(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2022 年 6 月 16 日 (16.06.2022)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2022/121102 A1

(51) 国际专利分类号:
B01D 67/00 (2006.01) *B01D 71/60* (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) *C02F 1/44* (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/074576

(22) 国际申请日: 2021 年 1 月 31 日 (31.01.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202011449869.6 2020年12月9日 (09.12.2020) CN

(71) 申请人: 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215123 (CN)。

(72) 发明人: 路建美 (LU, Jianmei); 中国江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215123 (CN)。 陈冬赟 (CHEN, Dongyun); 中国江苏省苏州市苏州工业园区仁爱路 199 号, Jiangsu 215123 (CN)。

(74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司 (SUZHOU CREATOR PATENT AND TRADEMARK AGENCY, LTD); 中国江苏省苏州市姑苏区干将西路93号5楼孙周强, Jiangsu 215002 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

WO 2022/121102 A1

(54) **Title:** POROUS POLYMER-MODIFIED METAL CARBON NANOTUBE COMPOSITE FILM, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜及其制备方法与应用

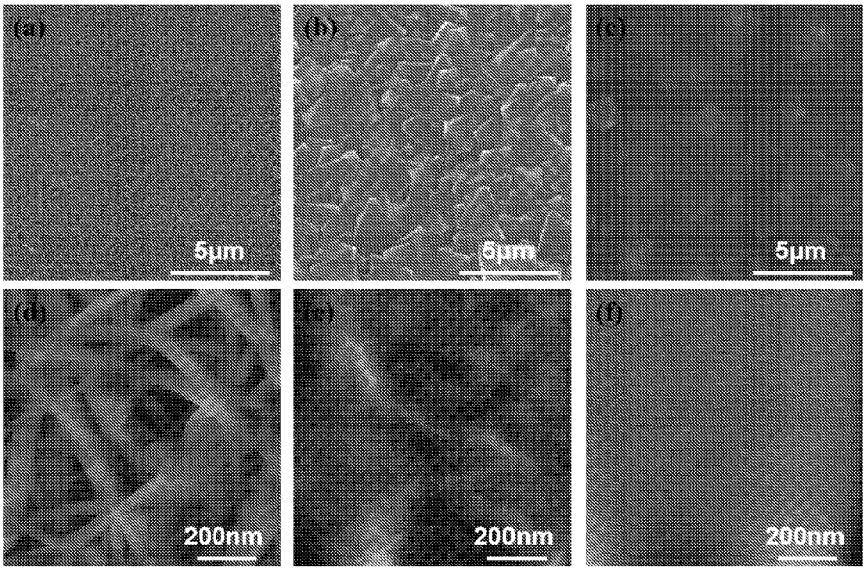


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed are a porous polymer-modified metal carbon nanotube composite film, a preparation method therefor and the use thereof. The method comprises the following steps: mixing an acidified carbon nanotube film with a modification liquid, and then heating and reacting same to obtain a modified carbon nanotube film; and then coating the surface of the modified carbon nanotube film with polyethylene glycol, then coating the surface with a porous polymer solution, and heating same to obtain the porous polymer-modified metal carbon nanotube composite film. A metal carbon nanotube composite film coated with a porous polymer is successfully prepared, efficient nanofiltration and separation of multiple dyes is achieved, and the separation efficiency for multiple tested dyes reaches 90% or above. In addition, the film material is easy to manufacture, has wide applicability with regard to dye separation and has much application potential.

[见续页]

MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜及其制备方法与应用，将酸化后的碳纳米管膜与修饰液混合后加热反应，得到修饰碳纳米管膜；然后在修饰碳纳米管膜表面涂覆聚乙二醇后再涂覆多孔聚合物溶液，加热处理，得到多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜。成功地制备了涂覆多孔聚合物的金属碳纳米管复合膜，并实现了多种染料的高效纳滤分离，测试的多种染料的分离效率达到90％或更高。另外，该膜材料易于制造，具有广泛的染料分离适用性，具有很大的应用潜力。

发明名称：多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于功能材料技术领域，具体涉及到一种多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜及其在制备方法，具体应用于含染料废水的分离。

背景技术

[0002] 在纺织印染行业中，染料的使用量非常大，因此排放的工业废水中经常含有多种染料，这已成为造成水污染的重要原因之一。废水中的染料可以吸收光，降低水体的透明度，影响水生生物和微生物的生长，不利于水体的自净，甚至严重影响人体健康。目前，为了解决污水中所含的染料，已经开发了多种水净化工艺，例如化学氧化，吸附，光降解，生物降解和膜分离等。这些方法各有优缺点。然而，值得注意的是，由于其高效，低能耗和环境友好的特点，正在被广泛研究的纳滤膜分离方法无疑具有非常广阔的应用前景。

