



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2024** BOPI nr. **5/2024**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 131123 B1; US 5071997

(54) **FILM POLIMERIC PE BAZĂ DE COPOLIIMIDĂ DE TIP
AROMATIC/ALICICLIC TRANSPARENTĂ CU ROL
DE ÎNCAPSULANT PENTRU DIODE CU PIERDERI OPTICE
REDUSE**



RO 134926 B1

1 Prezenta invenție se referă la un film polimeric pe bază de copoliimidă de tip aromatic/alilic transparentă cu rol de încapsulant pentru diode cu pierderi optice reduse.

3 Dioda electroluminiscentă (sau Light Emitting Diode) este un dispozitiv care produce
5 radiații în domeniul ultraviolet, vizibil sau infraroșu în urma polarizării joncțiunii p-n. Culoarea
7 luminii emise este influențată de compoziția și de starea semiconductorilor utilizați. Eficiența
9 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.

11 Literatura de brevete menționează diferite soluții pentru a crește eficiența de extracție
a radiației luminoase din diode electroluminiscente prin încapsularea dispozitivului cu un
13 material transparent și cu indice de refracție mare sau prin atașarea unui element optic.
Astfel, brevetul **US 5777433** propune reducerea pierderilor Fresnel și mărirea unghiului critic
15 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 (rășină epoxidică
17 sau material termoplastic) cu particule cu indice de refracție mare și dimensiuni între 10-1000
nm (TiO_2 , ZrO_2 , ZnSe , ZnS , MgO , Al_2O_3). Brevetul **US 6717362 B1** descrie prepararea unui
19 material de încapsulare caracterizat printr-un gradient al indicelui de refracție. Încapsulantul
poate fi compus din două straturi adiacente cu indici de refracție diferiți sau dintr-un singur
21 strat cu indice de refracție care descrește dinspre zona activă către exteriorul diodei. Pentru
a varia indicele de refracție se dopează încapsulantul (rășină epoxidică, policarbonat,
23 poliolefine, poliacrilați) 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.
25 Brevetele **US 0023545** și **US 7009213 B2** se referă la un element optic supus unei deformări
mecanice sau modelat, astfel încât să direcționeze o porțiune din lumina produsă de zona
27 activă perpendicular pe axa centrală a semiconductorului și a elementului optic. Brevetul
US 6987613 B2 descrie o altă abordare de îmbunătățire a eficienței de extracție a luminii prin
29 aplicarea unor lentile Fresnel și/sau a unui element holografic care difuzează lumina.
Brevetul **US 0152231 A1** prezintă ca metodă de eficientizare a extracției luminii din diode
31 electroluminiscente folosirea unui material încapsulant care include lentile interioare (plan
convexe) și exterioare (menisc convergent) având indici de refracție diferiți. Brevetul
33 **US 7466075 B2** urmărește extragerea radiației luminoase din diode prin introducerea mai
multor straturi active între cei doi electrozi, unul dintre electrozi fiind texturat pentru a defini
35 zonele de emisie 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
37 încapsulant (sau substrat) se inserează un element cu indice de refracție mai mic decât al
straturilor active sau al materialului de acoperire a diodei.

39 Brevetul **US 7531955 B2** utilizează în plus un element de spațiere între diodă și
încapsulant pentru o împrăștiere mai bună a luminii emise de dioda electroluminiscentă.
41 Documentul **US 0152573 A1** descrie o diodă cu încapsulant prin a cărui suprafață texturată
(cu ajutorul unor tehnici aditive sau substructive) se emite lumina reducând astfel reflexia
43 internă totală. Pentru a obține astfel de încapsulanți se poate folosi o matrită cu suprafață
neregulată. Brevetul **US 7646035 B2** descrie o diodă care este compusă dintr-un substrat
45 la care sunt alipite lentile cu suprafață toroidală, permițând formarea unei cavități în care se
introduce al doilea set de lentile cu indice de refracție mai mare. Lentilele pot fi obținute prin
47 distribuirea și tratarea unor materiale de încapsulare lichide pe substratul dispozitivului.

