



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

(21)(22) Заявка: **2011108403/05, 03.08.2009**

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
05.08.2008 EP 08161828.2

(43) Дата публикации заявки: **10.09.2012** Бюл. № 25

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: **05.03.2011**

(86) Заявка РСТ:
EP 2009/060029 (03.08.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/015599 (11.02.2010)

Адрес для переписки:
**105064, Москва, а/я 88, "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину, рег.№ 4**

(71) Заявитель(и):

Полимерс СРС Лимитед (AU)

(72) Автор(ы):

**ШТЕНЦЕЛЬ Мартина Х. (AU),
ГОДОЙ-ЛОПЕС Рикардо (NL),
ХАРРИСОН Саймон (AU),
РИЦЦАРДО Эцио (AU)**

(54) ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ПОЛИАМИДНЫЕ МЕМБРАНЫ

(57) Формула изобретения

1. Способ получения функционализированной тонкопленочной композиционной полиамидной мембраны на микропористой подложке, содержащий проведение на пористой подложке реакции поликонденсации

а) ароматического амина, содержащего, по меньшей мере, две аминогруппы; с ароматическим ацилгалогенидом, содержащим, по меньшей мере, 3 группы -C(O)Cl; в присутствии

b1) регулирующего реагента для радикальной полимеризации с передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОППФ) или

b2) регулирующего реагента для радикальной полимеризации с переносом атома (РППА) или

b3) регулирующего реагента для радикальной полимеризации в присутствии нитроксидов (РППН), содержащего глицидильную группу.

2. Способ получения функционализированной тонкопленочной композиционной мембраны, содержащей непрерывный полиамидный слой на микропористой подложке, содержащий проведение на пористой подложке реакции поликонденсации

а) ароматического амина, содержащего, по меньшей мере, две аминогруппы; с ароматическим ацилгалогенидом, содержащим, по меньшей мере, 3 группы -C(O)Cl;

и

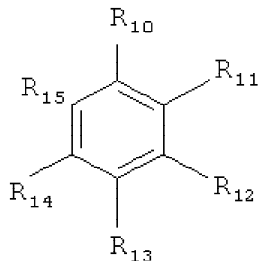
b1) регулирующего реагента для радикальной полимеризации с передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОППФ), содержащего галогенангидридную группу,

b2) регулирующего реагента для радикальной полимеризации с переносом атома (РППА), содержащего галогенангидридную группу, или

b3) регулирующего реагента для радикальной полимеризации в присутствии нитроксидов (РППН), содержащего глицидильную группу.

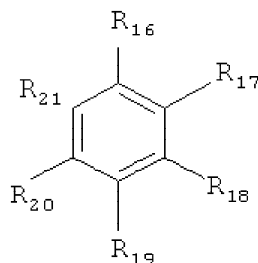
3. Способ по п.1, в котором на пористой подложке проводят реакцию поликонденсации

а) ароматического амина формулы (I), в которой, по меньшей



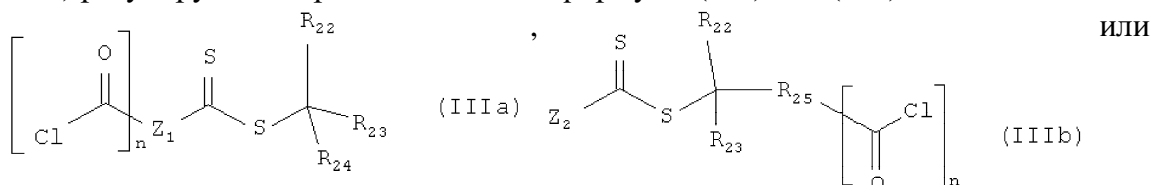
мере, два из R₁₀-R₁₅ означают -NH₂ и другие независимо означают водород или C₁-C₄-алкил; с

