



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2021 00765**

(22) Data de depozit: **09/12/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2022 BOPI nr. **6/2022**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI
MOLECULARE, STR.DONAT NR.67-103,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **NAN ALEXANDRINA EMILIA,
STR.SOMEȘULUI NR.5A, AP.21,
FLOREȘTI, CJ, RO;**
• **PETRAN ANCA CRISTINA, STR.DONAT,
NR.180, AP.19, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **RADU TEODORA MARIA,
STR.FLORILOR, NR.6, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO**

(54) **METODĂ DE SINTEZĂ ENZIMATICĂ A
POLI(BENZOFURAN-CO-ACID ARILACETIC)**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material de tip poli(benzofuran-co-acid arilacetic) cu conductivitate termică ridicată utilizat pentru producerea de materiale electronice flexibile în industria electronică. Procedeu, conform invenției, constă în sinteza prin reacția de polimerizare Friedel-Crafts a unităților de acid p-hidroximandelic în prezența lipazei imobilizate de tip Novozyme-435, prin dizolvarea într-un amestec format din toluen și apă în raport masic de 22:1, suspensia formată este lăsată sub agitare magnetică la

temperatura de 78°C timp de 5 zile, urmează îndepărtarea lipazei imobilizată și separarea și purificarea polimerului rezultat care prezintă o valoare a conductivității termice de 0,341+/-0,001 W/(mK), compact structural, cu rezistență la coroziune și capacitate de prelucrare prin injecție a pieselor electronice pentru aplicații specifice.

Revendicări: 2
Figuri: 3



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <u>a 2019 0765</u>
Data depozit <u>09-12-2021</u>

DESCRIEREA INVENȚIEI

METODĂ DE SINTEZĂ ENZIMATICĂ A POLI(BENZOFURAN-CO-ACID ARILACETIC)

Invenția se referă la o metodă de sinteză a unui material de tip poli(benzofuran-co-acid arilacetic) cu conductivitate termică ridicată ($0.341 \text{ W}/(\text{mK})$) față de polimerii uzuali a căror conductivitate termică are în general valori de ordinul $0,1 \text{ W}/(\text{mK})$ [1]. Creșterea conductivității termice a polimerilor este de mare interes pentru utilizarea acestora în producerea de materiale electronice flexibile în industria electronică și a energiei datorită capacității de disipare a căldurii, aranjării compacte structural, a greutateii reduse, a rezistenței la coroziune și a ușurinței în prelucrarea acestor tipuri de materiale. Este important de menționat faptul că utilizarea materialelor plastice conductoare termic care pot fi turnate prin injecție conduce la o mai mare libertate de proiectare pentru construirea pieselor pentru aplicații specifice.

Polimerul obținut prin polimerizarea acidului *p*-hidroximandelic este constituit din grupări fenolice, carboxil și inele lactonice care sunt extrem de reactive fiind deschise de către grupările amino libere prezente în alte molecule. Deși acidul *p*-hidroximandelic este un acid α -hidroxi carboxilic tipul de reacție prin care polimerizează nu este una de esterificare ci o reacție Friedel-Crafts. Gruparea carboxil a unei unități monomerice se leagă covalent de o altă unitate monomerică printr-un atac electrofil la inelului benzenic și eliminarea unei molecule de apă. După formarea lanțului polimeric reacțiile de eliminare a moleculelor de apă continuă prin reacția dintre grupările carboxil și cele fenolice, rezultând astfel inelele lactonice. Poli(benzofuran-co-acid arilacetic) a fost inițial sintetizat de către A. Nan [2] prin condensare termică la temperatură ridicată fără utilizarea vreunui catalizator sau solvent, produsul polimeric final nu se poate însă obține într-o manieră controlată, structura sa finală fiind una neregulată. În acest context, pentru a obține structura polimerului într-o manieră ordonată am realizat sinteza poli(benzofuran-co-acid arilacetic) în prezență de Lipază imobilizată (Novozyme-435).