RO 134926 B1

Documentul **US 20100110551 A1** descrie prepararea unui film optic multifuncțional pentru mărirea eficienței de extracție a luminii din diode. Acesta include un substrat flexibil, un strat de umplere cu indice de refracție mare și opțional 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 **US 8076437 B2** 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 **US 7994527 B2** prezintă o diodă cu suport de (Al, Ga, In)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 **US 8134292 B2** face referire la încapsulanți pe bază de materiale luminescente care conțin fosfor, acoperite cu un strat izolator termic (polimeri, compuși ceramici sau sticlă). Brevetul **US 8895652 B2** prezintă o serie de materiale cu indici de refracție mari pentru încapsularea diodelor electroluminescente. Împachetarea dispozitivelor se face cu compozite 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. Documentele **US 0030194 A**, **US 7053419 B1**, **US 0148151 A1** și **US 8628 B2** vizează mărirea eficienței de extracție a luminii prin alipirea de joncțiune a unui element optic transparent (lentilă Fresnel sau lentilă cu diferite forme: emisferică, 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 semiconductoră, fie de întregul set de straturi care alcătuiesc dispozitivul. Documentul **WO 2015/059258 A1** este axat pe prepararea unui încapsulant polimeric în care se introduce o amestecură 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 emisferică deoarece lumina emisă de joncțiunea 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 emisferică.

Literatura de brevete referitoare la diode electroluminescente cu eficiență de extracție a radiației îmbunătățită prin utilizarea de încapsulanți este limitată la rășini epoxidice, policarbonat, poliiolefine, poliacrilați, polisiloxani și compozite 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 brevete 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 exemplu 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

RO 134926 B1

1 macromoleculelor și implicit complexul cu transfer de sarcină (CTC) - fenomen cunoscut
2 pentru impactul său negativ asupra caracteristicilor optice. Referitor la poliimidele care conțin
3 sulf, există o serie de brevete care folosesc dianhidrida 3,3',4,4'-difenilsulfonă tetracarboxilică
4 (DSDA) în reacție cu una sau mai multe diamine aromatice. Cererea de brevet **EP 0729996**
5 **A1** raportează poliimide obținute din DSDA și diamine aromatice cu grupe flexibile de tip
6 metilen. Filmele polimere sunt aproape transparente și au temperatura de inițiere a
7 descompunerii termice de peste 400°C. Documentul **US 5750641** descrie noi copoliimide pe
8 bază de DSDA și anhidrida 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) diftalică în combinație cu p-
9 fenilendiamina și o diamină cu grupe pendante de tip fluorenă. Aceste filme sunt trans-
10 parente și au birefringență negativă la 700 nm și sunt utilizabile ca straturi de îmbunătățire
11 a unghiului de vizualizare a imaginilor produse de afișajele cu cristale lichide. Brevetul
12 **US 6232428 B1** arată că poliimidele și copoliimidele obținute din dianhidride aromatice și
13 una sau două diamine dintre care cel puțin una conține gruparea sulfonă, au o transparență
14 bună care variază între 68-93% în funcție de combinația monomerilor și raportul lor molar
15 în reacția de sinteză. Mai mult, când se folosesc diamine (cu gruparea sulfonă) *para*-
16 substituite, transparența este mai mică decât în cazul diaminelor *meta*-substituite. În brevetul
17 **US 9850346 B2** sunt publicate poliimide pe bază de DSDA și diamina cicloalifatică 1,4-
18 diaminociclohexan sau 1,4-bis(aminometil)ciclohexan. Aceste materiale au transparență
19 extinsă din domeniul vizibil până în cel ultraviolet: 57-67% la 365 nm. Mai mult, poliimidele
20 pe bază de dianhidride aliciclice sunt relativ ușor de sintetizat și au avantajul unei
21 transparențe ridicate în domeniul vizibil. Brevetul **RO 131123 B1** prezintă o serie de
22 copoliimide obținute pornind de la dianhidrida acidului biciclo [2,2,2]-octan-2,3,5,6-tetra-
23 carboxilic (BOCA) și unele diamine aromatice. Producții invenției conduc la filme termostabile
24 și cu transparență optică cuprinsă între 80...85%.

25 Există puține publicații care discută concomitent ambele proprietăți optice pentru
26 această categorie de polimeri, dar ele nu soluționează problema pierderilor optice în diode
27 electroluminiscente. Cererea de brevet **EP 0280801 A1** prezintă un set de poliimide pe bază
28 de DSDA și diamine aromatice *meta*-substituite a căror indice de refracție se apropie de 1,7.
29 Transmitanța filmului de poliimidă DSDA/3,3'-diaminodifenilsulfonă obținut din soluția în N,N-
30 dimetilacetamidă la 500 nm este de 90%. Documentul **US 0065278 A1** prezintă o serie de
31 poliimide, cu indici de refracție mari (~ 1,66 la 600 nm) și transparență ridicată (-86% la 400
32 nm), obținute din dianhidrida Bisfenol A și diamine aromatice (4,4'-oxidianilină, 4,4'-
33 diaminodifenilsulfonă, 3,3'-diaminodifenilsulfonă, 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]-sulfonă, 2,2-
34 bis[4-(3-aminofenoxi)fenil]-sulfonă și 9,9-bis(4-aminofenil)fluoren). Filmele obținute prin
35 imidizarea termică a acizilor poliamici corespunzători pot fi utilizate ca straturi intermediare
36 între structura de bază a diodei și materialul de încapsulare sau ca lentile oftalmice.

