



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2022 00349**

(22) Data de depozit: **20/06/2022**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2022 BOPI nr. **11/2022**

(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;**
• **RADU TEODORA MARIA,
STR.FLORILOR, NR.6, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO**

(54) **POLIESTER FLUORURAT SI METODA DE SINTEZA
A ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui polieșter fluorurat utilizat ca material plastic izolator electric în industria electronică. Procedeu, conform invenției, constă în reacția de policondensare a acidului p-fluoromandeliccu structură liniară sau ramificată la temperatura de 140°C, timp de 6h, din care rezultă cu un randament de 80% acid polifluoromandelic sub formă de solid alb, format din structuri esterice având

structură liniară și conținând în rețeaua polmerică inele benzenice fluorurate, având o conductivitate termică de 0,137 W/mK, punct de topire în intervalul 105...109°C, biodegradabilitate și toxicitate scăzută.

Revendicări: 2
Figuri: 5



Cerere de brevet de invenție	
Nr.	2022 00349
Data depozit	20-06-2022

36

DESCRIEREA INVENȚIEI

POLIESTER FLUORURAT ȘI METODA DE SINTEZĂ A ACESTUIA

Invenția se referă la un polimer sintetizat din acid *p*-fluoromandelic și la procedeul de obținere a acestuia. Polimerul este format din legături esterice având structură liniară și conține în rețeaua polimerică inele benzenice fluorurate. Acidul polifluoromandelic are conductivitatea termică scăzută de 0,137 W/mK fiind utilizabil în industria electronică ca și material plastic izolator electric. Aplicațiile polimerilor fluorurați sunt extrem de vaste incluzând termoplastice de inginerie și elastomeri de înaltă performanță pentru industria de procese chimice, auto și aeronautică, acoperiri rezistente la intemperii, materiale biomedicale, membrane pentru utilizarea în baterii Li-ion, pile de combustie, purificarea apei, și multe altele.

Polimerii fluorurați prezintă proprietăți foarte interesante în ceea ce privește stabilitatea lor chimică, termică și electrică, inerția lor față de acizi, baze, solvenți și uleiuri, constanta lor dielectrică scăzută și a indicilor de refracție, rezistența lor ridicată la îmbătrânire și oxidare precum și tensiunea lor superficială scăzută, natura lor hidrofobă îi face extrem de atractivi în diferite industrii electronice. În plus, acești polimeri de obicei nu sunt inflamabili, ceea ce este o caracteristică deosebit de importantă. Deoarece polimerii fluorurați cuprind o gamă largă de compuși termoplastici și elastomerici, de la semicristalini la total amorfi, ei găsesc numeroase aplicații în industria construcțiilor, auto, petrochimice, aeronautică și aerospațială, fonică și electronică.

Datorită proprietăților deosebite ale polimerilor fluorurați, menționate mai sus, în literatură există o multitudine de polimeri fluorurați sintetizați de-a lungul anilor. Metodele de obținere a polimerilor fluorurați sunt extrem de diverse, sunt polimeri fluorurați sintetizați direct din monomerii fluorurați sau prin introducerea ionilor de fluor pe lanțul polimeric. Grupul de polimeri fluorurați este dominat de politetrafluoretilenă și derivații săi modificați marginal se situează pe primul loc în producția polimerilor fluorurați, aceștia reprezentând aproximativ 75% din piața polimerilor fluorurați. În cazul acestor polimeri fluorurați pe lângă toate avantajele pe care le au aceștia un mare dezavantaj este acela de eliminare în mediu înconjurător substanțe polifluoroalchilice care sunt extrem de toxice [1].

Primul brevet cunoscut în sinteza polimerilor fluorurați este US2230654, unde este descrisă reacția de polimerizare a tetrafluoroetilenei sub presiune la 25 °C [2].

