



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2020 00528**

(22) Data de depozit: **21/08/2020**

(41) Data publicării cererii:
28/02/2022 BOPI nr. **2/2022**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ 41A,
IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **SERBEZEANU DIANA, ȘOS.NICOLINA
NR.90, BL.1001, SC.B, ET.2, AP.8, IAȘI, IS,
RO;**

• **VLAD-BUBULAC TĂCHIȚĂ,
ALEEA TUDOR NECULAI, NR.23, BL.953,
SC.B, ET.2, AP.7, IAȘI, IS, RO;**
• **AFLORI MAGDALENA,
STR. GRIGORE URECHE NR. 1,
BL. MĂRĂCINEANU, ET. II, AP. 9, IAȘI, IS,
RO;**
• **ENACHE ALEXANDRU ALIN,
STR.TOCILEI, NR.25, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNEI DIANHIDRIDE PE BAZĂ
DE CICLOHEXANONĂ UTILIZATĂ ÎN PREPARAREA
DE FILME POLIESTERIMIDICE FLEXIBILE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor filme poliesterimidice flexibile înalt performante. Procedeu, conform invenției, constă în sinteza într-o singură etapă a unui monomer bifuncțional de tip bisanhidridă prin reacția de condensare a funcțiunii -OH fenolic din 2,6-bis-(4-hidroxibenziliden) ciclohexanonă cu gruparea -COCl a clorurii trimetilice, urmat de reacția de policondensare în două etape a bisanhidridei cu diamine aromaticecomerciale cu obținerea acidului

poliamidic prin adăugarea dianhidridei solide la soluția obținută prin dizolvarea diaminei în N-metilpirolidonă, care prin turnarea pe plăci de sticlă și aplicarea unui regim termic cuprins între 50 și 200°C, duce la obținerea de filme poliesterimidice flexibile, omogene, cu transparență ridicată, rugozitate redusă și caracteristici hidrofile.

Revendicări: 2



**Procedeu de obținere a unei dianhidride pe bază de ciclohexanonă
utilizată în prepararea de filme poliesterimidice flexibile**

Prezenta invenție face referire la un procedeu de sinteză a unui monomer bifuncțional de tip bisanhidridă ce conține unități ciclohexanonă, utilizat în reacții de policondensare cu diferite diamine aromatice, în vederea obținerii de noi materiale poliesterimidice înalt performante, sub formă de filme flexibile.

Poliimidele reprezintă o clasă de polimeri heterociclici de înaltă performanță, care conțin ciclul imidic de-a lungul catenei macromoleculare [1-5]. Acești polimeri se pot clasifica în poliimide alifatică, semiaromatice, aromatice, poliimide cu substituenți în catena laterală, poliimide funcționalizate ș.a.m.d. Caracteristicile comune ale poliimidelor sunt stabilitatea termică ridicată, proprietățile mecanice excelente, temperaturile de tranziție sticloasă ridicate etc. Însă, datorită insolubilității sau solubilității reduse în solvenții organici, consecință a caracteristicilor inerente ale poliimidelor complet aromatice precum polaritatea înaltă, capacitatea de asociere a forțelor intermoleculare cât și rigiditatea moleculară avansată, prelucrabilitatea materialelor de tip poliimidic are de suferit, reprezentând unul dintre neajunsurile majore în extinderea aplicațiilor acestei clase de polimeri. Ca urmare, pentru obținerea de poliimide amorfe solubile în solvenți organici, s-a recurs la derivatizarea structurală a acestei clase de polimeri, prin încorporarea între ciclurile aromatice a unor grupări flexibilizante, cum ar fi de exemplu grupele eter, ester, izopropiliden, hexafluoroizopropiliden etc. ori a unor unități cardo sau unități necoplanare.

