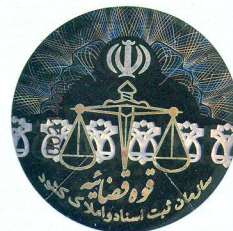




سازمان ثبت اسناد و املاک کشور

گواهی نامه ثبت اختراع



۰۲۲۰۱۴ الف/۸۹

شخصات مالک: سامال بابان زاده ۳۵٪ - شهرام مهدی پور عطایی ۳۵٪ - پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران ۳۰٪ به نشانی: ۱- کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران کرج شهرک پژوهش و فناوری بلوار پژوهش پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران	
شخصات مخترع: سامال بابان زاده - شهرام مهدی پور عطایی به نشانی فوق تابعیت: (ج.ا.ا)	
عنوان اختراع: تهیه نوعی از پلی آمیدهای آلی - فلزی باز دارنده اشتعال	
طبقه بندی بین المللی:	
حق تقدم:	
شماره و تاریخ اظهارنامه اصلی:	
شماره و تاریخ ثبت اختراع: ۱۳۹۱/۰۸/۲۹-۷۷۶۲۱	شماره و تاریخ ثبت اظهارنامه: ۱۳۹۱/۰۷/۰۲-۱۳۹۱/۰۵/۱۴-۱۴۰۰/۰۳/۱۹۹۳
تاریخ: ۱۳۹۱/۱۰/۰۵ امضاء:	
اداره کل مالکیت صنعتی مهرداد الیاسی رئیس اداره ثبت اختراعات	

* تمام گواهی نامه، توصیف ادعا، خلاصه توصیف و نقشه

* در صورت تعدد مخترعین، مالکین و یا تغییرات مراتب، شرح مندرج در گواهی نامه می باشد.

۵۵۰۰
ریال



پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

عنوان:

تهیه نوع جدیدی از پلی آمیدهای آلی-فلزی بازدارنده اشتعال

اسامی پدیدآورندگان:

سامال بابان زاده

شهرام مهدی پور عطایی

و پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

محل کار:

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

توصیف اختراع :

۱- زمینه فنی اختراع :

پلی آمیدهای آروماتیک دسته مهمی از پلیمرهای با کارایی بالا و جزو اولین گروه پلیمرهای پایدار حرارتی بشمار می‌آیند. این پلیمرها از پایداری حرارتی و اکسیداسیونی بالایی برخوردار بوده و در مقابل اکثر حلالها و مواد شیمیایی پایدار هستند و خواص مکانیکی بسیار مهمی از خود بروز می‌دهند و به همین دلیل دامنه اهمیت و کاربرد این پلیمرها پیوسته در حال گسترش است. امروزه هدف اساسی در این زمینه تهیه پلیمرهای مقاوم حرارتی با قابلیت فراورش بهبود یافته است تا در صنایع مختلفی نظیر الکترونیک و میکرو الکترونیک ، الکترونیک ، خودروسازی، هوافضا ، تهیه لوازم اسباب خانگی ... از خواصی چون استحکام بالا در عین سبکی ، مقاومت حرارتی ، عایق در برابر صوت و الکتریسیته و دهها خواص ارزشمند دیگر آنها بتوان سود جست .

۲- مشکلات فنی و اهداف مورد نظر:

مهمترین نقیصه این پلیمرها مشکل بودن فراورش آنها است که از دمای ذوب و دمای شیشه‌ای بالا و پایین بودن حلالیت آنها در اغلب حلالهای آلی ناشی می‌شود. بالا بودن دمای ذوب و دمای تبدیل شیشه‌ای منجر به استفاده بیشتر از انرژی برای تبدیل یک ماده پلیمری به محصول نهایی مورد استفاده در صنایع می‌شود. مشخص است که تامین انرژی بالاتر در صنایع مستلزم بکارگیری شرایط سخت تر و هزینه بیشتر می‌باشد. پایین بودن حلالیت نیز منجر به بکارگیری مقدار حلال بیشتر و در نتیجه هزینه بیشتر و از طرفی آلودگی زیست محیطی بیشتر برای تهیه یک محصول نهایی است. بر همین اصل جهت رفع مشکلات ذکر شده، تلاشهای امروزی بر بهبود خواص فراورش و حلالیت مونومرها از طریق سنتز مونومرهای جدید متمرکز شده است. بنابراین هدف از این اختراع

تهیه پلی‌آمیدهایی است که ضمن داشتن مقاومت حرارتی بالا و خاصیت بازدارندگی اشتعال از حلالیت و فراورپذیری مناسبی برخوردار باشند تا کاربرد آنها افزایش یابد و این امر از طریق تهیه منومرهای جدید با ساختارهای خاص بصورت زیر صورت گرفته است.