37 Studiarea literaturii de brevete arată că există cerere pentru materiale de încapsulare
38 a diodelor electroluminiscente, dar nu s-a raportat până acum asocierea într-o balanță
39 optimă a proprietăților impuse de această aplicație, și anume: indice de refracție mai mare
40 de 1,60, transparență optică $\geq 80\%$, rezistență termică mare și adeziune interfacială bună.
41 Un polimer care răspunde unor astfel de cerințe poate fi o structură copoliimidică parțial
42 aliciclică.

43 Problema pe care o rezolvă invenția propusă este aceea de a realiza o asociere
44 optimă de monomeri (dianhidride/diamine, aromatice/aliciclice), de a stabili parametrii optimi
45 de sinteză și de a obține materiale care să combine caracteristicile de transparență și
46 refracție necesare eficientizării extracției luminii din diode cu pierderi optice minime. Scopul
47 invenției este acela de a obține copolimeri imidici având compoziții chimice care să conducă
la proprietățile vizate pentru a eficientiza extragerea luminii din diode.

RO 134926 B1

Filmul polimeric pe bază de copoliimide de tip aromatic/alicyclic, conform invenției, se obține prin combinarea într-un raport stoichiometric de 1:1 a monomerilor funcționali de tip dianhidridă și diamină, respectiv a dianhidridei acidului ciclobutan-1,2,3,4-tetracarboxilic - cu un amestec de două diamine aromatice luate în raport molar de 1:1 sau 1:3 de diamina 4,4'-(hexafluoroizopropiliden)dianilină:2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]sulfonă, filmul de polieterimidsulfonă obținut prezintă o transparență de 81,33...84,82%, un indice de refracție de 1,62...1,64, o temperatură inițială de degradare de 426...431°C și o temperatură de tranziție vitrosă > 300°C.

Filmul polimeric pe bază de copoliimide de tip aromatic/alicyclic, conform invenției, se obține și prin combinarea în raport stoichiometric de 1:1 a monomerilor funcționali de tip dianhidridă și diamină, respectiv a dianhidridei aliciclice nesaturate a acidului 5-(2,5-dioxotetrahidro-3-furanil)-3-metil-3-ciclohexen-1,2-dicarboxilic - cu un amestec de două diamine aromatice luate în raport molar de 1:1 sau 1:3 de diamina 4,4'-(hexafluoroizopropiliden)dianilină : 2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]sulfonă, filmul de polieterimidsulfonă obținut prezintă o transparență de 80,03...80,78%, un indice de refracție de 1,65...1,67, o temperatură inițială de degradare de 415...429°C și o temperatură de tranziție vitrosă > 300°C.

Filmul polimeric pe bază de copoliimide de tip aromatic/alicyclic, conform invenției, se mai obține prin combinarea în raport stoichiometric de 1:1 a monomerilor funcționali de tip dianhidridă și diamină, respectiv a unui amestec de două dianhidride de tip aromatic/alicyclic nesaturat luate în raport molar de 1:1 de dianhidridă aromatică 3,3',4,4'-difenilsulfonă tetracarboxilică : dianhidrida aliciclică nesaturată a acidului biciclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxilic cu o diamină aromatică, diamina bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]sulfonă, filmul de polieterimidsulfonă obținut prezintă o transparență de 78,07%, un indice de refracție de 1,70, o temperatură inițială de degradare de 424°C și o temperatură de tranziție vitrosă > 300°C.

Filmul polimeric pe bază de copoliimide de tip aromatic/alicyclic, conform invenției, se mai obține și prin combinarea în raport stoichiometric de 1:1 a monomerilor funcționali de tip dianhidridă și diamină, respectiv a unui amestec de două dianhidride de tip aromatic/alicyclic nesaturat luate în raport molar de 1:1 a dianhidridă aromatică 3,3',4,4'-difenilsulfonă tetracarboxilică : dianhidrida aliciclică nesaturată a acidului biciclo[2,2,2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxilic - cu o diamină aromatică, diamina bis[4-(3-aminofenoxi)fenil]sulfonă, filmul de polieterimidsulfonă obținut prezintă o transparență de 80,02%, un indice de refracție de 1,68, o temperatură inițială de degradare de 428°C și o temperatură de tranziție vitrosă > 300°C.

Invenția prezintă următoarele avantaje: se obțin filme poliimidice caracterizate simultan prin transparență mare în domeniul vizibil, stabilitate termică înaltă și indice de refracție mare. De asemenea, filmele sunt flexibile și ușor procesabile. Totodată eficiența de extracție a luminii la unghiul critic (n_{Cr}) crește de 2,63...2,89 ori raportat la dioda fără stratul de încapsulant de polieterimidsulfonă, în timp ce eficiența de extracție 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 polimerică sintetizată.