ароматическим ацилгалогенидом формулы (II), в которой, по

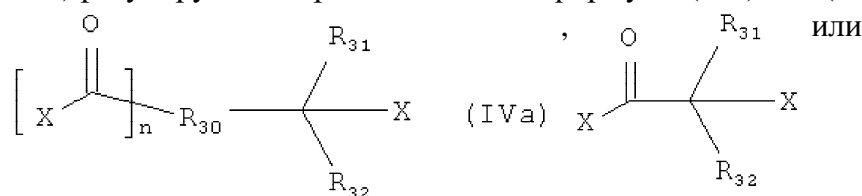


меньшей мере, три из R₁₆-R₂₁ означают группу -C(O)Cl и другие независимо означают водород или C₁-C₄-алкил; в присутствии

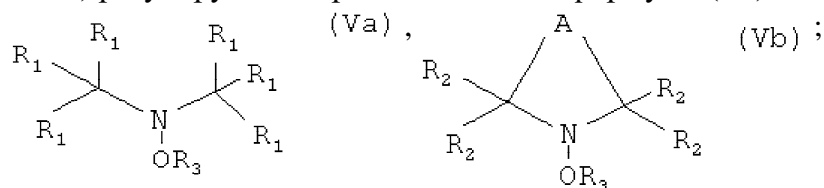
b1) регулирующего реагента ОППФ формулы (IIIa) или (IIIb)



b2) регулирующего реагента РППА формулы (IVa) или (IVb)



b3) регулирующего реагента РППН формулы (Va) или (Vb)



в которой n равно от 1 до 4;

где в формуле (IIIa) и (IIIb)

Z₁ в формуле (IIIa) означает C₁-C₁₈-алкилен, C₃-C₁₈-алкилен, в который могут быть

включены один или большее количество атомов кислорода, или фенилен, которые все могут содержать следующие заместители: C₁-C₄-алкил, галоген, цианогруппу, C₁-C₄-алкокси группу или C₁-C₄-алкоксикарбонил;

Z₂ в формуле (IIIb) означает водород, хлор, C₁-C₁₈-алкил, фенил, C₃-C₇-циклоалкил, C₃-C₇-циклоалкенил, C₃-C₇-гетероциклоалкил, C₃-C₇-гетероциклоалкенил, C₁-C₁₈-алкилтиогруппу, фенилтиогруппу, C₇-C₁₂-фенилалкилтиогруппу, C₁-C₁₈-алкоксигруппу, фенилоксигруппу, аминогруппу, C₁-C₁₈-алкоксикарбонил, фенилоксикарбонил, карбоксигруппу, C₁-C₁₈-ацилоксигруппу, бензоилоксигруппу, карбамоил, цианогруппу, C₂-C₁₈-диалкилфосфонатную группу, дифенилфосфонатную группу, C₁-C₁₈-диалкилфосфинатную группу, дифенилфосфинатную группу или полимерную цепь, обладающую среднечисловой степенью полимеризации, находящейся в диапазоне от 5 до 1000; эти группы все могут содержать следующие заместители: C₁-C₄-алкил, галоген, цианогруппу, C₁-C₄-алкоксигруппу или C₁-C₄-алкоксикарбонил;

R₂₂, R₂₃ и R₂₄ все независимо означают H, галоген, C₁-C₂₀-алкил, C₁-C₈ циклоалкил, полимерную цепь, обладающую среднечисловой степенью полимеризации, находящейся в диапазоне от 5 до 1000, C(=Y)R₁₀₁, C(=Y)NR₁₀₂R₁₀₃, где Y может означать NR₁₀₄ или O, R₁₀₁ означают алкил, содержащий от 1 до 20 атомов углерода, алкоксигруппу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, арилоксигруппу или гетероциклоксигруппу, R₁₀₂ и R₁₀₃ независимо означают H или алкил, содержащий от 1 до 20 атомов углерода, или R₁₀₂ и R₁₀₃ связаны друг с другом с образованием алкиленовой группы, содержащей от 2 до 5 атомов углерода, с образованием от трех до шестичленного кольца, и R₁₀₄ означает H, линейный или разветвленный C₁-C₂₀-алкил или арил; или