Poliesterimidele sunt polimeri ce conțin în lanțul macromolecular, alături de nucleeele aromatice, atât ciclul imidic cât și legătura esterică [6, 7]. Dacă în privința proprietăților mecanice, poliimidele, datorită structurii lor aromatice rigide, prezintă unele neajunsuri, în privința proprietăților electro-izolatoare, ele depășesc exigențele existente în tehnică. De cealaltă parte, poliesterii aromatici au de asemenea stabilitate termică precum și proprietăți mecanice rezonabile [8]. Ca urmare, o combinație inteligentă a celor două tipuri de structuri, realizată prin introducerea grupelor esterice preformate în catena unei poliimide aromatice poate conduce la obținerea de polimeri extrem de valoroși, care să însumeze performanțele notabile ale celor două clase de polimeri. Există puține date în literatura de specialitate referitoare la materialele de tip poliesterimidic sub formă de filme flexibile, ca urmare a prezenței în lanțul macromolecular a grupei ester, care perturbă această capabilitate a materialului. Însă, utilizarea unor monomeri care să conțină gruparea ester preformată este de așteptat să rezolve aceste neajunsuri.

În brevetul US 3377321 se prezintă sinteza unui nou diacid aromatic cu grupe imidice preformate și prepararea unor noi poliesterimide. Procedul prezintă avantajul că permite obținerea de polimeri ce pot fi folosiți ca acoperiri și fibre [9].

Brevetul US4267231A prezintă modul de obținere a unor noi emailuri pe baza de fire poliesterimidice ce pot fi folosite drept conductori electrici. Un dezavantaj al acestui procedeu este că implică utilizarea a minim trei sau patru monomeri pentru obținerea de poliesterimide [10].

Brevetul US4921761A prezintă prepararea unei rășini poliesterimidice ca produs de reacție al unui amestec multicomponent format din (A) un acid dicarboxilic conținând grupe imidice preformate, derivați ai acestuia, sau amestecuri ale acestuia; (B) un acid tricarboxilic, derivați ai acestuia, sau amestecuri ale acestuia (C) un diol și (D) cu triol alifatic. La fel ca și în cazul brevetului prezentat anterior, un dezavantaj notabil al acestei invenții constă în impredictibilitatea structurală a rășinii, ca urmare a sistemelor multicomponente utilizate în producerea materialului poliesterimidic [11].

În cadrul invenției de față sunt rezolvate trei probleme tehnice. Prima problemă tehnică pe care o rezolvă invenția de față constă în stabilirea unui procedeu de sinteză a unui monomer de tip dianhidridă ce conține unitatea de ciclohexanonă, prin reacția de condensare a funcțiunii -OH fenolic din 2,6-bis-(4-hidroxibenziliden)ciclohexanonă (DHCH) cu gruparea -COCl a clorurii trimelitice (TCM).

Invenția de față înlătură dezavantajele de mai sus, prin aceea că:

- permite obținerea unui monomer de tip bisanhidridă, printr-un procedeu cu o singură etapă de sinteză, care poate fi reprodusă la scară mare;
- dianhidrida obținută ce conține în moleculă atât unitatea de ciclohexanonă, cât și gruparea ester preformată prezintă un grad de puritate înalt, obținut în urma unui procedeu simplu de purificare;
- dianhidrida obținută prezintă o reactivitate chimică înaltă și poate fi utilizată în reacții de polimerizare, în special în reacții de policondensare.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, cu referire la obținerea de monomer de tip dianhidridic care conține ciclohexanonă figura 1, ce reprezintă:

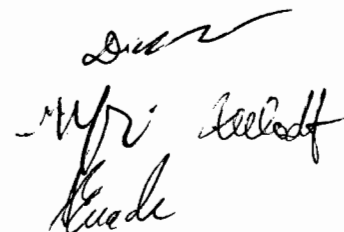
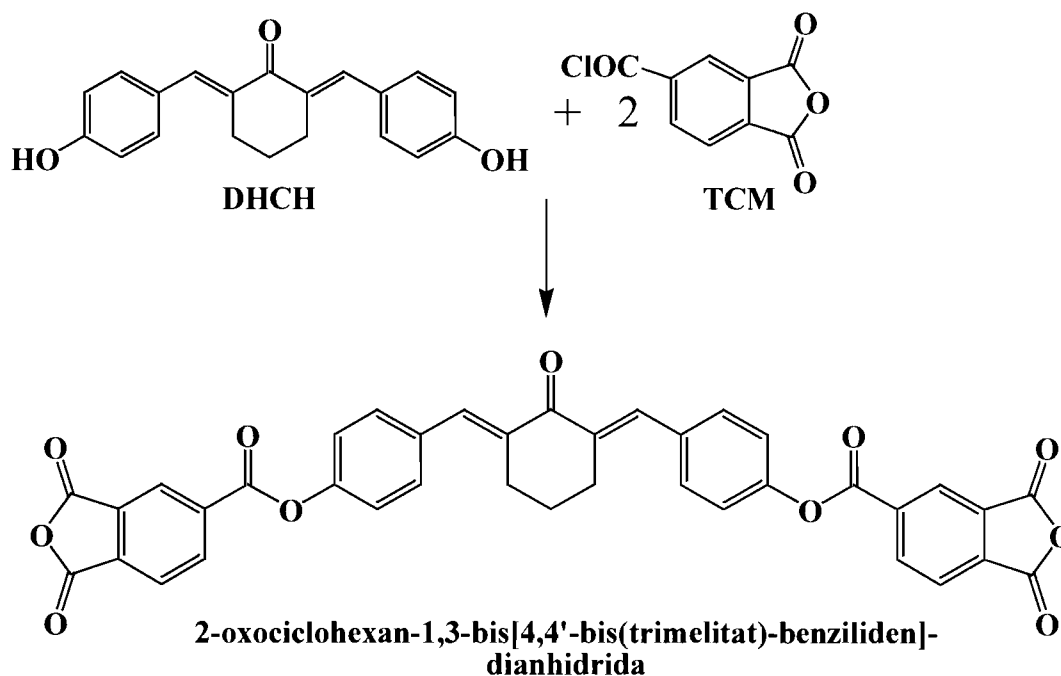


Figura 1 - Schema de sinteză a dianhidridei.

Exemplul 1: Prepararea monomerului 2-oxociclohexan-1,3-bis[4,4'-bis(trimelitat)-benziliden]-dianhidrida

Monomerul 2-oxociclohexan-1,3-bis[4,4'-bis(trimelitat)-benziliden]-dianhidrida a fost sintetizat astfel: la o soluție de **DHCH** (40 mmol) în THF anhidru (55 mL) și piridină (16.5 mL) ca acceptor acid, s-a adăugat treptat soluția clorurii trimelitice (80 mmol) în THF 96 mL, la 0°C, sub agitare continuă, timp de 2 ore. Reacția a decurs sub agitare timp de 20 ore. Produsul de reacție a fost filtrat, iar precipitatul galben a fost colectat. Produsul astfel sintetizat a fost spălat cu apă pentru a înlătura urmele de sare. Având în vedere că produsul este parțial hidrolizat pe parcursul procesului de sinteză, acesta s-a încălzit până la 200°C sub vacuum timp de 24 ore pentru a închide ciclul imidic. Monomerul 2-oxociclohexan-1,3-bis[4,4'-bis(trimelitat)-benziliden]-dianhidrida a fost purificat prin recristlizare din anhidridă acetică. Randamentul a fost egal cu 90%. Structura monomerului 2-oxociclohexan-1,3-bis[4,4'-bis(trimelitat)-benziliden]-dianhidrida a fost confirmată prin FTIR și ¹H NMR. FTIR (cm⁻¹): 3059 (C–H aromatic), 2934 și 2823 (C–H alifatic), 1864 și 1778 (CO–O–CO), 1754 (ester C=O), 1608 și 1502 (aromatic), 1259 (ester C–O). ¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ = 8.67 (s, 2H), 8.65–8.64 (d, 2H), 8.31–8.29 (d, 2H), 7.72–7.69 (d, 4H), 7.51–7.46 (d, 6H), 2.96 (s, 4H), 1.78 (s, 2H).

A doua problemă tehnică pe care o rezolvă invenția de față constă în stabilirea unui procedeu de obținere a unor poliesterimide, prin reacția de policondensare în două etape a unor diamine aromatice comerciale cu dianhidrida prezentată în această invenție (exemplul 1). Prima etapă a reacției este realizată într-un solvent aprotic polar, de preferat *N*-metilpirolidona, cu

izolarea intermediarului corespunzător. Soluția astfel obținută este utilizată în a doua etapă a procedurii în obținerea de filme poliesterimidice, prin aplicarea unui regim termic.