Conductivitatea termică a unui polimer depinde foarte mult de morfologia sa. Atunci când domeniile amorfe sunt dominante, modurile vibraționale din structura polimerului tind să fie localizate, rezultând o conductivitate termică scăzută a acestuia. Prin urmare, este de așteptat ca, conductivitatea termică să poată fi crescută prin îmbunătățirea alinierii lanțurilor polimerice. Studii anterioare au demonstrat deja că proprietățile mecanice și termice ale polietilenei pot fi îmbunătățite prin reducerea numărului de defecte și creșterea alinierii lanțurilor din structura acesteia. [3-4].

Majoritatea metodelor pentru îmbunătățirea conductivității termice a polimerilor s-au concentrat în general pe materiale compozite, în care aditivi cum ar fi nanoparticulele metalice

sau nanotuburi de carbon sunt încorporați în matrici polimerice [5-6]. Dar creșterea conductivității termice în astfel de compozite este de obicei, limitată din cauza rezistenței termice mari la interfața dintre aditivi și matricea polimerică [7-8]. În acest context polimerii obținuți prin metoda de polimerizare enzimatică prezintă avantaje datorită proprietăților termice îmbunătățite prin creșterea gradului de aliniere a lanțurilor polimerice [9-12] și a costurilor de producție reduse.

Este cunoscut brevetul WO2009042825A2 [13] care descrie modificarea polimerilor naturali sau sintetici cu enzime ca o metodă alternativă ecologică pentru reacțiile de modificare chimică clasice care necesită de obicei condiții dure de reacție.

WO2021179503A1 [14] se referă la o metodă de cataliză selectivă de preparare a esterului monoocil-4-itaconat printr-o metodă enzimatică utilizată în domeniul industriei biochimice și catalizei enzimatice. Catalizatorul enzimatic este separat ușor de lichidul de reacție, iar procesul de reacție este ecologic.

Invenția CN101205297A [15] prezintă un sistem de reacție fără solvenți care poate fi utilizat pentru efectuarea reacțiilor catalitice continue care asigură astfel un cost scăzut al produsului final. Metoda prezentată se referă la prepararea poliesterilor prin cataliză enzimatică având ca reactant esterul beta-hidroxi carboxilic și catalizatori enzimele Novozyme435, Lipaza din *thermomyces lanuginosus* PPL sau Lipaza PS.

Invenția CN112280813A [16] se referă la o metodă de sinteză enzimatică a acidului ferulic de amidon și aparține domeniului tehnic de preparare a amidonului modificat care are proprietăți structurale chimice și fizice mai bune decât amidonul natural. Aceasta metodă promovează aplicarea amidonului în diverse industrii.

Tema prezentei invenții este prepararea poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic) cu structură ordonată care să prezinte și o conductivitate termică îmbunătățită folosind cataliza enzimatică. Poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic) obținut ca urmare a utilizării metodei de sinteză enzimatică are conductivitatea termică de 0.3414 W/(mK). Aceasta valoare este dublă față de valoarea de 0.1785 W/(mK), determinată pentru conductivitatea termică în cazul aceluiaș polimerul obținut prin condensare termică, ambii polimeri fiind măsurați în condiții experimentale identice folosind echipamentul TPS2500 prin metoda discului fierbinte (Hot Disk, Suedia).

Problema tehnică pe care o propune această invenție constă în sinteza poli(benzofuran-*co*-acid arilacetic) cu structură ordonată cu scopul dezvoltării unor noi polimeri cu conductivitate termică ridicată de interes pentru sistemele de management termic. Disponibilitatea acestor tipuri de polimeri poate extinde industria materialelor plastice prin înlocuirea parțială a metalelor și ceramicii în dispozitivele și sistemele de transfer de căldură ceea ce ar conduce la economii de energie și costuri.