R₂₂, R₂₃ и R₂₄ все независимо означают CN, C₂-C₂₀ алкенил или алкинил, оксиранил, глицидил, арил, гетероциклический, арилалкил, арилзамещенный алкенил, где алкил определен выше, и алкенил представляет собой винил, который может быть замещен одной или двумя C₁-C₄-алкильными группами и/или атомами галогенов, C₁-C₆ алкил, в котором от 1 до всех атомов водорода замещены на галоген, где замещены 1 или большее количество атомов галогенов, и C₁-C₆ алкил содержит от 1 до 3 заместителей, выбранных из группы, включающей C₁-C₄-алкоксигруппу, арил, гетероциклический, C(=Y)R₁₀₁, C(=Y)NR₁₀₂R₁₀₃, оксиранил и глицидил; так что не более двух из R₂₂, R₂₃ и R₂₄ означают H;

R₂₅ означает C₁-C₁₈-алкилен, C₃-C₁₈ алкилен, в который могут быть включены один или большее количество атомов кислорода, или фенилен, которые все могут содержать следующие заместители: C₁-C₄-алкил, галоген, цианогруппу, C₁-C₄-алкоксигруппу, C(=Y)R₁₀₁, C(=Y)NR₁₀₂R₁₀₃, где Y, R₁₀₁, R₁₀₂ и R₁₀₃ являются такими, как определено выше;

где в формуле (IVa) и (IVb)

X означает Cl, Br или I;

R₃₀ означает C₁-C₁₈-алкилен, C₃-C₁₈ алкилен, в который могут быть включены один или большее количество атомов кислорода, или фенилен, которые все могут содержать следующие заместители: C₁-C₄-алкил, галоген, цианогруппу, C₁-C₄-алкоксигруппу, C(=Y)R₁₀₁, C(=Y)NR₁₀₂R₁₀₃, где Y, R₁₀₁, R₁₀₂ и R₁₀₃ являются такими, как определено выше;

R₃₁ и R₃₂ обладают такими же значениями, как R₂₂ и R₂₃;

где в формуле (Va) и (Vb)

R₁ все независимо друг от друга означают водород, галоген, NO₂, цианогруппу, -CONR₅R₆, -(R₉)COOR₄, -C(O)-R₇, -OR₈, -SR₈, -NHR₈, -N(R₈)₂, карбамоил,

ди(C₁-C₁₈-алкил)карбамоил, -C(=NR₅)(NHR₆);

незамещенный C₁-C₁₈-алкил, C₂-C₁₈-алкенил, C₂-C₁₈-алкинил, C₇-C₉-фенилалкил, C₃-C₁₂-циклоалкил или C₂-C₁₂-гетероциклоалкил; или

C₁-C₁₈-алкил, C₂-C₁₈-алкенил, C₂-C₁₈-алкинил, C₇-C₉-фенилалкил, C₃-C₁₂-циклоалкил или C₂-C₁₂-гетероциклоалкил, которые содержат следующие заместители: NO₂, галоген, аминогруппу, гидроксигруппу, цианогруппу, карбоксигруппу, C₁-C₄-алкоксигруппу, C₁-C₄-алкилтиогруппу, C₁-C₄-алкиламиногруппу или ди(C₁-C₄-алкил)аминогруппу; или

фенил, нафтил, которые являются незамещенными или содержат следующие заместители: C₁-C₄-алкил, C₁-C₄-алкоксигруппу, C₁-C₄-алкилтиогруппу, галоген, цианогруппу, гидроксигруппу, карбоксигруппу, C₁-C₄-алкиламиногруппу или ди(C₁-C₄-алкил)аминогруппу;

R₄ означает водород, C₁-C₁₈-алкил, фенил, катион щелочного металла или тетраалкиламмониевый катион;

R₅ и R₆ означают водород, C₁-C₁₈-алкил, C₂-C₁₈-алкил, который замещен, по меньшей мере, одной гидроксигруппой или, взятые вместе, образуют C₂-C₁₂-алкиленовый мостик или C₂-C₁₂-алкиленовый мостик, в который включен, по меньшей мере, один атом O или/и группа NR₈;

R₇ означает водород, C₁-C₁₈-алкил или фенил;