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 adecvați 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 extracție a luminii generate de zona activă a dispozitivului (diodă). Acest fapt este datorat indicelui de refracție a PI utilizate, apropiat de cel al joncțiunii p-n, și respectiv transparenței mari în domeniul vizibil a acesteia, precum și termostabilității sale foarte bune.

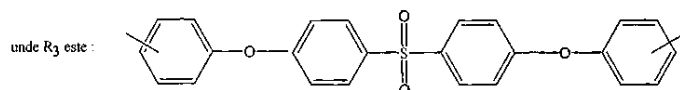
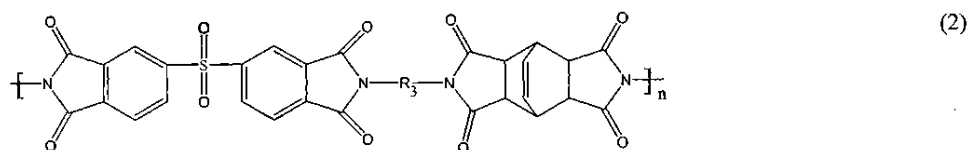
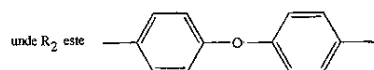
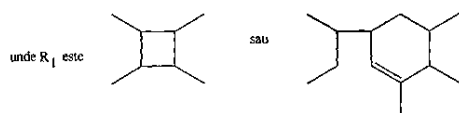
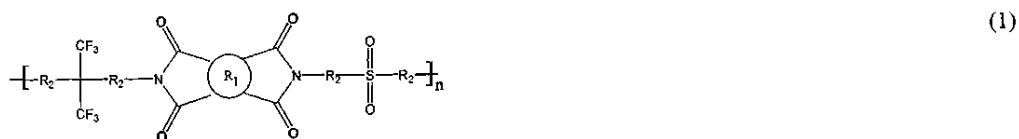
RO 134926 B1

1 Inventția descrie obținerea unor noi copoliimide, cu o compoziție specială, parțial
aliciclice prin asocierea selectivă a trei monomeri, de tip dianhidridă și diamină, dintre care
3 cel puțin un monomer conține gruparea sulfonă (SO₂) și un alt monomer are caracter aliciclic.
Copolimerizarea, utilizată ca metodă de sinteză, permite obținerea unor compoziții care
5 conduc la structuri solubile și capabile să formeze filme polimere stabile dimensional, caracte-
rize prin transparență optică, indice de refracție mare, rezistență termică, și stabilitate
7 chimică. Efectul indus de sinergismul modificărilor structurale ale catenei polimere asupra
proprietăților proiectate permite obținerea de materiale adecvate cerințelor propuse. S-au
9 sintetizat două serii de polieterimidsulfone pornind de la:

- un monomer bifuncțional de tip dianhidridă aliciclică și respectiv două diamine
11 aromatische, dintre care una conține gruparea SO₂ și cealaltă este fluorurată;

- doi monomeri bifuncționali de tip dianhidridă, dintre care unul este aromatic
13 conținând gruparea SO₂, iar celălalt aliciclic, respectiv o diamină aromatică care conține
gruparea SO₂, având funcțiunile aminice catenate în pozițiile *meta* sau *para*.

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



41

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

RO 134926 B1

Diaminele pot avea o structură de bază care să conțină o alternanță între ciclurile aromatice, legăturile unghiulare create de punți eterice și grupele 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-aminofenoxi)fenil]sulfonă (*p*BAPS) și bis[4-(3-aminofenoxi)fenil]sulfonă (*m*BAPS). Ținând cont că gruparea SO₂ mărește indicele de refracție și gruparea -CF₃ favorizează transparența, pentru setul (1) de polieterimidsulfone s-au folosit două rapoarte diferite privind conținutul diaminelor selectate 6FADE și *p*BAPS, și anume: 1:1 și respectiv 1:3. Setul (2) de copoliimide utilizează o singură diamină aromatică (BAPS), umărindu-se efectul creat de gruparea SO₂, puntea eter și modul în care sunt poziționate funcționalitățile aminice (forma *meta* sau *para*). Dianhidridele utilizate în prezenta invenție sunt de două tipuri: aliciclice și respectiv aromatice. Exemplele de dianhidride aliciclice folosite în acest brevet includ, dar nu sunt limitate la următoarele: dianhidrida acidului ciclobutan-1,2,3,4-tetracarboxilic (CBDA) sau anhidrida acidului 5-(2,5-dioxotetrahydro-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). Exemplele de dianhidride aromatice folosite în acest brevet includ, dar nu sunt limitate la: dianhidrida 3,3',4,4'-difenilsulfon-tetracarboxilic (DSDA). Setul (1) de copoliimide utilizează o singură dianhidridă cu structură fie de tip simetric și rigid (de exemplu CBDA), fie de tip nesimetric și flexibil (de exemplu DOCDA). Setul (2) de copoliimide utilizează o combinație de două dianhidride de tip aromatic (de exemplu DSDA) și aliciclic (de exemplu BOCA) în rapoarte molare de 1:1.