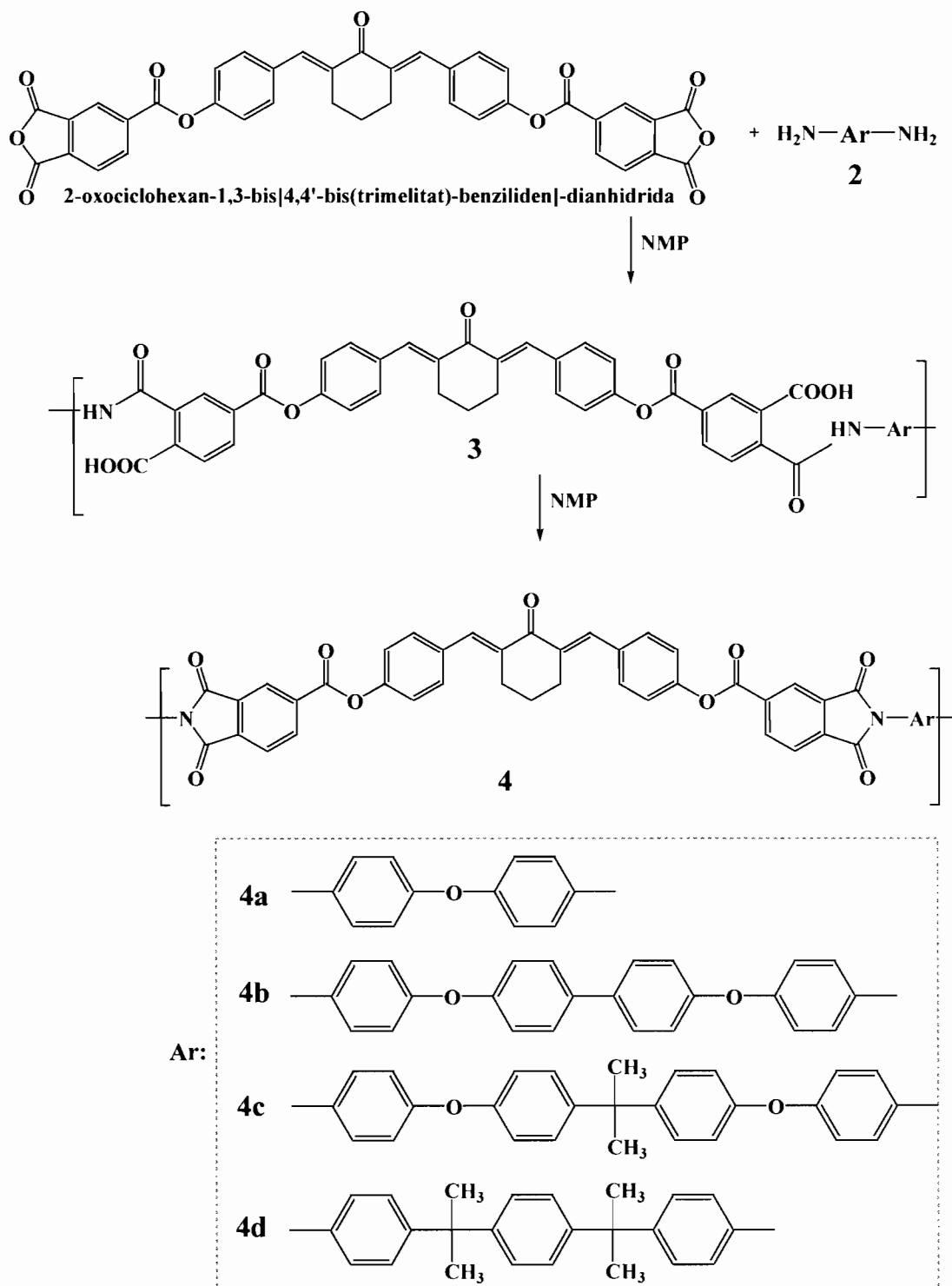
O a treia problemă pe care o rezolvă invenția constă în aceea că permite obținerea de filme poliesterimidice flexibile, omogene, cu transparență ridicată, rugozitate coborâtă și caracteristici hidrofile.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- Număr redus de materiale și etape tehnologice, ceea ce conduce la o scădere a costurilor de producție ale dispozitivelor construite pe baza lor
- Procedeul sigur în exploatare, care se poate aplica pe instalații existente
- Permite obținerea unui număr mare de materiale polimere sub formă de filme
- Procedeul nu implică utilizarea de catalizatori
- Permite proiectarea de proprietăți peliculogene și de suprafață specifice
- Produsele polimere obținute prezintă stabilitate dimensională, flexibilitate ridicată și rezistență mecanică
- Permite obținerea de filme flexibile, fără crăpături sau goluri, cu o grosime și cu o rugozitate mică