发明概述

技术问题

[0003] 本发明目的是制备出一种具有染料分离性能的碳膜材料，以实现其在多种染料分离方面得到广泛的应用，具体为该复合膜的制备方法与在处理含染料废水中的应用。

问题的解决方案

技术解决方案

[0004] 为了达到上述目的，本发明具体技术方案如下。

[0005] 多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜，其制备方法为，将酸化后的碳纳米管膜与修饰液混合后加热反应，得到修饰碳纳米管膜；然后在修饰碳纳米管膜表面涂覆聚乙二醇后再涂覆多孔聚合物溶液，加热处理，得到多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜；修饰液由锆盐、对苯二甲酸、乙酸、溶剂组成；所述多

孔聚合物的制备方法为，氮气中，在无水碳酸钾存在下，将2，3,5,6-四氟对苯二甲腈与5,5’,6,6’-四羟基-3,3’,4,4’-四甲基-1,1’-螺旋双茚满反应，反应结束后，将产物在甲醇中析出沉淀，所述沉淀依次经过氯仿溶解、甲醇析出、水煮，得到多孔聚合物。

[0006] 本发明公开了多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜在水处理中的应用，水处理为分离含染料废水；将含染料废水通过上述多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜，即可完成含染料废水的分离；染料包括刚果红，罗丹明B，甲基橙，铬黑T，酸性品红，甲基蓝或者活性黑。优选的，在氩气加压下，完成含染料废水的分离。

[0007] 本发明中，将碳纳米管膜浸入王水中进行酸化，得到酸化后的碳纳米管膜；碳纳米管膜本身为现有产品。

[0008] 本发明中，锆盐为四氯化锆，溶剂为N,N-二甲基甲酰胺；优选的，锆盐、对苯二甲酸、乙酸的用量比例为（0.1～0.12）g：（0.08～0.09）g：（8～8.5）mL，比如0.112g：0.087g：8.3mL。

[0009] 本发明中，加热反应为115～125℃下反应20～25小时；优选加热反应为120℃下反应24小时。

[0010] 本发明中，涂覆为旋涂或者喷涂，具体操作为现有方法。

[0011] 本发明中，无水碳酸钾、2，3,5,6-四氟对苯二甲腈、5,5’,6,6’-四羟基-3,3’,4,4’-四甲基-1,1’-螺旋双茚满的重量比为（65～70）：12：（20～22）。

[0012] 本发明中，聚合反应为150～170℃反应45～60分钟；优选聚合反应为160℃反应50分钟；优选的，反应过程中，每隔10分钟加入甲苯。

[0013] 本发明中，加热处理为110～130℃下加热5～7小时，优选加热处理为120℃下加热6小时。

[0014] 本发明中，将聚乙二醇二缩水甘油醚溶解在甲醇中制备聚乙二醇溶液，再涂覆在修饰碳纳米管膜表面，优选的，聚乙二醇溶液的浓度为5wt%；将多孔聚合物溶解在DMF中，然后添加支链化聚乙烯亚胺制备多孔聚合物溶液，优选的，支链化聚乙烯亚胺的重量为多孔聚合物重量的10%。

发明的有益效果

有益效果

[0015] 本发明成功地制备了涂覆多孔聚合物的金属碳纳米管复合膜，并实现了多种染料的高效纳滤分离。测试的多种染料的分离效率达到90％或更高。复合膜可提供染料分离所需的合适孔径和孔隙率，其中聚合物涂层主要起到增强膜的稳定性和耐久性的作用，并解决了金属生长过程中可能出现的晶体缺陷。另外，该膜材料易于制造，具有广泛的染料分离适用性，具有很大的应用潜力。

对附图的简要说明

附图说明

[0016] 图1为修饰前和修饰后的MWCNT膜扫描电镜图与原子力显微镜图。

[0017] 图2为不同膜的染料分离效果对比图。

[0018] 图3为修饰后的复合膜的染料分离性能图。

[0019] 图4为修饰后复合膜对铬黑T的再循环分离效率和通量。

发明实施例

本发明的实施方式

[0020] 本发明所用原料都为现有市售产品，具体制备操作以及测试方法都为本领域常规方法。

[0021] 实施例一 多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜的制备，具体步骤如下。

[0022] （1）修饰多壁碳纳米管（MWCNT）薄膜的合成。首先，将30毫升浓盐酸和10毫升浓硝酸以3：1的体积比配制成王水，将现有MWCNT薄膜放入其中并在50℃下浸泡6小时进行酸化，然后，将酸化的MWCNT膜用超纯水洗涤并干燥。