Invenția se bazează pe sinergia efectelor generale de geometrie și natura chimică aromatică/aliciclică a moleculelor selectate de dianhidridă. Polimerii propuși asociază dianhidride de tip aromatic/aliciclic cu structuri de tip rigid/flexibil pentru un impact pozitiv asupra balanței de proprietăți optice și termice. Conform invenției, unele dintre compozițiile propuse conduc la structuri de copoliimide care au în catena de bază legături duble reactive, care provin din secvențele dianhidridei aliciclice BOCA, permițând o reticulare suplimentară a filmului de polimer, având ca efect creșterea indicelui de refracție, a stabilității termice finale și, implicit, creșterea rezistenței termo-oxidative (tabelul 1 - setul (2)). Prezența în structura copoliimidei a grupelor cu polarizabilitate înaltă (fenil, sulfonă, eter) combinată cu reticularea generată de nesaturările din secvențele BOCA favorizează obținerea de produși cu indice de refracție ridicat. Pe de altă parte, includerea în structura copoliimidei a unor unități aliciclice (provenind de la dianhidridele BOCA, CBDA sau DOCDA), a unor grupe cu caracter puternic electronegativ (-CF₃) 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, produșii sintetizați sunt solubili în solvenți aprotici dipolari (NMP, dimetilacetamidă, N,N-dimetilformamidă, dimetilsulfoxid) și prezintă stabilitate termică înaltă.

Materialele la care face referire prezenta invenție pot fi utilizate în opto-electronică drept acoperiri termostabile, transparente și cu indice de refracție mare pentru încapsularea diodelor electroluminiscente având eficiență mărită de extracție a radiației luminoase, implicit pierderi optice reduse.

În continuare se dau 6 exemple de realizare a invenției, care au legătură și cu figura 1 care reprezintă transmitanța filmelor de polieterimidsulfonă (1 - CBDA/6FADE:*p*BAPS 1:3, 2 - CBDA/6FADE:*p*BAPS 1:1, 3 - DOCDA/6FADE:*p*BAPS 1:3, 4 - DOCDA/6FADE:*p*BAPS 1:1, 5 - DSDA:BOCA/*p*BAPS 1:1, 6 - DSDA:BOCA/*m*BAPS 1:1)

RO 134926 B1

1 Exemplul 1 (CBDA/6FADE:*p*BAPS 1:3)

Într-un balon cu trei gâturi 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 stoichiometrice 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 cu *p*BAPS în raportul molar 1:3, respectiv 0,259 g (0,5 mmoli) 6FADE și 0,648 g (1,5 mmoli) *p*BAPS, 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 h, pentru a obține o soluție vâscoasă de PAA. O parte din soluția de PAA rezultată se toarnă pe substrat de sticlă, fiind supusă unui tratament termic controlat (80...275°C) pentru a realiza procesul de imidizare și a obține filmul de copoliimidă.

Filmul de polieterimidsulfonă CBDA/6FADE:*p*BAPS având raportul între diamine 1:3 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 fig. 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 polieterimidsulfonă CBDA/6FADE:*p*BAPS 1:3. 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 (T_g) mai mare de 300°C.

25 Exemplul 2 (CBDA/6FADE:*p*BAPS 1:1)

Într-un balon cu trei gâturi 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 stoichiometrice 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 cu *p*BAPS în raportul molar 1:1, respectiv 0,518 g (1 mmol) 6FADE și 0,432 g (1 mmol) *p*BAPS, 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 h, pentru a obține o soluție vâscoasă de PAA. O parte din soluția de PAA rezultată, se toarnă pe substrat de sticlă, fiind supusă unui tratament termic controlat (80...275°C) pentru a realiza procesul de imidizare și a obține filmul de copoliimidă.

Filmul de polieterimidsulfonă CBDA/6FADE:*p*BAPS având raportul între diamine 1:1 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 fig. 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 polieterimidsulfonă CBDA/6FADE:*p*BAPS 1:1. 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 $T_g > 300^\circ\text{C}$.