Xu și colab. au raportat că ratele de polimerizare a tetrafluoroetilenei într-un mediu CO₂ supercritic sunt conforme cu comportamentul așteptat de la polimerizarea omogenă. Ei au descoperit că polimerizarea TFE a avut loc în mod omogen în fluidul supercritic și terminarea prin recombinație reciprocă a avut loc cu ușurință, ducând la precipitarea polimerului din fluid [3].

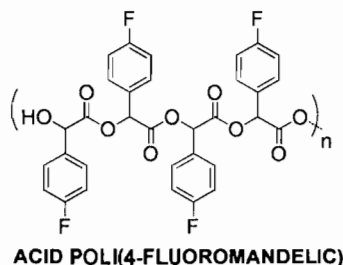
Este cunoscut faptul că Fan și colaboratorii, în acest an au sintetizat cu succes o serie de noi benzoxazine fluorurate, inclusiv benzoxazină pe bază de meta-fluoranilină, orto-fluoranilină și para-fluoranilină. Efectul diferitelor poziții substituente ale atomilor de fluor asupra mecanismului de întărire, stabilității termice și proprietăților de suprafață ale polibenzoxazinelor este discutat în detaliu pe baza analizei experimentale și teoretice [4].

În cazul tetrafluoroetilenei, polimerizarea radicalică convențională rămâne metoda cea mai frecvent utilizată pentru sintetizarea polimerilor cu grad mare de fluorurare. Polimerizarea în suspensie păstrează cota leului de piață, dar polimerizarea în emulsie folosind agenți tensioactivi fluorurați este, de asemenea, utilizată pe scară largă [5-8].

Având în vedere persistența extremă a fluoropolimerilor, emisiile asociate cu producerea, utilizarea și eliminarea acestora și o probabilitate mare de expunere umană la substanțe polifluoroalchilice, producția și utilizările acestora ar trebui reduse, cu excepția cazurilor de utilizări esențiale sau găsirea altor polimeri fluorurați cu un impact mai puțin toxic [9].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în sintetizarea unui nou polimer fluorurat degradabil pe bază de acid fluoromandelic cu toxicitate scăzută.

Polimerul esteric fluorurat pe baza de acid fluoromandelic cu structură liniară conform invenției, prezintă structura corespunzătoare formulei:



În care masa molară determinată cu ajutorul Ionizării de tip Electrospray pozitiv este cuprinsă între 322-1934 cu fragmentele ionice produse în etapa de ionizare a polimerului la $m/z=345=322+23$, $m/z=497=474+23$, $m/z=649=626+23$, $m/z=801=778+23$, $m/z=953=930+23$, $m/z=1105=1082+23$, $m/z=1257=1234+23$, $m/z=1409=1386+23$, $m/z=1561=1538+23$, $m/z=1713=1690+23$, $m/z=1865=1842+23$ și $m/z=1934=1911+23$, iar structura a fost identificată cu ajutorul rezonanței magnetice nucleare de stare solidă (ss-RMN), având vârfurile semnalelor specifice atomilor de carbon carboxilic $-(\underline{C}OOH)CH-OH$ la valoarea de 170 ppm, pentru atomii de carbon carbonilici $-O-\underline{C}O-$ la 162 ppm, atomii de carbon aparținând nucleelor benzenice au semnalele la valoarea deplasărilor de 130 ppm respectiv la 117 ppm și atomii de carbon corespunzători $-O-(Ph)\underline{C}=O$ au semnale prezente la valoarea de 75 ppm. Punctul de topire, determinat cu un aparat Schorpp Gerätetechnik MPM-H2, este de 105-109 °C.

Procedeele de obținere a polimerului conform invenției, constă în reacția de policondensare a acidului *p*-fluoromandelic la temperatura de 140°C, timp de 6 ore, din care rezultă o substanță solidă de culoare albă cu un randament de 80%.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- polimerul sintetizat este un poliester fluorurat biodegradabil cu valoarea conductivității termice măsurate la temperatura camerei având valori scăzute.
- metoda de sinteză este una simplă putându-se încadra în categoria metodelor „chimiei verzi”, deoarece în procesul de preparare nu sunt folosiți catalizatori sau solvenți, iar produsul secundar de reacție rezultat în urma policondensării termice este apa.