[0023] 精确称量0.112克四氯化锆和0.087克对苯二甲酸，将它们溶解在60毫升N,N-二甲基甲酰胺（DMF）中，然后超声处理20分钟，随后，向溶液中加入8.3毫升乙酸得到混合物，然后将混合物和酸化后干燥的MWCNT膜（10*10平方厘米）转移到100毫升的不锈钢高压釜中，在120摄氏度下加热24小时；自然冷却后，用DMF和甲醇洗涤，最后在60摄氏度下干燥12小时，得到负载有金属的修饰MWCNT膜。

[0024] （2）多孔聚合物的制备。称取 12.0克2，3,5,6-四氟对苯二甲腈，置于干燥

的三口烧瓶中，在氮气的气氛中，加入50毫升DMF，再称取20.4克重结晶后的5,5’,6,6’-四羟基-3,3’,4,4’-四甲基-1,1’-螺旋双茚满（TTSBI），加入烧瓶中搅拌溶解；然后加入67.0克无水碳酸钾，搅拌均匀，在160摄氏度的油浴中加热反应；期间每隔10分钟向反应中加入5毫升无水甲苯，50分钟后停止反应；冷却至室温，将产物倒入600毫升甲醇中，析出沉淀，随后，将析出的沉淀溶解于100毫升氯仿中，完全溶解后，再倒入500毫升甲醇，使沉淀析出，过滤沉淀，重复溶解/析出操作4次，得到荧光黄色沉淀；最后，将得到的沉淀剪碎，置于超纯水中，煮沸5小时后过滤，用超纯水和乙醇洗涤，反复三次后，置于80摄氏度的真空烘箱中，干燥12小时，得到15.1克黄色固体，为多孔聚合物。

[0025] （3）复合膜的制备。将1.0克聚乙二醇二缩水甘油醚（PEGDEG）溶解在19克甲醇中制备质量百分数为5%的溶液1，将溶液1均匀旋涂在负载有金属的修饰MWCNT膜上，常温下干燥，得到聚乙二醇修饰膜。

[0026] 将1.0克多孔聚合物溶解在20毫升的DMF中，然后添加0.1克的支链化聚乙烯亚胺（PEI）来制备混合溶液2；将混合溶液2均匀喷涂在聚乙二醇修饰膜上，然后将其放入烤箱中，并在120℃下加热6小时，得到产品复合膜。

[0027] 附图1中a和d是未修饰的MWCNT膜，b和e是负载有金属的修饰MWCNT膜，c和f是涂覆有多孔聚合物的MWCNT膜（复合膜）；可见金属和多孔聚合物均已成功修饰在了MWCNT膜上。

[0028] 通过常规方法制备七种典型的染料溶液。将刚果红，罗丹明B，甲基橙，铬黑T，酸性品红，甲基蓝，活性黑分别加入100毫升水中分别配制成浓度为100ppm的单组分溶液，即含染料废水；用于以下测试。

[0029] 根据常规操作，将膜固定在过滤器设备Sterlitech HP4750高压搅拌池中，倒入相应的染料溶液，并通入氩气加压至3.0巴（bar），在压力的作用下，完成含染料废水的分离。

[0030] 实施例二 修饰多孔聚合物前后的负载有金属的修饰MWCNT膜的染料分离效果对比测试：附图2进行了两种单组分染料溶液的分离实验，比较了用多孔聚合物涂覆前后的膜的分离效果；附图2中a为修饰有多孔聚合物的复合膜对刚果红的分离效率，b为负载有金属的修饰MWCNT膜对刚果红的分离效率，c是修饰有多孔聚

合物的复合膜对刚果红溶液的再循环分离效率，d是修饰有多孔聚合物的复合膜对罗丹明B的分离效率，e是负载有金属的修饰MWCNT膜对罗丹明B的分离效率，f是修饰有多孔聚合物的复合膜对罗丹明B溶液的再循环分离效率。

[0031] 负载有金属的修饰MWCNT膜的分离效率为95.6％（刚果红）和61.0％（罗丹明B），修饰有多孔聚合物的复合膜的分离效率分别为97.7％（刚果红）和91.9％（罗丹明B），膜的分离效率可以显着提高。