Se dau în continuare patru exemple de realizare a invenției, cu referire la obținerea de materiale poliesterimidice sub formă de filme figura 2, ce reprezintă:

Fig. 2 - Schema de sinteză a poliesterimidelor 4.



Exemplul 2: Preparare de filme poliesterimidice 4

Poliesterimidele notate 4 au fost sintetizate prin reacția de policondensare în soluție a unui amestec echimolecular format dintre diaminele aromatice comerciale notate 2 cu dianhidrida 2-oxociclohexan-1,3-bis[4,4'-bis(trimelitat)-benziliden]-dianhidrida. Reacția se desfășoară în două etape, în prima fază, diamina s-a dizolvat în *N*-metilpirolidona (NMP) iar la soluția obținută s-a adăugat dianhidrida solidă, sub agitare, în atmosfera inertă, la temperatura camerei, rezultând o soluție vâscoasă de acid poliamidic 3. Aceasta s-a supus ciclodeshidratării termice astfel încât să

se realizeze ciclizarea grupelor de acid poliamidic la cicluri imidice. Un exemplu tipic este prezentat în continuare: într-un balon de 100 mL echipat cu agitator magnetic, admisie de azot și condensator de reflux, se introduc 0.08 g de diamină 4,4'-diaminodifenil eter și 2.5 mL NMP. Amestecul de reacție se agită până la dizolvarea completă a diaminei **2a**. Dianhidrida 2-oxociclohexan-1,3-bis[4,4'-bis(trimelitat)-benziliden]-dianhidrida (0.2616 g) s-a adăugat la soluția rezultată și s-a continuat agitarea încă 24 ore. Acidul poliamidic obținut **3** a fost turnat pe placă de sticlă cu dimensiunea de 10x10 cm, apoi suspus tratamentului termic (Tabel 1).

Tabel 1. Regim termic de imidizare a filmelor de acid poliamidic **3**.

Temperatură (°C)	Timp (min)
40	60
50	60
60	60
75	60
100	60
125	60
150	60
175	60
200	60
175	30
150	30
125	30
100	30
50	30

Filmele astfel obținute au fost ținute în etuvă de vid încă 8 ore la 200°C după care au fost purificate prin extracție cu etanol într-un extractor Soxhlet timp de minim 48h pentru a îndepărta urmele de monomeri nereacționați, oligomeri de masă moleculară joasă și solvent utilizat în reacția de polimerizare. Filmele obținute sunt omogene, transparente, flexibile la îndoiri repetate păstrând integritatea după flexionări repetate, de asemenea filmele poliesterimidice prezintă stabilitate termică ridicată. Ciclizarea acidului poliamic la poliimidă corespunzătoare a fost confirmată prin spectroscopie FTIR. Conversia grupelor carboxi-amidă la acidul imidic s-a evidențiat prin dispariția benzilor OH (din gruparea carboxilică de la 2500 - 3000 cm⁻¹ și a celor amidice de la 1670 cm⁻¹. În spectrul FTIR al poliesterimidei **4a** benzile de absorbție situate la 1799 cm⁻¹ și 1720 cm⁻¹ au fost atribuite vibrațiilor simetrice și asimetrice ale grupelor carbonil din ciclul imidic, iar banda de absorbție de la 722 cm⁻¹ a fost atribuită vibrațiilor de deformare a ciclului imidic. Banda de absorbție pentru C-H aromatic s-a identificat la 3064 cm⁻¹, iar absorbțiile pentru C=C aromatic s-au găsit la 1600 respectiv 1500 cm⁻¹.