Tema principală a invenției este sinteza de noi poliesteri fluorurați biodegradabili pe bază de acid *p*-fluoromandelic printr-o metodă simplă, economică și cât mai ecologică. Sinteza acestui nou poliester fluorurat, a cărui formulă chimică este descrisă pe pagina anterioară, are loc într-o singură etapă fără a utiliza solvent sau catalizator.

Atomii de fluor conferă polimerilor proprietăți excelente, cum ar fi energie de suprafață scăzută, stabilitate termică, proprietăți dielectrice excelente, rezistență chimică bună, proprietăți hidrofobe bune și rezistență la uzură. Această invenție aduce un nou tip de poliester fluorurat biodegradabil cu proprietăți și structură diferită față de cele descrise în literatură. Acest poliester a fost obținut în condiții de „chimie verde” fără utilizarea solvenților sau a catalizatorilor, fiind aplicabil în domeniul electronic. S-a ales ca sinteza acidului polifluoromandelic să fie realizată prin metoda condensării directe și evitarea folosirii catalizatorilor deoarece s-a constatat că în structura finală a polimerilor sunt identificați catalizatori folosiți la sinteza acestora. Astfel, poliesterii rămân parțial impurificați cu urme de catalizator.

Datorită grupărilor carboxil și hidroxil libere aflate în structura polimerului acesta poate fi ușor funcționalizat și poate fi atașat pe diferite suprafețe, putând deveni astfel un înveliș polimeric fluorurat. De asemenea grupările carboxil libere permit realizarea reacțiilor de reticulare a polimerului realizându-se astfel noi materiale polimerice cu proprietăți diferite. Sinteza acidului polifluoromandelic este realizată printr-un procedeu simplu costul de obținere al acestuia fiind redus ceea ce îl face foarte atractiv și pentru alte aplicații decât cele electronice.

Explicarea pe scurt a schemelor și figurilor:

Schema 1: Sinteza acidului polifluoromandelic.

Figura 1: Imagine foto. Exemplificare a polimerului obținut prin metoda descrisă în prezenta invenție.

Figura 2: Spectrul de rezonanță magnetică nucleară de stare solidă a carbonului (^{13}C -RMN) pentru acidul polifluoromandelic. Spectrometria ss-RMN a atomului de carbon, este cea mai elocventă metodă de investigare structurală și de demonstrare a formării acidului polifluoromandelic. Astfel în spectrul ss-RMN de carbon putem

observa la valoarea $\delta = 170$ ppm semnalele atomilor de carbon aflați din grupările carboxil iar semnalele de la valorile $\delta = 162$ ppm sunt atribuite atomilor de carbon din grupările carbonil. Atomii de carbon aparținând nucleelor benzenice au semnalele la valoarea deplasărilor de 130 ppm respectiv la 117 ppm și atomi de carbon corespunzători $-O-(Ph)C=O$ au semnale prezente la valoarea de 75 ppm.

Figura 3: Spectrele de Ionizarea electrospray pozitiv ESI(+): masa molară determinată cu ajutorul Ionizării de tip Electrospray este curpînsă între 322-1934 cu fragmentele ionice produse în etapa de ionizare a polimerului sunt dimer: $m/z=345=322+23$, pentru unițățiile de trimer $m/z=497=474+23$, $m/z=649=626+23$, $m/z=801=778+23$, $m/z=953=930+23$, $m/z=1105=1082+23$, $m/z=1257=1234+23$, $m/z=1409=1386+23$, $m/z=1561=1538+23$, $m/z=1713=1690+23$, $m/z=1865=1842+23$ și $m/z=1934=1911+23$