[0032] 另外，酸化的MWCNT膜对罗丹明B的分离效率为42.3%，聚乙二醇修饰膜对罗丹明B的分离效率为63.7%。

[0033] 同时，测试了两种染料溶液的循环分离效果，一次分离后用水洗涤、烘干后进行再次分离；5个循环后，修饰有多孔聚合物的复合膜对刚果红的分离效率可保持在95％以上，罗丹明B的分离效率保持在90％以上，表明修饰有多孔聚合物的复合膜能够连续分离，用于染料分离的膜材料被成功地制备。

[0034] 对比例：在实施例一基础上，将混合溶液2均匀喷涂在负载有金属的修饰MWCNT膜上，即不采用聚乙二醇修饰，其余一样，得到的复合膜对罗丹明B的分离效率为88.2%，但第二次分离下降为85.1%，第三次分离下降为75.9%。

[0035] 在实施例一基础上，将120℃下加热6小时修改为120℃下加热10小时，其余一样，得到的复合膜对罗丹明B的分离效率为85.7%。

[0036] 在实施例一基础上，将多孔聚合物的制备由160摄氏度50分钟调整为140℃3小时，其余一样，得到的复合膜对罗丹明B的分离效率为83.1%。

[0037] 在实施例一基础上，将120摄氏度下加热24小时调整为150℃加热15小时，其余一样，得到的复合膜对罗丹明B的分离效率为79.6%。

[0038] 实施例三 修饰有多孔聚合物的复合膜的染料分离性能测试：测试了复合膜对不同分子量的染料的分离效率。结果表明，膜对分子量为200至1300的各种染料的分离效率均达到90％以上，表明复合膜的分离性能具有广泛的适用性。另外，选择铬黑T作为测试膜循环性能实验的染料。10个循环后，铬黑T的分离效率从98％降至96％，分离通量保持在40 $L\ m^{-2}\ s^{-1}\ MPa^{-1}$以上，表明修饰有多孔聚合物的复合膜可以有效执行多种分离操作。

[0039] 附图3是不同分子量染料的分离效率；附图4是铬黑T的再循环分离效率和通量

。

[0040] 总结：在这项工作中，成功地制备了修饰有多孔聚合物的复合膜，并实现了多种染料的高效纳滤分离。测试的多种染料的分离效率达到90％或更高，修饰有多孔聚合物的复合膜可提供染料分离所需的合适孔径和孔隙率，且膜的稳定性和耐久性好，并解决了金属生长过程中可能出现的晶体缺陷。另外，该膜材料易于制造，具有广泛的染料分离适用性，具有很大的应用潜力。

权利要求书

[权利要求 1] 多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜，其特征在于，所述多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜的制备方法为，将酸化后的碳纳米管膜与修饰液混合后加热反应，得到修饰碳纳米管膜；然后在修饰碳纳米管膜表面涂覆聚乙二醇后再涂覆多孔聚合物溶液，加热处理，得到多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜；修饰液由锆盐、对苯二甲酸、乙酸、溶剂组成；所述多孔聚合物的制备方法为，氮气中，在无水碳酸钾存在下，将2，3,5,6-四氟对苯二甲腈与5,5’,6,6’-四羟基-3,3’,4,4’-四甲基-1,1’-螺旋双茚满反应，反应结束后，将产物在甲醇中析出沉淀，所述沉淀依次经过氯仿溶解、甲醇析出、水煮，得到多孔聚合物。

[权利要求 2] 根据权利要求1所述多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜，其特征在于，将碳纳米管膜浸入王水中进行酸化，得到酸化后的碳纳米管膜；涂覆为旋涂或者喷涂。

[权利要求 3] 根据权利要求1所述多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜，其特征在于，锆盐为四氯化锆；锆盐、对苯二甲酸、乙酸的用量比例为（0.1～0.12）g：（0.08～0.09）g：（8～8.5）mL。

[权利要求 4] 根据权利要求1所述多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜，其特征在于，加热反应为115～125℃下反应20～25小时；聚合反应为150～170℃反应45～60分钟；加热处理为110～130℃下加热5～7小时。

[权利要求 5] 根据权利要求1所述多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜，其特征在于，无水碳酸钾、2，3,5,6-四氟对苯二甲腈、5,5’,6,6’-四羟基-3,3’,4,4’-四甲基-1,1’-螺旋双茚满的重量比为（65～70）：12：（20～22）。