R₈ означает водород, C₁-C₁₈-алкил или C₂-C₁₈-алкил, который замещен, по меньшей мере, одной гидроксигруппой;

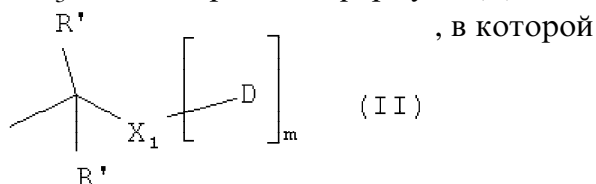
R₉ означает C₁-C₁₂-алкилен или непосредственно связь;

или все R₁ вместе образуют остаток полициклической циклоалифатической кольцевой системы или полициклической гетероциклоалифатической кольцевой системы, содержащей, по меньшей мере, один двух- или трехвалентный атом азота;

R₂ независимо друг от друга означают фенил или C₁-C₆-алкил или два вместе с соединяющим их атомом углерода образуют C₅-C₆-циклоалкильную группу;

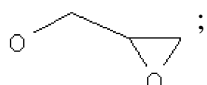
A означает двухвалентную группу, необходимую для образования циклического пяти-, шести- или семичленного кольца и

R₃ означает радикал формулы (II)



X₁ означает фенилен, нафтилен или бифенилен, которые являются незамещенными или содержат следующие заместители: NO₂, галоген, аминогруппу, гидроксигруппу, цианогруппу, карбоксигруппу, C₁-C₄-алкоксигруппу, C₁-C₄-алкилтиогруппу, C₁-C₄-алкиламиногруппу или ди(C₁-C₄-алкил)аминогруппу;

R' независимо друг от друга означают H или CH₃;

D означает группу  ;

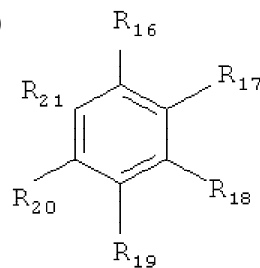
и

m равно от 1 до 4.

4. Способ по п.1 или 2, в котором пористая подложка представляет собой полимер, выбранный из группы, включающей полисульфон, поликарбонат, полипропилен, полиамид и простой полиэфирсульфон.

5. Способ по п.3, в котором

в ароматическом амине формулы (I) два из R_{10} - R_{15} означают $-NH_2$, находящийся в пара- или орто-положении, и другие независимо означают водород или C_1 - C_4 -алкил; в ароматическом ацилгалогениде формулы (II)



3 из R_{16} - R_{21}

означают группу $-C(O)Cl$, и другие независимо означают водород или C_1 - C_4 -алкил;

где n равно от 1 до 3;

где в формуле (IIIa) и (IIIb)

Z_1 в формуле (IIIa) означает C_1 - C_{18} -алкилен или фенилен;

R_{22} в формуле (IIIa) означает гемолитическую отщепляющуюся группу, выбранную из группы, включающей C_1 - C_{18} -алкил, C_2 - C_{18} -алкенил, C_2 - C_{18} -алкинил;

Z_2 в формуле (IIIb) означает водород, хлор, C_1 - C_{18} -алкил, фенил, C_1 - C_{18} -алкилтиогруппу, фенилтиогруппу, C_7 - C_{12} -фенилалкилтиогруппу;

R_{23} в формуле (IIIb) означает C_1 - C_{18} -алкилен или фенилен;

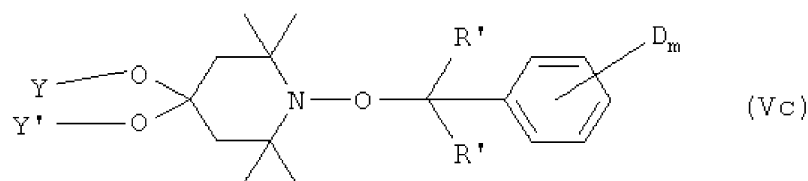
где в формуле (IVa) и (IVb)

X означает Cl, Br или I;

R_{30} означает C_1 - C_{18} -алкилен или фенилен;