Figura 4: Spectrele FTIR ale acidului *p*-fluoromandelic respectiv a acidului polifluoromandelic. Pentru a demonstra formarea acidului polifluoromandelic am utilizat spectroscopia FTIR. În această figură sunt reprezentate comparativ spectrele monomerului și ale polimerului rezultat în urma reacției de policondensare a acidului fluoromandelic. Majoritatea benzilor de absorbție care apar în spectrul FTIR al acidului polifluoromandelic sunt mai largi decât în cazul benzilor de absorbție a celor prezente în spectrul FTIR al acidului *p*-fluoromandelic, acest lucru fiind o confirmare a faptului că formarea lanțului polimeric a avut loc. Una din benzile de absorbție mai intense prezentă în spectrul FTIR al poliesterului este cea de la lungimea de undă de 1751 cm^{-1} specifică legăturii $C=O$. Banda de adsorbție atribuită legăturii $-C=O$ apare deplasată în spectrul FTIR al polimerului fluorinat la o valoare a lungimii de undă mai mare, 1760 cm^{-1} , în comparație cu monomerul fluorinat unde banda de adsorbție este prezentă la valoarea de 1720 cm^{-1} . La lungimea de undă corespunzătoare vibrației legăturii O-H în spectrul FTIR al acidului 4-fluoromandelic avem o bandă de adsorbție îngustă la 3405 cm^{-1} atribuită legăturii O-H acidice, are în spectrul FTIR al acidului polifluoromandelic dispare.

Figura 5: Curba termogravimetrică (TGA) a acidului polifluoromandelic. Pentru a evalua stabilitatea termica a polimerului s-a înregistrat modificarea în greutate a probei de polimer în timp ce temperatura acestuia este crescută cu o viteză

constantă. Pe baza curbei de analiză termogravimetrică (DTA-linia întreruptă neagră) și a pierderii de masă (linie continuă neagră) se observă că are loc procesul de topire a polimerului însoțit de un vârf endotermic la valoarea de 120°C în curba DTA. Cu creșterea temperaturii începe procesul de degradare a polimerului, astfel începând de la temperatura de 160°C se observă pierdere de masă în curba TGA simultan cu apariția de vârfuri exoterme în curba DTA.

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

Exemplul: Într-o etuvă cu temperatură controlată și fixată la valoarea de 140 °C se introduce un pahar berzelius de 50 ml în care se află 1,7 g (10 mmol) acid *p*-fluoromandelic. Reacția de policondensare este lăsată la aceeași temperatură de 140 °C timp de 6 ore. După terminarea reacției se obține un lichid vâcos transparent care devine un solid transparent la temperatura camerei. Prin mojarare solidul transparent se transformă într-un solid alb.

Referințe bibliografice:

- [1] L. Wood, Global Fluoropolymers Products, Technologies and Applications Market Report 2016 - Research and Markets; Research and Markets, 2016.
- [2] US2230654, R.J. Plunkett, (atribuit companiei Kinetic Chemicals, Inc.), Tetrafluoroethylene polymers, 1941.
- [3] A. Xu, Z.W. Yuan, H. Zhang, L. Wang, H. Li, Y. Zhang, Low-molecular-weight polytetrafluoroethylene bearing thermally stable perfluoroalkyl end-groups prepared in supercritical carbon dioxide. *Polym. Int.*, 61, 901–908, 2012.
- [4] X. Fan, Z. Liu, J. Huang, D. Han, Z. Qiao, H. Liu, J. Du, H. Yan, Y. Ma, C. Zhang, Z. Wang, Synthesis, curing mechanism, thermal stability, and surface properties of fluorinated polybenzoxazines for coating applications, *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 5, 322–334, 2022.
- [5] W.E. Hanford, R.M. Joyce, Polytetrafluoroethylene. *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 2082–2085, 1946.
- [6] Berry, K. L.; Peterson, J. H. Tracer studies of oxidation – Reduction polymerization and molecular weight of “Teflon” tetrafluoroethylene resin. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5195–5197, 1951.