Procedeeul de sinteză a acestui polimer are loc prin reacția de polimerizare Friedel-Crafts a unităților de acid *p*-hidroximandelic în prezența lipazei imobilizate (Novozyme-435) la temperatura de 78 °C timp de 5 zile.

Explicarea pe scurt a schemelor și figurilor:

Schema 1: Sinteza enzimatică a poli(benzofuran-co-acid arilacetic).

Figura 1: Spectrele obținute prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) ale poli(benzofuran-co-acid arilacetic) preparat în cataliză enzimatică. În spectrul FTIR al polimerului apare o bandă de adsorbție la 1798 cm⁻¹ specifică legăturilor C=O din unitățile lactonice (în cazul nostru al celor benzofuranice). La valoarea lungimii de undă 1730 cm⁻¹ este evidențiată banda intensă și largă de adsorbție specifică legăturilor C=O. La 1609 cm⁻¹ se află benzile de adsorbție caracteristice grupărilor esterice (COO).

Figura 2: Spectrul de rezonanță magnetică nucleară în stare solidă (ss-RMN) ale poli(benzofuran-co-acid arilacetic) preparat în cataliză enzimatică. Spectrometria RMN și în special cea în stare solidă, este cea mai elocventă metodă de investigare structurală și de demonstrare a formării poli(benzofuran-co-acid arilacetic). Astfel, vârful ascuțit de la 50,21 ppm este atribuit atomului de carbon (-CH nearomatica) implicat în formarea ciclului lactonic, vârfurile de la valorile 56.75 ppm și 60.16 ppm sunt atribuite grupărilor -CH- legate de două inele aromatice și o grupare carboxil. Semnalul de la 73.25 ppm este caracteristic atomului de carbon legat de o grupare hidroxil și o grupare carboxil, fiind prezenți pe capetele lanțului polimeric. Urmează vârfurile prezente la 116.15 ppm, 128.88 ppm, 129.44 ppm respectiv 155.50 ppm caracteristice atomilor de carbon din inelele benzenice în diferite poziții ale acestora. La 176.14 ppm se află semnalul vârful atribuit atomului de carbon terțiar din gruparea carboxil.

Figura 3: Curba termogravimetrică (TGA) a poli(benzofuran-co-acid arilacetic) înregistrată în aer de la temperatura camerei până la 800 °C. În condiții de stres termic, poli(benzofuran-co-acid arilacetic) prezintă 4 etape: o pierdere masică de 12 % în intervalul de temperatură 40°C – 160°C, corespunzătoare eliminării moleculelor de apă absorbite în spațiul intra-lamelar, urmată de o a doua de 14% cuprinsă în intervalul 160°C – 280°C corespunzătoare reacțiilor de decarboxilare masivă din structura polimerului, a treia etapă cu o pierdere masică de 36 % cuprinsă în intervalul 280°C- 500°C caracteristică ruperii lanțurilor polimerice, și ultima etapă de 38% în intervalul 500°C – 720°C este asociată cu descompunerea totală a lanțurilor polimerice.

Se prezintă în continuare un exemplu concret nelimitativ, de realizare a invenției.

Exemplu: Într-un balon de 150 ml se cântărește 1g acid *p*-hidroximandelic și 100 mg Novozyme-435. Pentru activarea reacției, peste amestecul format se adaugă 5 ml apă și se lasă sub agitare magnetică la temperatura camerei timp de 5 minute după care se adaugă 110 ml toluen și se lasă tot sub agitare magnetică timp de 5 zile la temperatura de 78°C. După cele 5 zile de reacție, pentru îndepărtarea enzimei din amestecul de reacție, suspensia rezultată se

filtrează. Soluția rămasă după filtrare se evaporă la rotavapor până la îndepărtarea totală a solventului rămânând un precipitat solid violet. Pentru îndepărtarea urmelor de apă sau toluen din acest precipitat se adaugă peste acesta metanol și se evaporă încă o dată până la îndepărtarea totală a solventului, obținându-se un precipitat violet uscat, cantitatea rezultată fiind de 0.9 g.