Exemplul 3 (DOCD/6FADE:pBAPS 1:3)

Într-un balon cu trei gâturi 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 stoichiometrice 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 cu *p*BAPS în raportul molar 1:3, respectiv 0,259 g (0,5 mmoli) 6FADE și 0,648 g (1,5 mmoli) *p*BAPS, se adaugă sub agitare, în porțiuni mici, 0,528 g (2 mmoli) dianhidrida DOCD. Amestecul de reacție se menține sub agitare la temperatura camerei, timp de 12 h, pentru a obține o soluție vâscoasă de PAA. O parte din soluția de PAA rezultată se toarnă pe substrat de sticlă, fiind supusă unui tratament termic controlat (80...275°C) pentru a realiza procesul de imidizare și a obține filmul de copoliimidă.

Filmul de polieterimidsulfonă DOCD/6FADE:pBAPS având raportul între diamine 1:3 este stabil dimensional. Principalele sale proprietăți optice și eficiența de extracție a radiației optice sunt sumarizate în tabelul 1. Filmul are o transmitanță de 80,03% la 450 nm, conform spectrelor prezentate în fig. 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 DOCD/6FADE:pBAPS 1:3. 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 polieterimidsulfona, 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 (DOCD/6FADE:pBAPS 1:1)

Într-un balon cu trei gâturi 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 stoichiometrice 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 cu *p*BAPS în raportul molar 1:1, respectiv 0,518 g (1 mmol) 6FADE și 0,432 g (1 mmol) *p*BAPS, se adaugă sub agitare, în porțiuni mici, 0,528 g (2 mmoli) dianhidrida DOCD. Amestecul de reacție se menține sub agitare la temperatura camerei, timp de 12 h, pentru a obține o soluție vâscoasă de PAA. O parte din soluția de PAA rezultată se toarnă pe substrat de sticlă, fiind supusă unui tratament termic controlat (80-275°C) pentru a realiza procesul de imidizare și a obține filmul de copoliimidă.

Filmul de polieterimidsulfonă DOCD/6FADE:pBAPS având raportul între diamine 1:1 este stabil dimensional. Principalele sale proprietăți optice și eficiența de extracție a radiației optice sunt sumarizate în tabelul 1. Filmul are o transmitanță de 80,78% la 450 nm, conform spectrelor prezentate în fig. 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 polieterimidsulfonă DOCD/6FADE:pBAPS 1:1. 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.

RO 134926 B1

1 **Exemplul 5** (DSDA:BOCA/*p*BAPS 1:1)

2 Într-un balon cu trei găuri prevăzut cu agitator mecanic, condensator de reflux și
3 admisie de azot, se introduc 8,10 ml de N-metil-2-pirolidonă (NMP) solvent anhidru. Sinteza
4 copoliimidei are loc în două etape, cu obținerea de acid poliamic (PAA) în prima etapă și
5 ciclodeshidratarea termică la forma de poliimidă (PI) în etapa a doua. Reacția decurge între
6 cantități stoichiometrice de monomer de tip diamină și dianhidridă la o concentrație de 15%
7 în greutate solide. La soluția în NMP obținută prin introducerea a 0,865 g (2 mmoli) *p*BAPS
8 se adaugă sub agitare, în porțiuni mici, un amestec de două dianhidride, DSDA cu BOCA,
9 în raportul molar 1:1, respectiv 0,358 g (1 mmol) DSDA și 0,248 g (1 mmol) BOCA. Ameste-
10 cul de reacție se menține sub agitare la temperatura camerei timp de 12 h pentru a obține
11 o soluție vâscoasă de PAA. O parte din soluția de PAA rezultată se toarnă pe substrat de
12 sticlă, fiind supusă unui tratament termic controlat (80-275°C) pentru a realiza procesul de
13 imidizare și a obține filmul de copoliimidă.

14 Filmul de polieterimidsulfonă DSDA:BOCA/*p*BAPS având raportul între dianhidride
15 1:1 este stabil dimensional. Principalele sale proprietăți optice și eficiența de extracție a
16 radiației optice sunt sumarizate în tabelul 1. Filmul are o transmitanță de 78,07% la 450 nm,
17 conform spectrelor prezentate în fig. 1. Indicele de refracție al copolimerului este de 1,70.
18 Unghiul de extracție a luminii din joncțiune crește de la valoarea inițială de 17,09° în cazul
19 diodei fără încapsulant la 30,00° pentru dispozitivul încapsulat cu polieterimidsulfonă
20 DSDA:BOCA/*p*BAPS 1:1. Eficiența de extracție a luminii la unghiul critic (η_{Cr}) se mărește în
21 acest caz de 2,89 ori în raport cu dioda fără stratul de polieterimidsulfonă, în timp ce eficiența
22 de extracție a luminii funcție de pierderile Fresnel (η_{Fr}) crește de 1,27 ori. Filmul prezintă o
23 stabilitate termică bună, având IDT = 424°C și Tg = 299°C.