R_{31} и R_{32} независимо означают водород, C_1 - C_{18} -алкил, C_3 - C_8 -циклоалкил, C_3 - C_8 -циклоалкенил или фенил;

где регулирующий реагент РППН (Vb) описывается формулой (Vc)



в которой

D означает группу

R' означает H или CH_3 ;

m равно 1, 2 или 3;

Y и Y' независимо означают C_1 - C_{12} -алкил, C_3 - C_{12} -алкенил, C_3 - C_{12} -алкинил, C_5 - C_8 -циклоалкил, фенил, нафтил, C_7 - C_9 -фенилалкил; или

Y и Y' вместе образуют одну из двухвалентных групп $-C(R'_1)(R'_2)-CH(R'_3)-$, $CH(R'_1)-CH_2-C(R'_2)(R'_3)-$, $-CH(R'_2)-CH_2-C(R'_1)(R'_3)-$, $-CH_2-C(R'_1)(R'_2)-CH(R'_3)-$, о-фенилен, 1,2-циклогексиден,

$-CH_2-CH=CH-CH_2-$ или

R'_1 означает водород, C_1 - C_{12} -алкил, $COOH$, $COO-(C_1-C_{12})$ алкил или $CH_2OR'_4$;

R'_2 и R'_3 независимо означают водород, метил, этил, $COOH$ или $COO-(C_1-C_{12})$ алкил;

R'_4 означает водород, C_1 - C_{12} -алкил, бензил или одновалентный ацильный остаток, образованный из алифатической, циклоалифатической или ароматической монокарбоновой кислоты, содержащей до 18 атомов углерода.

6. Способ по п.5, в котором Y и Y' вместе образуют одну из двухвалентных групп -C(R'₁)(R'₂)-CH(R'₃)-, CH(R'₁)-CH₂-C(R'₂)(R'₃)-, -CH(R'₂)-CH₂-C(R'₁)(R'₃)-, -CH₂-C(R'₁)(R'₂)-CH(R'₃)-, о-фенилен, 1,2-циклогексиден, -CH₂-CH=CH-CH₂- или



; в которой

R'₁ означает водород, C₁-C₁₂-алкил, COOH, COO-(C₁-C₁₂)алкил или CH₂OR'₄;

R'₂ и R'₃ независимо означают водород, метил, этил, COOH или COO-(C₁-C₁₂)алкил;

R'₄ означает водород, C₁-C₁₂-алкил, бензил или одновалентный ацильный остаток, образованный из алифатической, циклоалифатической или ароматической монокарбоновой кислоты, содержащей до 18 атомов углерода.

7. Способ по п.1 или 2, в котором отношение масс ароматического ацилгалогенида, содержащего, по меньшей мере, 3 группы -C(O)Cl; и

b1) регулирующего реагента ОППФ или

b2) регулирующего реагента РППА или

b3) регулирующего реагента РППН, содержащего глицидильную группу, составляет от 50:1 до 1:5.

8. Способ модификации функционализированной тонкопленочной композиционной полиамидной мембраны на микропористой подложке по п.1 или 2, содержащий полимеризацию этиленненасыщенного мономера в присутствии источника свободных радикалов и функционализированной тонкопленочной композиционной полиамидной мембраны, приводящую к образованию полимерных цепей, которые ковалентно связаны с тонкопленочной композиционной мембраной.

9. Способ по п.8, в котором этиленненасыщенный мономер выбирается из группы, содержащей стирол, замещенный стирол, сопряженные диены, акролеин, винилацетат, ангидриды (алкил)акриловых кислот, соли (алкил)акриловых кислот, сложные эфиры (алкил)акриловых кислот или (алкил)акриламиды.

10. Способ по п.8, в котором источником свободных радикалов является УФ излучение вместе с фотоинициатором, γ-излучение, пучки электронов, окислительно-восстановительная пара или нагревание вместе с термическим инициатором.

11. Способ по п.8, в котором отношение массы функционализированной тонкопленочной композиционной полиамидной мембраны к массе этиленненасыщенного мономера составляет от 10:1 до 1:10.