Referințe bibliografice:

- [1] Sperling, L. H. Introduction to Physical Polymer Science (Wiley-Interscience, 2006)
- [2] A. Nan, A. Bunge, M. Cîrcu, A. Petran, N. D. Hădăde, X. Filip, Poly(benzofurane-co-arylacetic acid) – a new type of highly functionalized polymers, Polymer Chemistry, 8, 3504–3514, 2017.
- [3] Smith, P. & Lemstra, P. J. Ultra-high-strength polyethylene filaments by solution spinning/drawing. J. Mater. Sci. 15, 505–514 (1980).
- [4] Choy, C. L., Fei, Y. & Xi, T. G. Thermal-conductivity of gel-spun polyethylene fibers. J. Polym. Sci. B 31, 365–370 (1993).
- [5] Baur, J. & Silverman, E. Challenges and opportunities in multifunctional nanocomposite structures for aerospace applications. MRS Bull. 32, 328–334 (2007).
- [6] Winey, K. I., Kashiwagi, T. & Mu, M. F. Improving electrical conductivity and thermal properties of polymers by the addition of carbon nanotubes as fillers. MRS Bull. 32, 348–353 (2007).
- [7] Moniruzzaman, M. & Winey, K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. Macromolecules 39, 5194–5205 (2006).
- [8] Huxtable, S. T. et al. Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions. Nature Mater. 2, 731–734 (2003)
- [9] Y. Yang, Y. Yu, Y. Zhang, C. Liu, W. Shi and Q. Li, Lipase/esterase-catalyzed ring-opening polymerization: A green polyester synthesis technique. Process Biochem., 46, 1900–1908, 2011.
- [10] J. Zhang, H. Shi, D. Wu, Z. Xing, A. Zhang, Y. Yang and Q. Li, Recent developments in lipase-catalyzed synthesis of polymeric materials, Process Biochem., 49, 797–806, 2014.
- [11] B. Yeniad, H. Naik and A. Heise, Lipases in Polymer Chemistry, Biofunctionalization of Polymers and their Applications, ed. G. S. Nyanhongo, W. Steiner and G. Gubitz, Springer Berlin Heidelberg, pp. 69–95, 2010.
- [12] E. Champagne, S. Strandman and X.X. Zhu, Recent developments and optimization of lipase-catalyzed lactone formation and ring-opening polymerization, Macromol. Rapid Commun., 37, 1986–2004, 2016.

[13] WO2009042825A2, Process of preparing functionalized polymers via enzymatic catalysis, Inventors: Puskas Judit; Sen Mustafa Yasin.

[14] WO2021179503A1 Method for preparing 4-octyl itaconate by using enzymatic selective catalysis, Inventors: Deng Li, Liu Changsheng; Wang Fang.

[15] CN101205297A Method for preparing polyesters by enzyme catalysis, Inventors: Yongjie Zhao; Chungu Xia; Jing Chen; Zhao Yongjie.

[16] CN112280813A Method for enzymatic synthesis of starch ferulate, Inventors: Xiao Zhigang; Shao Chen; Yang Hongli; Wang Han; Zhu Minpeng; Yuan Yuan; Duan Yumin; Wang Na; Wang Peng.