Exemplul 3: Preparare de filme de poliesterimidice 4b

Se procedează identic ca în exemplul 2, cu diferența că se folosesc 0.147 g de diamină 4,4'-bis(4-amino-fenoxi)-bifenil, 0.2616 g de dianhidridă 2-oxociclohexan-1,3-bis[4,4'-bis(trimelitat)-benziliden]-dianhidridă și 3 mL NMP. După o oră de reacție a fost necesară adăugarea unui nou mL de NMP din cauza vâscozității ridicate a sistemului de reacție. Procedura de preparare a polimerului 4b cât și obținerea de filme prin tratament termic este identic ca în exemplul 2. Filmele obținute sunt omogene, transparente, flexibile la îndoiri repetate păstrând integritatea după flexionări repetate, de asemenea filmele poliesterimidice prezintă stabilitate termică ridicată. În spectrul FTIR al poliesterimidei 4b benzile de absorbție situate la 1780 cm^{-1} și 1715 cm^{-1} au fost atribuite vibrațiilor simetrice și asimetrice ale grupelor carbonil din ciclul imidic, iar banda de absorbție de la 720 cm^{-1} a fost atribuită vibrațiilor de deformare a ciclului imidic. Banda de absorbție pentru C-H aromatic s-a identificat la 3064 cm^{-1} , iar absorbțiile pentru C=C aromatic s-au găsit la 1600 respectiv 1500 cm^{-1} .

Exemplul 4: Preparare de filme de poliesterimidice 4c

Se procedează identic ca în exemplul 2, cu diferența că se folosesc 0.164 g de diamină 2,2'-bis(4-(4-amino-fenoxi)fenil)propan, 0.2616 g de dianhidridă 2-oxociclohexan-1,3-bis[4,4'-bis(trimelitat)-benziliden]-dianhidridă și 3.1 mL NMP. Procedura de preparare a polimerului 4c cât și obținerea de filme prin tratament termic este identic ca în exemplul 2. Filmele obținute sunt omogene, transparente, flexibile la îndoiri repetate păstrând integritatea după flexionări repetate, de asemenea filmele poliesterimidice prezintă stabilitate termică ridicată. Dispariția benzii amidice (1670 cm^{-1}) din spectrul FTIR a poliesterimidei 4c a confirmat transformarea totală a acidului poliamidic la poliimidă. Spectrul FTIR al polimerului 4c a prezentat benzi de absorbție caracteristice grupelor izopropilidenice la 2971 și 2867 cm^{-1} . Au fost de asemenea observate benzi de absorbție puternice la 1799 , 1715 , 1377 și 740 cm^{-1} benzi ce au fost atribuite ciclurilor imidice. Banda de absorbție pentru C-H s-a identificat la 3051 cm^{-1} .

Exemplul 5: Preparare de filme de poliesterimidice 4d

Se procedează identic ca în exemplul 2, cu diferența că se folosesc 0.137 g de diamină 4,4'-(1,4-fenilen-diizopropiliden)bisanilină, 0.2616 g de dianhidridă 2-oxociclohexan-1,3-bis[4,4'-bis(trimelitat)-benziliden]-dianhidrida și 2.93 mL NMP. După o oră de reacție a fost necesară adăugarea unui nou mL de NMP din cauza vâscozității ridicate a sistemului de reacție. Procedura de preparare a polimerului 4d cât și obținerea de filme prin tratament termic este identic ca în exemplul 2. Filmele obținute sunt omogene, transparente, flexibile la îndoiri repetate păstrând integritatea după flexionări repetate, de asemenea filmele poliesterimidice prezintă stabilitate termică ridicată. Dispariția benzii de la 1658 cm^{-1} din spectrul FTIR al acidului poliamidic, odată cu apariția benzilor de absorbție de la 1789 , 1720 , 1368 și 720 cm^{-1} , benzi de absorbție

caracteristică ciclului imidic în polimerul **4d** confirmă formarea poliimidei în urma tratamentului termic ce s-a utilizat. Spectrul de absorbție FTIR al poliesterimidei **4d** a prezentat și apariția benzilor de absorbție caracteristice grupelor izopropilidenice la 2971 și respectiv 2867 cm^{-1} . Banda de absorbție caracteristică pentru C–H aromatic s-a identificat la 3083 cm^{-1} .