[7] US4499249, 1985, S. Nakagawa, T. Nakagawa, S. Yamaguchi, K. Ihara, T. Amano, M. Omori, K. Asano, (atribuit companiei Daikin Kogyo Company Ltd.), Process for preparing tetrafluoroethylene/fluoro(alkyl vinyl ether) copolymer.

[8] US2559749, 1951, A.F. Benning, (atribuită companiei E.I. du Pont de Nemours), Fluorinated aliphatic phosphates as emulsifying agents for aqueous polymerizations.

[9] R. Lohmann, I.T. Cousins, J.C. DeWitt, J. Glüge, G. Goldenman, D. Herzke, A.B. Lindstrom, M.F. Miller, C.A. Ng, S. Patton, M. Scheringer, X. Trier, Z. Wang, Are fluoropolymers really of low concern for human and environmental health and separate from other PFAS?, Environ. Sci. Technol., 54, 12820–12828, 2020.

REVENDICĂRI

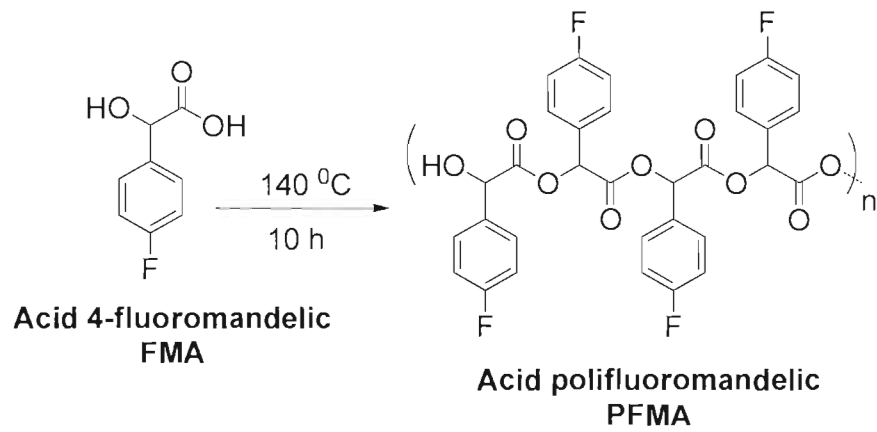
POLIESTER FLUORURAT ȘI METODA DE SINTEZĂ A ACESTUIA

1. Poliester pe bază de acid *p*-fluoromandelic cu structură liniară sau ramificată, **caracterizat prin aceea că** are masa molară determinată cu ajutorul Ionizării de tip Electrospray între 322-1934 cu fragmentele ionice produse în etapa de ionizare a polimerului la $m/z=345=322+23$, $m/z=497=474+23$, $m/z=649=626+23$, $m/z=801=778+23$, $m/z=953=930+23$, $m/z=1105=1082+23$, $m/z=1257=1234+23$, $m/z=1409=1386+23$, $m/z=1561=1538+23$, $m/z=1713=1690+23$, $m/z=1865=1842+23$ și $m/z=1934=1911+23$, iar structura a fost identificată cu ajutorul rezonanței magnetice nucleare de stare solidă, având vârfurile semnalelor specifice atomilor de carbon carboxilici $-(COOH)CH-OH$ la valoarea de 170 ppm, pentru atomii de carbon carbonilici $-O-CO-$ la 162 ppm, atomii de carbon aparținând nucleelor benzenice au semnalele la valoarea deplasărilor de 130 ppm respectiv la 117 ppm și atomi de carbon corespunzători $-O-(Ph)C=O$ au semnale prezente la valoarea de 75 ppm iar temperatura de topire a polimerului este cuprinsă între 105-109 °C.

2. Un procedeu de obținere a unui polimer pe bază de acid *p*-fluoromandelic, **caracterizat prin aceea că**, metoda de obținere constă în reacția de policondensare a acidului *p*-fluoromandelic la temperatura de 140 °C, timp de 6 ore, din care rezultă acidul polifluoromandelic sub formă de solid alb cu un randament de 80 %.