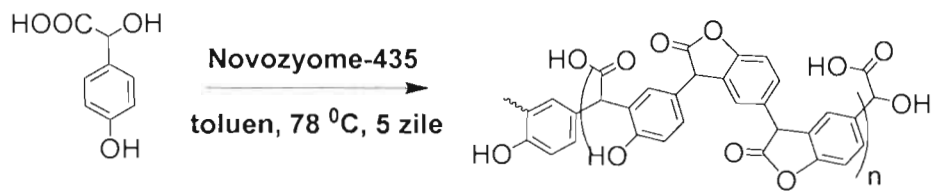
REVENDICĂRI

METODĂ DE SINTEZĂ ENZIMATICĂ A POLI(BENZOFURAN-CO-ACID ARILACETIC)

1. **Metodă de sinteză pentru obținerea acidului poli(benzofuran-co-acid arilacetic) ca soluție tehnică** pentru obținerea de polimeri cu structură regulată având proprietăți semicristaline, **caracterizată prin aceea că**, sinteza dintre acidul *p*-hidroximandelic și lipaza imobilizată are loc prin dizolvarea acestora într-un amestec format din toluen și apă în raport masic de 22 : 1, suspensia formată este lăsată sub agitare magnetică timp de 5 zile la 78°C, iar după terminarea reacției lipaza imobilizată este îndepărtată din amestecul format prin filtrare și polimerul rezultat este separat și purificat.
2. Procedeu de preparare a unui polimer conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** polimerul rezultat are valoarea conductivității termice 0.341 ± 0.001 W/(mK).

DESENE

METODĂ DE SINTEZĂ ENZIMATICĂ A POLI(BENZOFURAN-CO-ACID ARILACETIC)



