

(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
2016 年 1 月 21 日 (21.01.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/008396 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08F 212/08 (2006.01) *C08F 8/44* (2006.01)
C08F 212/36 (2006.01) *C08F 8/32* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/083880
- (22) 国际申请日: 2015 年 7 月 13 日 (13.07.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410335922.8 2014 年 7 月 15 日 (15.07.2014) CN
- (71) 申请人: 南京大学 (NANJING UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 南京大学盐城环保技术与工程研究院 (NANJING UNIVERSITY YANCHENG ENVIRONMENTAL PROTECTION TECHNOLOGY AND ENGINEERING RESEARCH INSTITUTE) [CN/CN]; 中国江苏省盐城市环保产业园研发大楼 6 楼, Jiangsu 224000 (CN)。

- (72) 发明人: 王津南 (WANG, Jinnan); 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 王钊 (WANG, Yi); 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 杨欣 (YANG, Xin); 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 程澄 (CHENG, Cheng); 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 陈晨 (CHEN, Chen); 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。
- (74) 代理人: 南京知识律师事务所 (NANJING ZHISHI LAW FIRM OF INTELLECTUAL PROPERTY); 中国江苏省南京市新模范马路 5 号南京科技广场 B 座 9 楼, Jiangsu 210009 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,

[见续页]

(54) Title: HIGH EXCHANGE CAPACITY BIFUNCTIONAL ANION EXCHANGE RESIN AND SYNTHESIS METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂及其合成方法

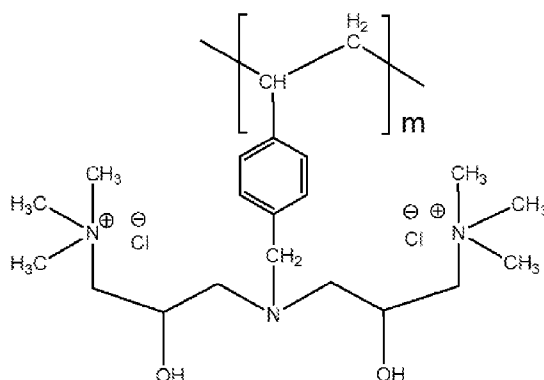


图 1 / Fig. 1

(57) Abstract: The present invention relates to the field of environmental function material synthesis and application. Disclosed are a high exchange capacity bifunctional anion exchange resin and synthesis method thereof. A chloromethyl polystyrene-divinylbenzene polymer is used as a matrix, and by reacting with primary amine and quaternization, obtaining bifunctional anion exchange resin having both a weak base anionic group and a strong base anionic group. The anion exchange resin not only has high adsorption of nitrate ions in water and but can also effectively adsorb natural organic acids such as phytic acid in water, simultaneously removing nitrate ions and phytic acid organic matter from water, and therefore has a broad prospect of application in the fields of drinking water treatment, groundwater remediation, and advanced urban sewage treatment.

(57) 摘要: 本发明公开了一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂及其合成方法, 属于环境功能材料合成与应用领域。该树脂使用氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物为基体, 通过伯胺化与季铵化反应, 制得同时具有弱碱型和强碱型阴离子基团的双功能基的阴离子交换树脂。该阴离子交换树脂不仅对水中硝酸根离子有较高的吸附容量, 还能有效吸附水中植酸类天然有机酸; 可同时去除水中硝酸根离子和植酸类有机质, 因此在饮用水处理、地下水修复、城市生活污水深度处理领域具有广阔应用前景。



WO 2016/008396 A1



RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

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)。

- (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,

根据细则 4.17 的声明:

- 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂及其合成方法

技术领域

本发明公开了阴离子交换树脂及其合成方法,更具体地说是一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂及其合成方法,其以氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物为基体,经过伯胺化和季铵化反应,制得高交换容量双功能基阴离子交换树脂及其合成方法。