[权利要求 6] 权利要求1所述多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜在水处理中的应用。

[权利要求 7] 根据权利要求6所述的应用，其特征在于，所述水处理为分离含染料废水。

[权利要求 8] 权利要求1所述多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：将酸化后的碳纳米管膜与修饰液混合后加热反应，得到修饰碳纳米管膜；然后在修饰碳纳米管膜表面涂覆聚乙二醇后再涂覆多孔聚合物溶液，加热处理，得到多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜；修饰液由锆盐、对苯二甲酸、乙酸、溶剂组成；所述多孔聚合物的制备方法为，氮气中，在无水碳酸钾存在下，将2，3,5,6-四氟对苯二甲腈与5,5’,6,6’-四羟基-3,3’,4,4’-四甲基-1,1’-螺旋双茚满进行聚合反应，反应结束后，将产物在甲醇中析出沉淀，所述沉淀依次经过氯仿溶解、甲醇析出、水煮，得到多孔聚合物。

[权利要求 9] 根据权利要求8所述多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜的制备方法，其特征在于，将聚乙二醇二缩水甘油醚溶解在甲醇中制备聚乙二醇溶液，再涂覆在修饰碳纳米管膜表面。

[权利要求 10] 根据权利要求8所述多孔聚合物修饰的金属碳纳米管复合膜的制备方法，其特征在于，将多孔聚合物溶解在DMF中，然后添加支链化聚乙烯亚胺制备多孔聚合物溶液。