DESENE

POLIESTER FLUORURAT ȘI METODA DE SINTEZĂ A ACESTUIA



Schema 1



Figura 1

H

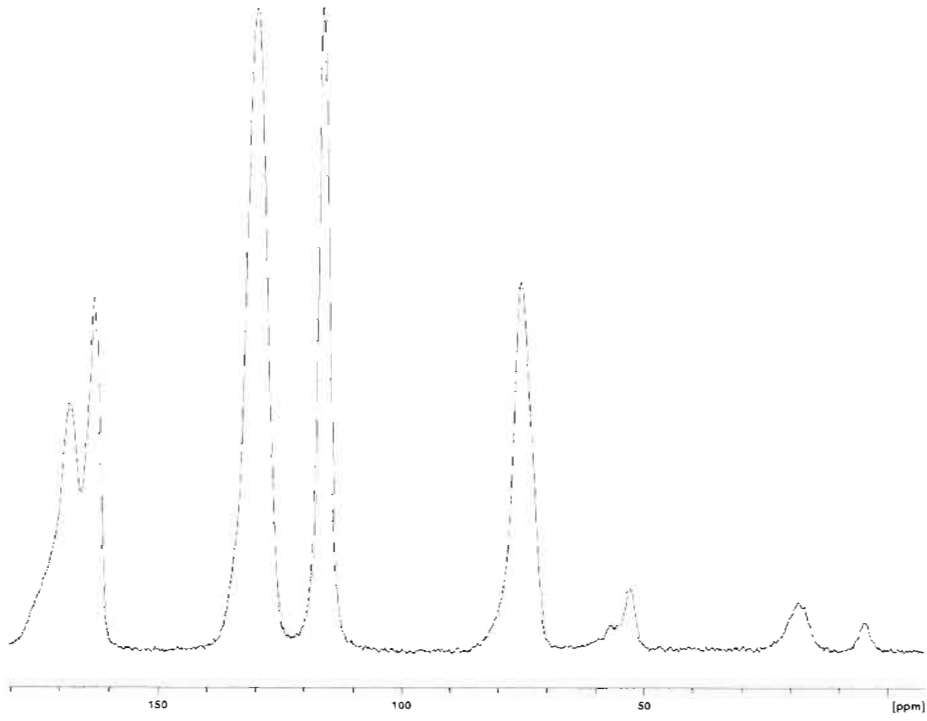


Figura 2