24 **Exemplul 6** (DSDA:BOCA/*m*BAPS 1:1)

25 Într-un balon cu trei găuri prevăzut cu agitator mecanic, condensator de reflux și
26 admisie de azot, se introduc 8,10 ml de N-metil-2-pirolidonă (NMP) solvent anhidru. Sinteza
27 copoliimidei are loc în două etape, cu obținerea de acid poliamic (PAA) în prima etapă și
28 ciclodeshidratarea termică la forma de poliimidă (PI) în etapa a doua. Reacția decurge între
29 cantități stoichiometrice de monomer de tip diamină și dianhidridă la o concentrație de 15%
30 în greutate solide. La soluția în NMP obținută prin introducerea a 0,865 g (2 mmoli) *m*BAPS
31 se adaugă sub agitare, în porțiuni mici, un amestec de două dianhidride, DSDA cu BOCA,
32 în raportul molar 1:1, respectiv 0,358 g (1 mmol) DSDA și 0,248 g (1 mmol) BOCA. Ames-
33 tecul de reacție se menține sub agitare la temperatura camerei timp de 12 h pentru a obține
34 o soluție vâscoasă de PAA. O parte din soluția de PAA rezultată, se toarnă pe substrat de
35 sticlă, fiind supusă unui tratament termic controlat (80-275°C) pentru a realiza procesul de
36 imidizare și a obține filmul de copoliimidă.

37 Filmul de polieterimidsulfonă DSDA:BOCA/*m*BAPS având raportul între dianhidride
38 1:1 este stabil dimensional. Principalele sale proprietăți optice și eficiența de extracție a
39 radiației optice sunt sumarizate în tabelul 1. Filmul are o transmitanță de 80,02% la 450 nm,
40 conform spectrelor prezentate în fig. 1. Indicele de refracție al copolimerului este de 1,68.
41 Unghiul de extracție a luminii din joncțiune crește de la valoarea inițială de 17,09° în cazul
42 diodei fără încapsulant la 29,60° pentru dispozitivul încapsulat cu polieterimidsulfona
43 DSDA:BOCA/*m*BAPS 1:1. Eficiența de extracție a luminii la unghiul critic (η_{Cr}) se mărește în
44 acest caz de 2,82 ori în raport cu dioda fără stratul de polieterimidsulfonă, în timp ce eficiența
45 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.

RO 134926 B1

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

Tabel

Ex.	Monomeri	Raport monomeri	T_{450} , %	n	θ_{critic} , °	η_{Cr} , %	η_{Fr} , %	$\eta_{\text{Cr}}/\eta_{\text{Cr}^*}$	$\eta_{\text{Fr}}/\eta_{\text{Fr}^*}$
Set 1		Diamine 6FADE: p BAPS							
Ex. 1	CBDA/6FADE: p BAPS	1:3	81,33	1,64	28,81	5,82	87,81	2,69	1,25
Ex. 2	CBDA/6FADE: p BAPS	1:1	84,82	1,62	28,42	5,68	87,42	2,63	1,24
Ex. 3	DOCDA/6FADE: p BAPS	1:3	80,03	1,67	29,41	6,03	88,36	2,79	1,26
Ex. 4	DOCDA/6FADE: p BAPS	1:1	80,78	1,65	29,01	5,89	87,99	2,73	1,25
Set 2		Dianhidride DSDA: BOCA							
Ex. 5	DSDA:BOCA/ p BAPS	1:1	78,07	1,70	30,00	6,25	88,89	2,89	1,27
Ex. 6	DSDA:BOCA/ m BAPS	1:1	80,02	1,68	29,60	6,10	88,54	2,82	1,26

RO 134926 B1

Revendicări

1

3 1. Film polimeric pe bază de copoliimidă de tip aromatic/aliciclic, **caracterizat prin**
5 **aceea că**, se obține prin combinarea într-un raport stoichiometric de 1:1 a monomerilor
7 funcționali de tip dianhidridă și diamină, respectiv a dianhidridei acidului ciclobutan-1,2,3,4-
9 tetracarboxilic - cu un amestec de două diamine aromatice luate în raport molar de 1:1 sau
11 1:3 de diamina 4,4'-(hexafluoroizopropiliden)dianilină:2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]sulfonă,
13 filmul de polieterimidsulfonă obținut prezintă o transparență de 81,33...84,82%, un indice de
15 refracție de 1,62...1,64, o temperatură inițială de degradare de 426...431 °C și o temperatură
17 de tranziție vitroasă > 300 °C.