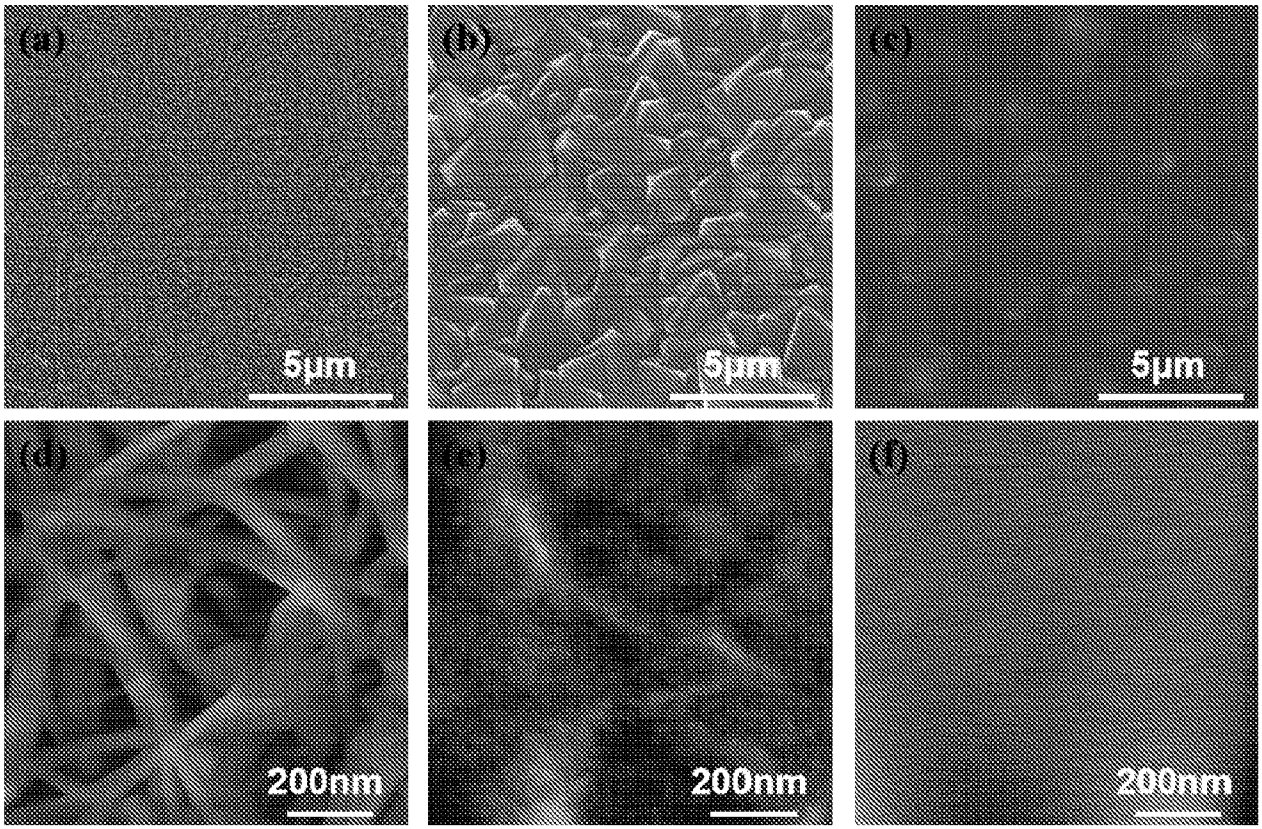

(a)
5μm
(b)
5μm
(c)
5μm
(d)
200nm
(e)
200nm
(f)
200nm

图 1

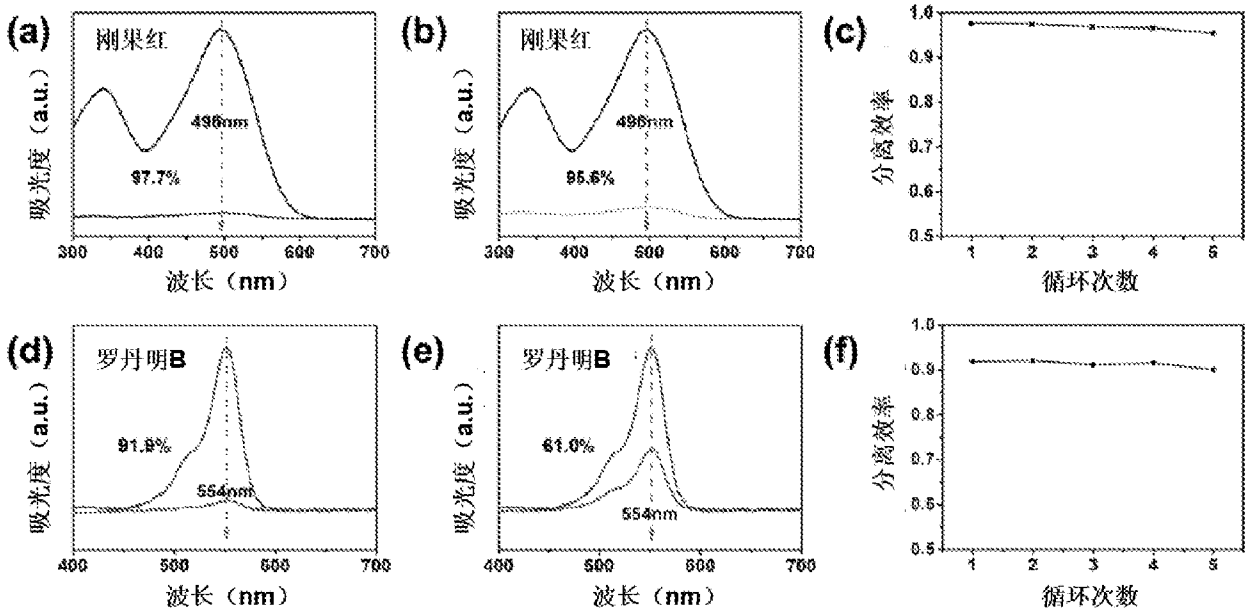

(a)
刚果红
496nm
97.7%
吸光度（a.u.）
波长（nm）
(b)
刚果红
496nm
95.6%
吸光度（a.u.）
波长（nm）
(c)
分离效率
循环次数
(d)
罗丹明B
91.9%
554nm
吸光度（a.u.）
波长（nm）
(e)
罗丹明B
61.0%
554nm
吸光度（a.u.）
波长（nm）
(f)
分离效率
循环次数