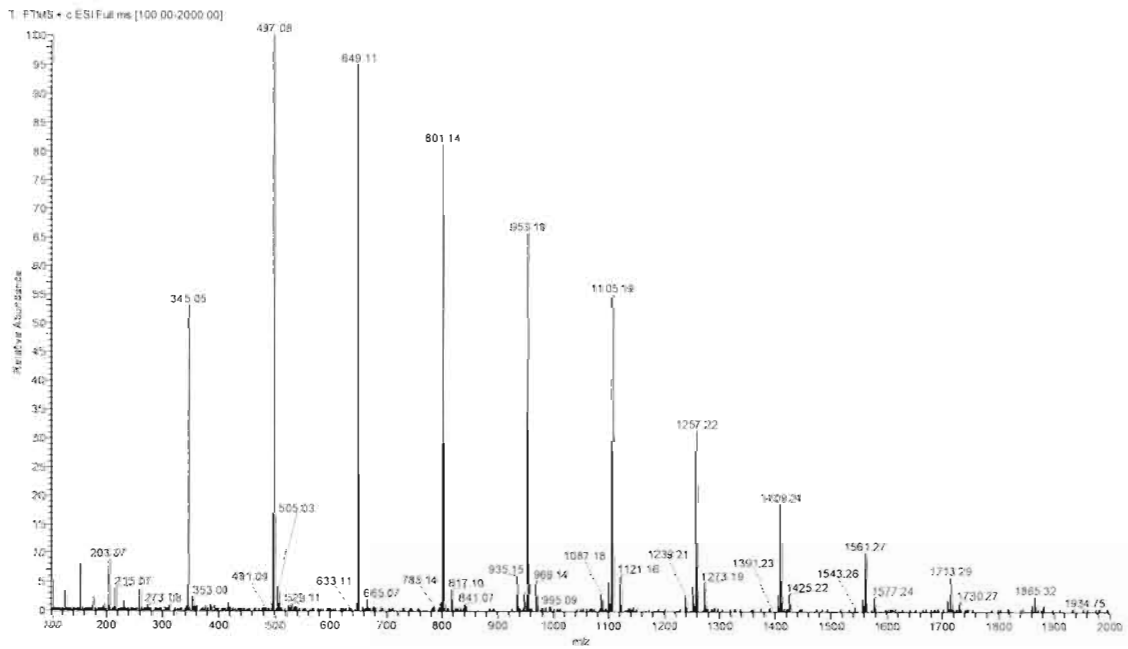


Figura 3

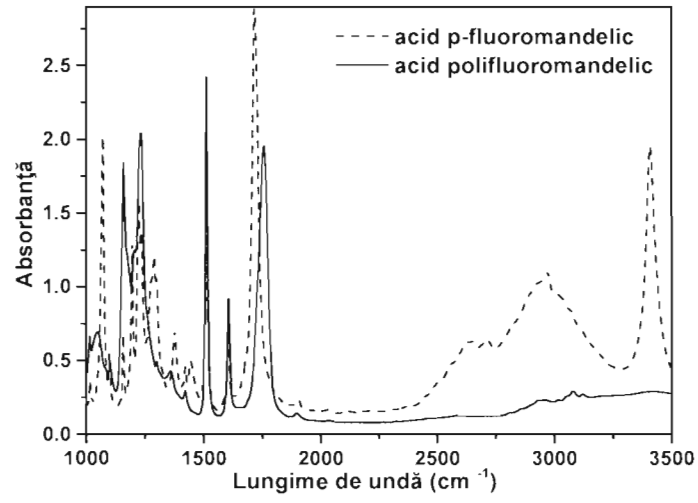


Figura 4

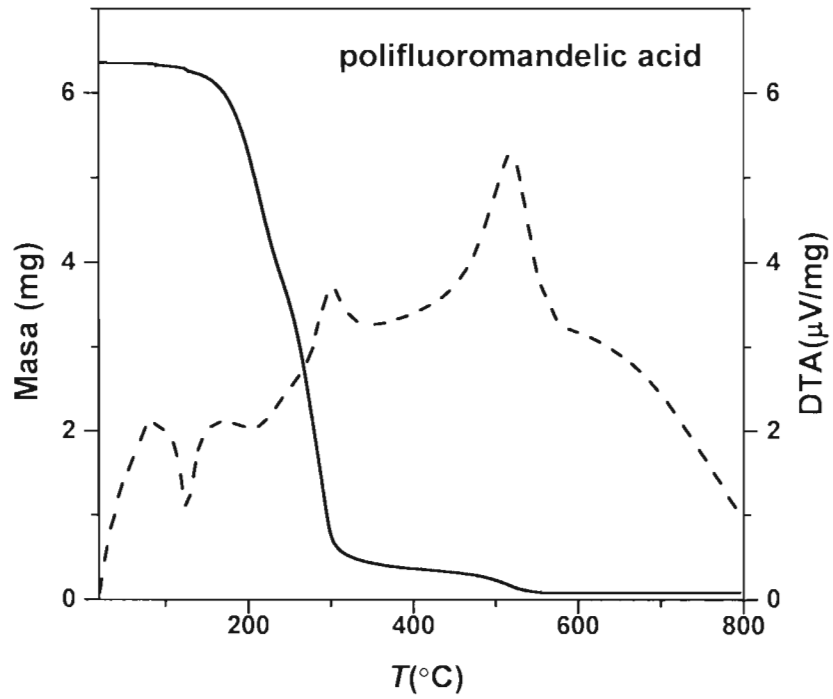


Figura 5