جهت برطرف کردن مشکل حلالیت و فراورپذیری پلی‌آمیدهای بر پایه دی‌آمین‌های آروماتیک (به عنوان یکی از مونومرهای اصلی)، تحقیقات نشان می‌دهد که پلیمرهای آروماتیک حاوی پیوندهای آریل اتری بعلت وجود پیوندهای انعطاف‌پذیر در واحد تکراری پلیمر نسبت به پلیمرهای فاقد این گونه پیوندها منجر به خواص بهبود یافته می‌شود.

از طرف دیگر وجود حلقه‌های هتروسیکل در زنجیر اصلی پلیمر، خواص ویژه‌ای از جمله قطبیت مناسب و حلالیت‌پذیری را به پلیمر نهایی القا می‌کند. بنابراین در این اختراع از پیریدین با توجه به ساختار مولکولی و آروماتیکی بودن استفاده شده است.

همچنین وارد کردن بیس (سیکلوپنتادی‌انیل) آهن به داخل زنجیر پلیمری، ایجاد یک قطعه سخت در پلیمر می‌کند و با دارا بودن خاصیت بازدارندگی اشتعال در نتیجه خواص پلی‌آمیدهای نهایی را تحت تأثیر قرار خواهد داد.

۳- وضعیت دانش پیشین:

استفاده از پلیمرهای هالوژن دار به عنوان بازدارنده های اشتعال در بسیاری از منابع گزارش شده است. این پلیمرها به دلیل آزاد نمودن هالوژن در محیط منجر به ایجاد اثرات زیست-محیطی نامطلوب می‌گردد. بنابراین جایگزین نمودن ترکیبات هالوژن دار با ترکیباتی که به محیط زیست آسیب نرسانند در ترکیبات بازدارنده های اشتعال از چالش های اساسی به شمار می آید.

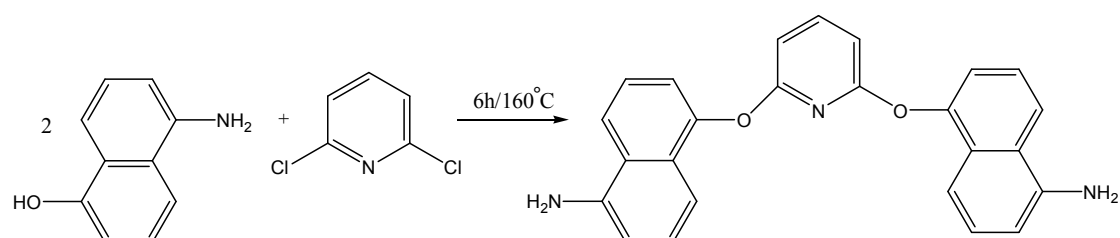
لذا استفاده از پلی آمیدها به عنوان پلیمرهای مقاوم حرارتی در حال حاضر در دنیا بسیار مورد توجه است. اما پلی (آمید اتر آمید) بر پایه بیس^(۵) (سیکلوپنتادی انیل) آهن تهیه شده در این اختراع که خاصیت بازدارندگی اشتعال دارند کاملاً جدید بوده و تا به حال گزارش نشده است ضمن اینکه برای

تهیه پلی آمیدهای برپایه بیس (η^5 -سیکلوپنتادی انیل) آهن از مونومر دی آمینی جدیدی استفاده شده که سنتز آن تا به حال گزارش نشده است.

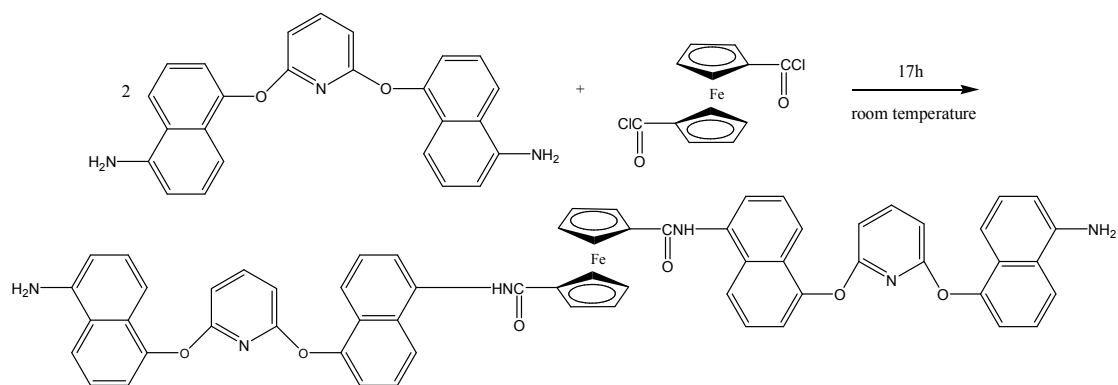
۴- ارائه راه حل مشکل فنی در این اختراع:

گونه‌های جدیدی از پلی آمیدهای اصلاح شده با خاصیت بازدارندگی اشتعال با فراورش‌پذیری و حلالیت بهبود یافته بدون افت محسوس در خواص حرارتی و مکانیکی طی ۳ مرحله ذیل تهیه شد.

در مرحله اول از واکنش جانشینی نوکلئوفیلی ترکیب آمینی مثل ۵-آمینو-۱-نفتول با مشتقی از پیریدین مثل ۲,۶-دی کلرو پیریدین در حضور پتاسیم کربنات ترکیب دی آمین پیریدینی (AN) تهیه گردید.

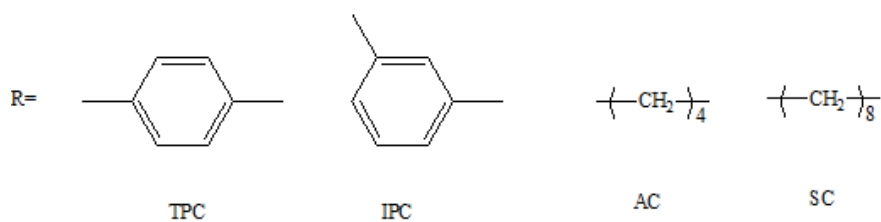
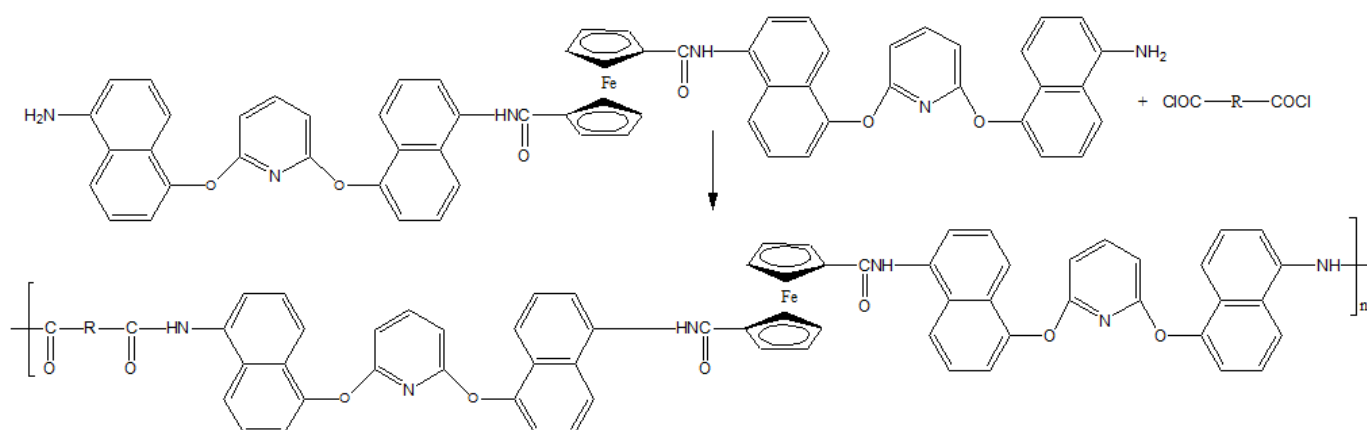


در مرحله دوم از واکنش تراکمی دی آمین پیریدین با ۱, ۱' فروسن دی کربونیل کلرید در حضور پروپیلن اکساید ترکیب دی آمینی MAN حاصل شد.



بدین ترتیب دی آمین نوینی طی مراحل مختلف سنتز شد.