图 2

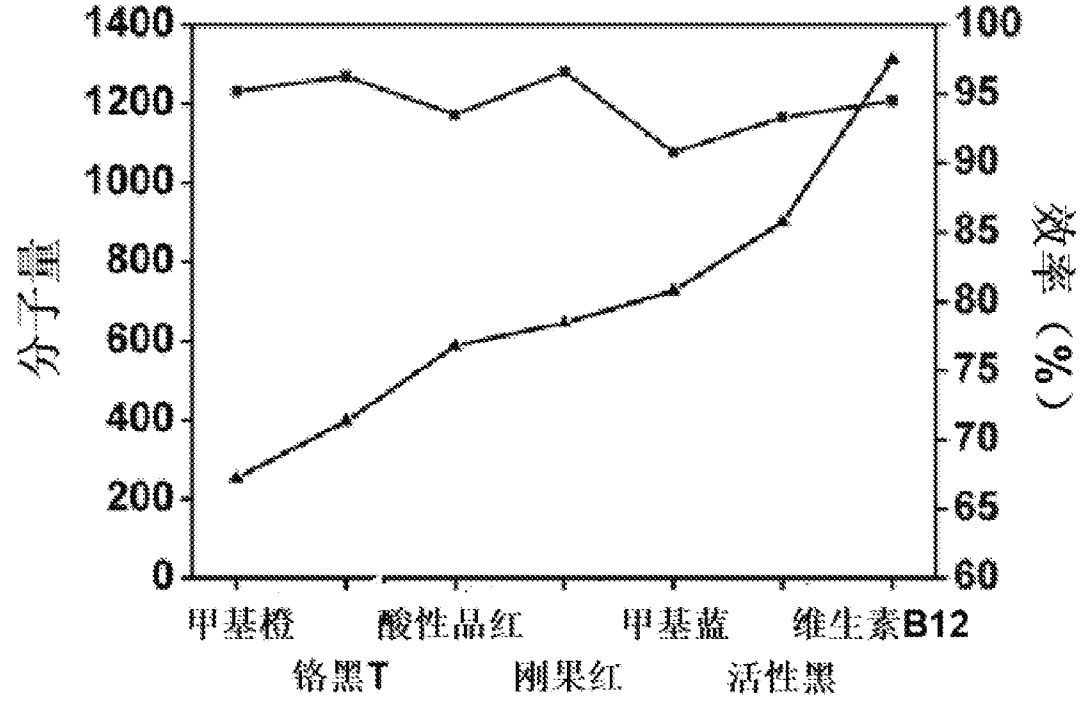

1400
1200
1000
800
600
400
200
0
分子量
100
95
90
85
80
75
70
65
60
效率（%）
甲基橙
酸性品红
甲基蓝
维生素B12
铬黑T
刚果红
活性黑

图 3

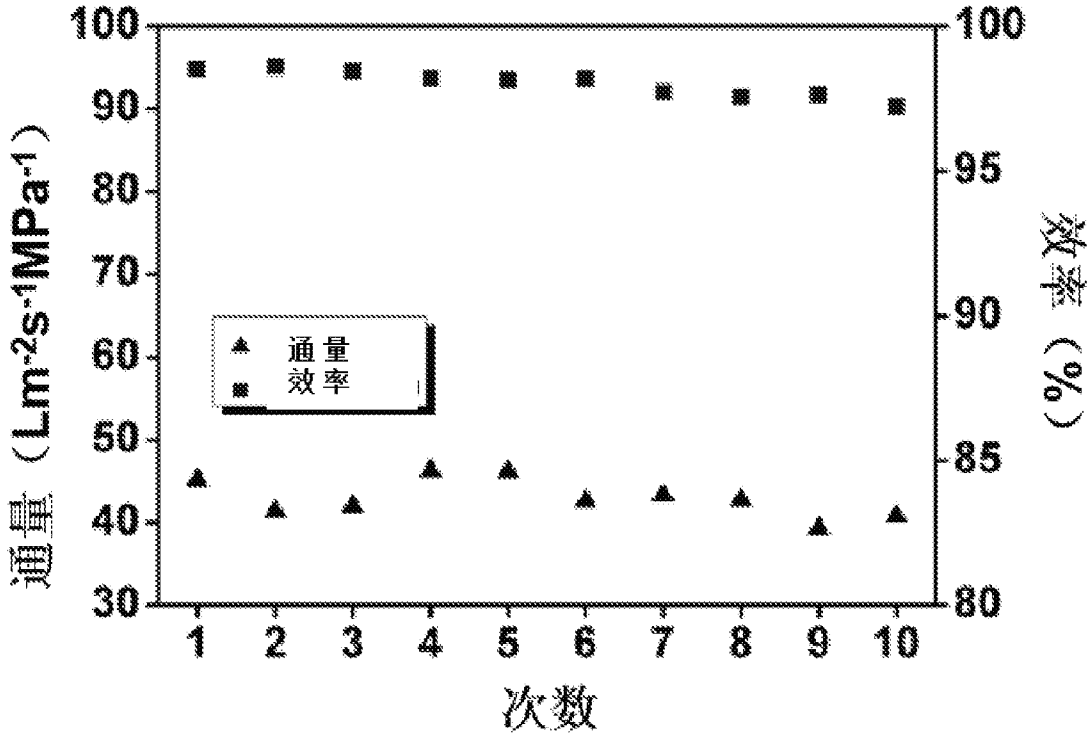

100
90
80
70
60
50
40
30
通量（Lm-2s-1MPa-1）
100
95
90
85
80
效率（%）
通量
效率
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
次数

图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2021/074576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 67/00(2006.01)i; B01D 69/02(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i; B01D 71/60(2006.01)i; C02F 1/44(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D; C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNKI, CNPAT: 碳纳米管, 膜, 多孔, 锆, 对苯二甲腈, 茚满, 聚乙二醇, carbon w nanotube?, film, porous, zirconium, Zr, +terephthalonitrile+, +indene+, PEG, polyethylene w glycol

