funcție de pierderile Fresnel (η_{Fr}), raportul (η_{Cr}/η_{Cr*}) dintre eficiența de extracție a luminii la unghiul critic pentru dioda cu încapsulant și cea fără încapsulant (η_{Cr*}), și raportul (η_{Fr}/η_{Fr*}) dintre eficiența de extracție a luminii funcție de pierderile Fresnel pentru dioda cu și fără încapsulant (η_{Fr*}).

Ex.	Monomeri	Raport monomeri	T ₄₅₀ , %	n	θ _{critic} , °	η _{C_r} , %	η _{P_r} , %	η _{C_r} /η _{C_a}	η _{P_r} /η _{P_r*}
Set 1		Diamine 6FADE: pBAPS							
Ex.1	CBDA/6FADE:pBAPS	25:75	81,33	1,64	28,81	5,82	87,81	2,69	1,25
Ex.2	CBDA/6FADE:pBAPS	50:50	84,82	1,62	28,42	5,68	87,42	2,63	1,24
Ex.3	DOCDA/6FADE:pBAPS	25:75	80,03	1,67	29,41	6,03	88,36	2,79	1,26
Ex.4	DOCDA/6FADE:pBAPS	50:50	80,78	1,65	29,01	5,89	87,99	2,73	1,25
Set 2		Dianhidrid e DSDA: BOCA							
Ex.5	DSDA:BOCA/pBAPS	50:50	78,07	1,70	30,00	6,25	88,89	2,89	1,27
Ex.6	DSDA:BOCA/mBAPS	50:50	80,02	1,68	29,60	6,10	88,54	2,82	1,26

REVENDICARI

1. Compoziția unor copoliimide parțial aliciclice nesaturate între combinații de dianhidride de tip aromatic, de exemplu dianhidrida 3,3',4,4'-difenilsulfonă tetracarboxilică (DSDA) și respectiv aliciclic, de exemplu dianhidrida acidului ciclobutan-1,2,3,4-tetracarboxilic (CBDA), anhidrida acidului 5-(2,5-dioxotetrahidro-3-furanil)-3-metil-3-ciclohexen-1,2-dicarboxilic (DOCDA), dianhidrida acidului biciclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxilic (BOCA), luate în raport molar de 1:1 pentru cazul DSDA/BOCA și o combinație de diamine de tip aromatic, de exemplu 4,4'-(hexafluoroizopropiliden)dianilină (6FADE) și 2,2-bis[4-(4-aminofenoxy)fenil]sulfonă (*p*BAPS și *m*BAPS) luate în raportul de 1:1 și respectiv 1:3 pentru combinația 6FADE/*p*BAPS, care generează structuri polimere solubile și procesabile sub formă de filme stabile dimensional, cu o temperatuă de degradare peste 400°C și o temperatură de tranziție vitroasă între 193...299 °C și caracterizate prin aceea că prezintă combinația de proprietăți de refracție (indice de refracție >1.60), transmitanță (>80%) și termice (IDT > 400°C) proiectate.
2. Eficiența de extracție a luminii la unghiul critic (η_{Cr}) crește de 2,63...2,89 ori raportat la dioda fără stratul de încapsulant de polieterimidsulfonă, în timp ce eficiența de extractie a luminii funcție de pierderile Fresnel (η_{Fr}) crește de 1,24...1,27 ori, ori raportat la dioda fără stratul de încapsulant de polieterimidsulfonă, în funcție de tipul de structură sintetizat.

DESENE EXPLICATIVE

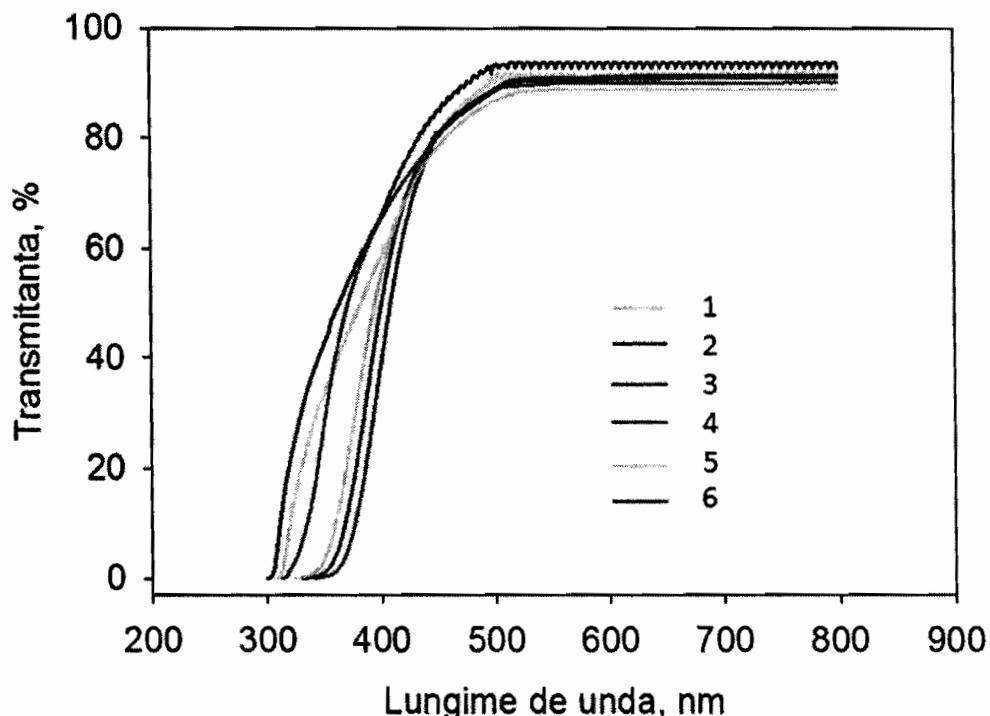


Figura 1. Transmitanță filmelor de polieterimidsulfonă: 1 - CBDA/6FADE:*p*BAPS 25:75; 2- CBDA/6FADE:*p*BAPS 50:50; 3- DOCDA/6FADE:*p*BAPS 25:75; 4- DOCDA/6FADE:*p*BAPS 50:50; 5- DSDA:BOCA/*p*BAPS 50:50; 6 - DSDA:BOCA/*m*BAPS 50:50