در مرحله سوم پس از تهیه دی آمین MAN که از ساختار و ویژگیهای خاصی برخوردار است ، این منومر با روش پلیمریزاسیون تراکمی با دی اسید کلراید های مختلفی در حضور تری متیل کلرو سیلان واکنش داده شد تا بدین ترتیب پلی آمید های آلی فلزی با ساختار و خواص متفاوت تهیه شود.



بدین ترتیب اصلاحات ساختاری ذیل جهت تهیه مونومر و به دنبال آن پلی آمیدهای نهایی در نظر گرفته شد:

- (۱) وارد کردن بیس(η^5 -سیکلوپنتادی انیل)آهن
 - (۲) فنیل دار کردن زنجیر
 - (۳) مشارکت حلقه پیریدینی در ساختارها
 - (۴) وارد کردن استخلافهای حجیم در طول زنجیر
 - (۵) کاهش تقارن و نظم موجود در واحدها
 - (۶) وارد کردن گروهها و پیوندهای انعطاف پذیر در زنجیر اصلی
- در ساختار دی آمین MAN واحد بیس(η^5 -سیکلوپنتادی انیل)آهن، گروههای آمیدی و اسکلت کاملاً آروماتیک وارد گردید تا مقاومت حرارتی و قابلیت اشتعال ناپذیری پلیمرهای نهایی افزایش یابد. مشارکت واحدهای پیریدینی و گروههای انعطاف پذیر اتری در این دی آمین منجر به بهبود حلالیت پلیمرهای نهایی خواهد شد. حلقه پیریدینی بعلت قطبی بودن منجر به افزایش قطبیت زنجیر پلیمری و در نتیجه افزایش تأثیرات متقابل با حلالهای قطبی خواهد شد که حلالیت را افزایش می دهد. پیوندهای انعطاف پذیر نیز بعلت پایین بودن انرژی داخلی چرخش منجر به کاهش T_g و افزایش نفوذ حلال می شوند.
- جهت بهبود راندمان واکنش زمان و دمای واکنش بهینه گردید و مونومر های دی آمینی با خلوص مورد استفاده قرار گرفتند.

مزایای اختراع:

- پلیمر حاصله دارای خاصیت بازدارندگی اشتعال (طبق استاندارد ASTM D ۲۸۶۳) می باشد. متوسط محتوی اکسیژن بر حسب درصد پلی آمیدهای سنتز شده ۲۶/۵-۲۷/۵ است.

- رفتار حرارتی و پایداری حرارتی پلیمرهای تهیه شده بر اساس نتایج گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) و گرماوزن سنجی (TGA) بررسی شد. مقادیر مربوط به دمای انتقال شیشه ای بین 219°C - 158°C و دمایی که در آن دما ده درصد افت وزنی پلیمرها صورت گرفت (T_g) که معمولاً در مراجع به عنوان معیار مهم جهت مقایسه مقاومت حرارتی پلیمرها در نظر گرفته می شود بین $375-457^{\circ}\text{C}$ دمای تخریب اولیه (T_0) بین $222-300^{\circ}\text{C}$ است. وزن باقیمانده در 600°C بر حسب درصد $40-62$ و T_{max} بین $447-511$ درجه سانتی گراد به دست آمد.
- پلیمرهای تهیه شده در اغلب حلالهای غیرپروتونی قطبی نظیر DMF، DMAC، NMP و DMSO محلول می باشند. حلالیتی حدود $2/4\text{g/dl}$ - $0/5$ با اعمال حرارت از خود نشان دادند.
- میزان بلورینگی پلیمر نهایی بر اساس نتایج پراش اشعه X با زاویه بزرگ (WAXD) بسیار کم در حدود ($5-15\%$) بوده به طور کلی آمورف اند.

۵- روش اجرایی بکار گیری اختراع:

این پلیمرها را می توان به صورت فیلم، پوشش های پودری، چسب ها، بایندر ها و ماتریس های کامپوزیتی در بسیاری از صنایع نظیر الکترونیک و میکروالکترونیک، الکترونیک، خودروسازی، هوافضا، تهیه لوازم اسباب خانگی به کار گرفت.

۶- کار برد صنعتی:

همانطور که ذکر شد از این پلی (آمید-اتر-آمید) های نوین بر پایه بیس (η^5 -سیکلوپنتادی انیل) آهن که خاصیت بازدارندگی اشتعال و قابلیت فراورش و انحلال پذیری بهبود یافته دارند می توان در صنایع مختلفی نظیر الکترونیک و میکروالکترونیک، الکترونیک، خودروسازی، هوافضا، تهیه لوازم اسباب خانگی سود جست.