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109173747 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 11 January 2019 (2019-01-11) claims 1 and 2	1-10
A	CN 110272037 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 24 September 2019 (2019-09-24) claim 1	1-10
A	CN 109289543 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM (EAST CHINA)) 01 February 2019 (2019-02-01) claims 1-5	1-10
A	US 2019322826 A1 (TIANJIN UNIVERSITY) 24 October 2019 (2019-10-24) claims 1-3	1-10
A	CN 103386258 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 13 November 2013 (2013-11-13) claim 1	1-10
A	CN 1530404 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 22 September 2004 (2004-09-22) claim 9	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 June 2021	**24 June 2021**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2021/074576

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 109173747 A	11 January 2019	CN 109173747 B	04 December 2020
CN 110272037 A	24 September 2019	CN 110272037 B	16 October 2020
CN 109289543 A	01 February 2019	None	
US 2019322826 A1	24 October 2019	CN 108504096 B	18 February 2020
		CN 108504096 A	07 September 2018
CN 103386258 A	13 November 2013	None	
CN 1530404 A	22 September 2004	EP 2166412 A1	24 March 2010
		US 2008153991 A1	26 June 2008
		KR 100947702 B1	16 March 2010
		US 2004265755 A1	30 December 2004
		KR 20040076512 A	01 September 2004
		EP 2166412 B1	16 January 2019
		EP 1457821 B1	01 January 2014
		JP 4270452 B2	03 June 2009
		US 2010159219 A1	24 June 2010
		JP 2004255564 A	16 September 2004
		US 8211957 B2	03 July 2012
		US 7229747 B2	12 June 2007
		CN 100339766 C	26 September 2007
		US 8383317 B2	26 February 2013
		JP 2009093186 A	30 April 2009
		EP 1457821 A1	15 September 2004

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2021/074576

A. 主题的分类

B01D 67/00(2006.01)i; B01D 69/02(2006.01)i; B01D 69/12(2006.01)i; B01D 71/60(2006.01)i; C02F 1/44(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01D; C02F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

WPI, EPODOC, CNKI, CNPAT: 碳纳米管, 膜, 多孔, 锆,对苯二甲腈, 茚满, 聚乙二醇, carbon w nanotube?, film, porous, zirconium, Zr, +terephthalonitrile+, +indene+, PEG, polyethylene w glycol

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 109173747 A (苏州大学) 2019年 1月 11日 (2019-01-11) 权利要求1-2	1-10
A	CN 110272037 A (苏州大学) 2019年 9月 24日 (2019-09-24) 权利要求1	1-10
A	CN 109289543 A (中国石油大学华东) 2019年 2月 1日 (2019-02-01) 权利要求1-5	1-10
A	US 2019322826 A1 (TIANJIN UNIVERSITY) 2019年 10月 24日 (2019-10-24) 权利要求1-3	1-10
A	CN 103386258 A (浙江工业大学) 2013年 11月 13日 (2013-11-13) 权利要求1	1-10
A	CN 1530404 A (三星电子株式会社) 2004年 9月 22日 (2004-09-22) 权利要求9	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2021年 6月 9日	2021年 6月 24日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 张旭 电话号码 86-(10)-53962269

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2021/074576

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	109173747	A	2019年 1月 11日	CN	109173747	B	2020年 12月 4日
CN	110272037	A	2019年 9月 24日	CN	110272037	B	2020年 10月 16日
CN	109289543	A	2019年 2月 1日		无		
US	2019322826	A1	2019年 10月 24日	CN	108504096	B	2020年 2月 18日
				CN	108504096	A	2018年 9月 7日
CN	103386258	A	2013年 11月 13日		无		
CN	1530404	A	2004年 9月 22日	EP	2166412	A1	2010年 3月 24日
				US	2008153991	A1	2008年 6月 26日
				KR	100947702	B1	2010年 3月 16日
				US	2004265755	A1	2004年 12月 30日
				KR	20040076512	A	2004年 9月 1日
				EP	2166412	B1	2019年 1月 16日
				EP	1457821	B1	2014年 1月 1日
				JP	4270452	B2	2009年 6月 3日
				US	2010159219	A1	2010年 6月 24日
				JP	2004255564	A	2004年 9月 16日
				US	8211957	B2	2012年 7月 3日
				US	7229747	B2	2007年 6月 12日
				CN	100339766	C	2007年 9月 26日
				US	8383317	B2	2013年 2月 26日
				JP	2009093186	A	2009年 4月 30日
				EP	1457821	A1	2004年 9月 15日