11 2. Film polimeric pe bază de copoliimidă de tip aromatic/aliciclic, **caracterizat prin**
13 **aceea că**, se obține prin combinarea în raport stoichiometric de 1:1 a monomerilor funcționali
15 de tip dianhidridă și diamină, respectiv a dianhidridei aliciclice nesaturată a acidului 5-(2,5-
17 dioxotetrahidro-3-furanil)-3-metil-3-ciclohexen-1,2-dicarboxilic - cu un amestec de două
19 diamine aromatice luate în raport molar de 1:1 sau 1:3 de diamina 4,4'-
(hexafluoroizopropiliden)dianilină:2,2-bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]sulfonă, filmul de
polieterimidsulfonă obținut prezintă o transparență de 80,03...80,78%, un indice de refracție
de 1,65...1,67, o temperatură inițială de degradare de 415...429 °C și o temperatură de
tranziție vitroasă > 300 °C.

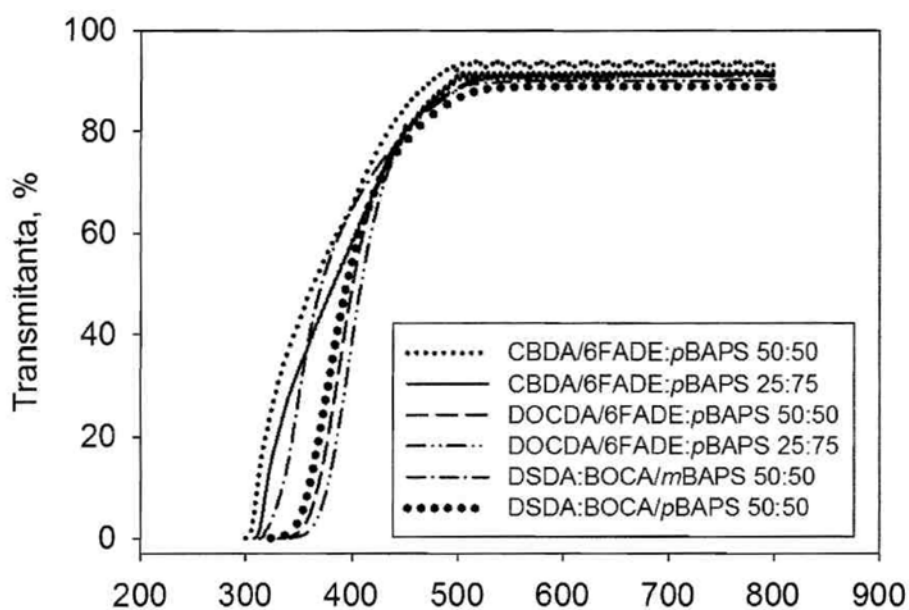
21 3. Film polimeric pe bază de copoliimidă de tip aromatic/aliciclic, **caracterizat prin**
23 **aceea că**, se obține prin combinarea în raport stoichiometric de 1:1 a monomerilor funcționali
25 de tip dianhidridă și diamină, respectiv a unui amestec de două dianhidride de tip
27 aromatic/aliciclic nesaturat luate în raport molar de 1:1 de dianhidrida aromatică 3,3',4,4'-
difenilsulfonă tetracarboxilică:dianhidrida aliciclică nesaturată a acidului biciclo[2,2,2]oct-7-
ene-2,3,5,6-tetracarboxilic cu o diamină aromatică, diamina bis[4-(4-aminofenoxi) fenil]
sulfonă, filmul de polieterimidsulfonă obținut prezintă o transparență de 78,07%, un indice
de refracție de 1,70, o temperatură inițială de degradare de 424 °C și o temperatură de
tranziție vitroasă > 300 °C.

29 4. Film polimeric pe bază de copoliimidă de tip aromatic/aliciclic, **caracterizat prin**
31 **aceea că**, se obține prin combinarea în raport stoichiometric de 1:1 a monomerilor funcționali
33 de tip dianhidridă și diamină, respectiv a unui amestec de două dianhidride de tip
35 aromatic/aliciclic nesaturat luate în raport molar de 1:1 a dianhidridă aromatică 3,3',4,4'-
difenilsulfonă tetracarboxilică:dianhidrida aliciclică nesaturată a acidului biciclo[2,2,2]oct-7-
ene-2,3,5,6-tetracarboxilic - cu o diamină aromatică, diamina bis[4-(3-aminofenoxi) fenil]
sulfonă, filmul de polieterimidsulfonă obținut prezintă o transparență de 80,02%, un indice
de refracție de 1,68, o temperatură inițială de degradare de 428 °C și o temperatură de
37 tranziție vitroasă > 300 °C.

(51) Int.Cl.

C08G 73/10 (2006.01);

H01L 33/52 (2010.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 204/2024