Morfologia și topografia filmelor poliesterimidice notate **4** au fost investigate cu ajutorul unui Profilometru (Alpha-Step D-500 Stylus Profiler KLA-Tencor din SUA). Pentru a analiza suprafața filmelor poliesterimidice **4** s-au determinat parametrii de rugozitate Ra și Rq. Astfel, rugozitatea medie Ra, care reprezintă media aritmetică a ridicăturilor și adânciturilor, a fost cuprinsă între 1.54 – 3.75 nm iar rugozitatea medie Rq sau RMS, care măsoară rădăcina medie pătrată a ridicăturilor și adânciturilor sau depărtarea de la linia de centru de-a lungul probei a fost cuprinsă în intervalul 2.23 – 5.60 nm. Grosimea filmelor poliesterimidice a fost cuprinsă între 38.76 – 57.12 nm (Tabel 2). Filmele poliesterimidice prezintă o suprafață cu o morfologie compactă cu un aspect neted, fără crăpături sau goluri, cu o grosime și o compoziție cât mai omogenă și, prin urmare, pot fi utilizate ca suporturi flexibile de înaltă performanță.

Tabel 2. Valorile parametrilor Ra, Rq și grosimea filmelor **PI**

Proba	Ra (nm)	Rq (nm)	Grosime (nm)
4a	1.66	2.48	40.84
4b	1.54	2.23	38.76
4c	3.24	4.43	53.11
4d	3.75	5.60	57.12

Metoda unghiului de contact ne furnizează informații cu privire la energetica suprafeței unui material (în acest caz fiind vorba de filme flexibile poliesterimidice) și anume: tensiunea superficială, lucrul de adeziune, polaritatea, tensiunea critică, Zisman). Suprafața filmelor poliesterimidice a fost analizată din punct de vedere energetic cu ajutorul metodei de determinare a unghiului de contact. În acest caz, pentru determinarea unghiului de contact au fost utilizate două lichide diferite și anume apă distilată și etilenglicol. Valorile obținute pentru determinarea unghiului de contact pentru filmele poliesterimidice investigate sunt prezentate în tabelul 3.

Tabel 3. Unghiurile de contact pentru apă distilată și pentru etilenglicol (EG) la contactul cu suprafața filmelor poliesterimidice **4**

Proba	Unghi de contact ($^{\circ}$)			
	4a	4b	4c	4d
Apa	68.49±0.67	62.11±0.61	75.03±0.63	60.08±0.48
EG	35.87±0.36	34.2±0.62	49.47±0.50	66.08±0.68

Din tabelul 3 se poate observa că valorile unghiurilor de contact sunt influențate de particularitățile structurale (monomerii folosiți în sinteză, interacțiunea dintre polimer și solventul utilizat, efectul de orientare al catenelor mactromoleculare în urma imidizării termice).

Revendicări

1. Obținerea într-o singură etapă a unei noi dianhidride ce conține ciclohexanonă, denumite 2-oxociclohexan-1,3-bis[4,4'-bis(trimelitat)-benziliden]-dianhidrida, prin reacția de condensare a OH-ului fenolic din 2,6-bis-(4-hidroxibenziliden)ciclohexanonă (**DHCH**) cu gruparea clorură acidă a clorurii trimelitice (**TCM**).

2. Procedeu de obținere a unor filme poliesterimidice flexibile care conțin ciclohexanonă, cu unghi de contact coborât și rugozitate redusă. Procedeu este caracterizat prin aceea că: în prima etapă a reacției se obține un acid poliamidic prin reacția de policondensare în raport 1:1 a unor diamine aromatice comerciale cu noua dianhidridă sintetizată, conform revendicării 1, într-un solvent aprotic polar, N-metilpirolidonă; cea de-a doua etapă a constat în prepararea filmelor poliesterimidice, prin turnarea soluțiilor de acid poliamidic pe plăci de sticlă cu dimensiunea de 6x6cm și aplicarea unui regim termic cuprins între 50 și 200°C și purificarea prin extracție Soxhlet cu etanol timp de minim 48h. Filmele poliesterimidice astfel obținute sunt netede, omogene, flexibile și cu stabilitate dimensională la îndoiri repetate, cu scopul extinderii gamei de filme flexibile cu structură poliimidică și grupe esterice preformate, având proprietăți atractive pentru diverse aplicații de înaltă performanță.