Schema 1

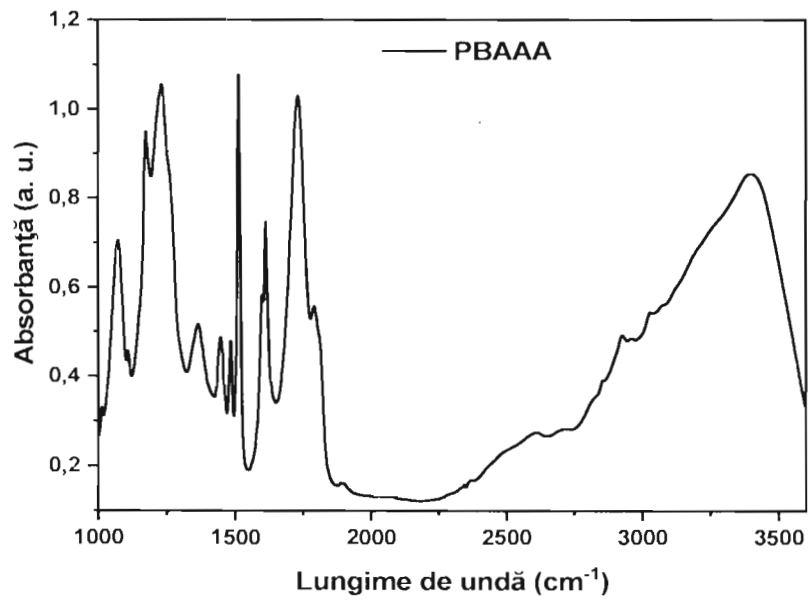


Figura 1

20

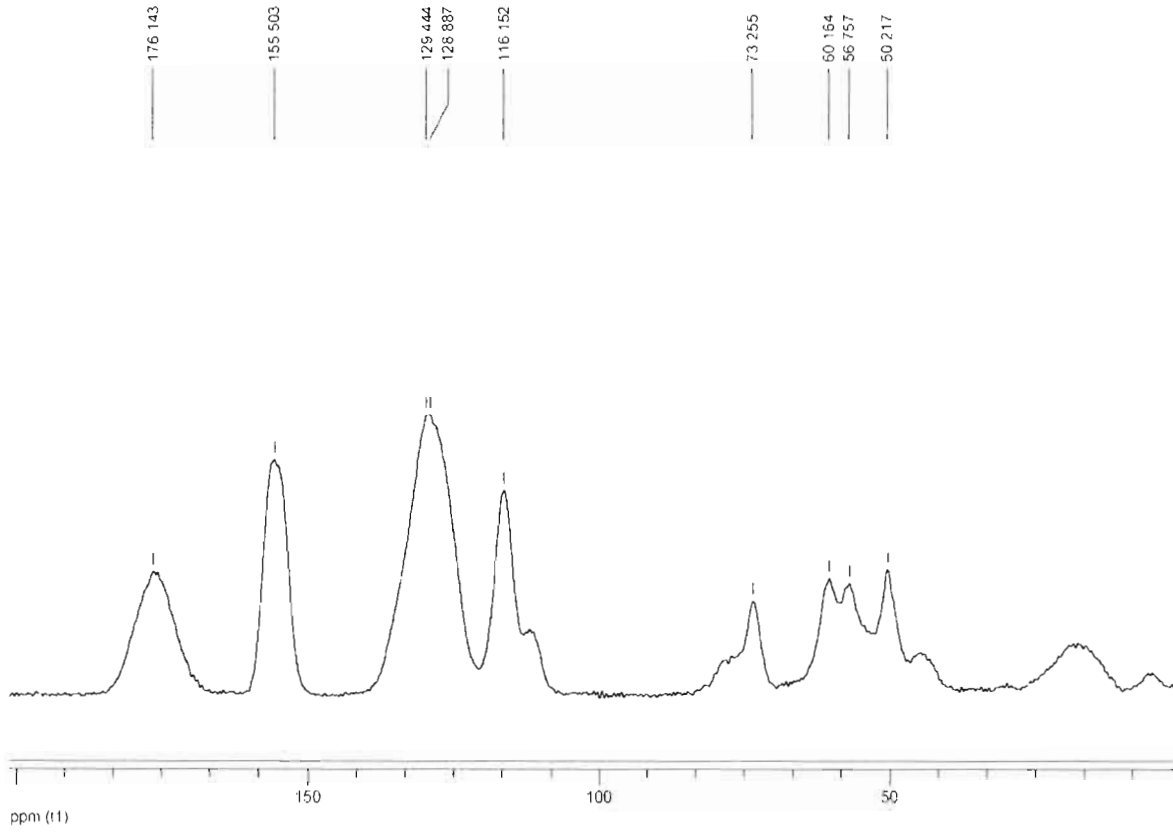


Figura 2

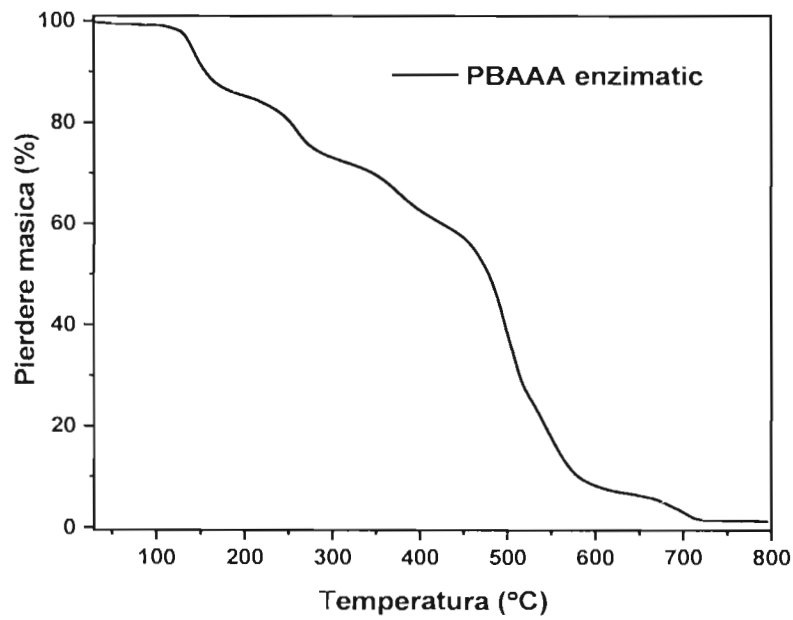


Figura 3