背景技术

近年来水资源尤其是地下水资源受到了严重的污染,对生态环境和人造成了的各种直接或潜在的危害。其中农业氮肥的大量使用,含氮污水的排放等使水体中硝酸根离子浓度不断增加,早已经突破了水体自净能力的极限。而人体摄入过多硝酸根离子摄入,会造成严重的健康问题,如出生缺陷,腹泻腹痛,糖尿病,高血压等。去除水中硝酸根离子意义重大,常用水中硝酸根离子的去除方法主要有生化法,化学还原法,电渗法,吸附法。生化法处理的周期较长,效果受季节的影响较大。化学还原法对条件要求较高,很难大规模应用。而电渗法处理成本较高,无法长期使用。离子交换与吸附法以其工艺简单,快速高效,成本低,可再生等优点,被认为是理想的处理方法。曹国明等利用强碱型阴离子交换树脂处理受硝酸盐污染的地下水,达到了较好的效果(曹国明,盛梅,费宇雷,孟科伟,史伟伟,俞益峰.离子交换法连续流处理受硝酸盐污染的地下水.净水技术.2011,30(5):90-94.)。另一方面无论是城市生活污水、废水生化尾水还是天然水体,其中的有机质主要是植类有机质,此类物质会使得水体产生不良的色、味,影响水质,且在水处理消毒过程中会产生消毒副产物,对人体健康产生危害。而去除此类天然有机质的有效吸附材料主要是弱碱型阴离子交换树脂。

通常阴离子交换树脂功能基团为氨基或者季铵盐基团,其对硝酸根离子的吸附量受控于树脂表面功能基团数量。而传统的氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物进行季铵化反应时,每个聚合物上氯甲基仅能反应生成一个季铵盐基团。而氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物中的氯甲基含量是固定的(质量分数 16-20%),难以提高。这就导致树脂表面季铵盐基团数量受限于氯甲基的数量,也难以提高。因此,如何增加氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯的氯甲基上反应生成的季铵盐基团数量成为一个不易解决的难题。

发明内容

1、发明要解决的技术问题

(1) 针对现有去除水中硝酸根离子的离子交换树脂主要为强碱型阴离子交换树脂，其对硝酸根离子的吸附量取决于离子交换树脂的氨/铵基数量，因为硝酸根离子优先与强碱型离子交换基团发生离子交换作用，而后再与弱碱型离子交换基团发生离子交换作用。然而传统聚苯乙烯-二乙烯苯骨架的强碱型阴离子交换树脂在合成过程中，氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物进行季铵化反应时每个氯甲基仅能接枝上一个季铵盐基团，这使得树脂表面的强碱型离子交换基团数量受到限制，对硝酸根离子的吸附容量难以大幅提高。因此，如何增加离子交换树脂的离子交换基团数量是首要解决的一个技术难题。

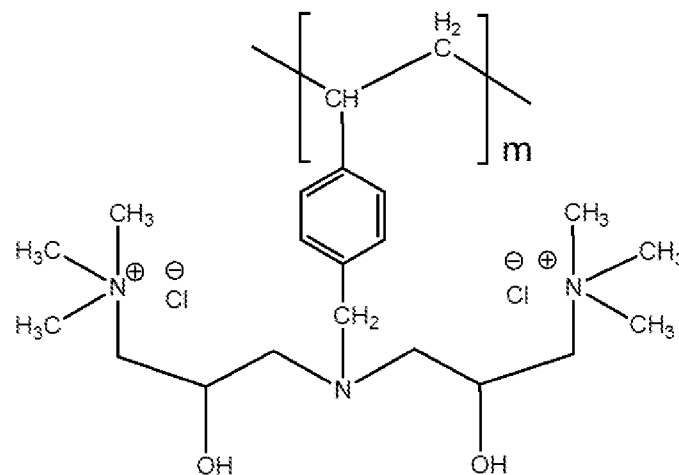
(2) 实际天然水体或者废水中普遍含有植酸类天然有机质（单宁酸、没食子酸），这些天然有机质不仅能够与阴离子交换树脂的氨/铵基发生作用，与硝酸根离子产生竞争吸附，导致树脂对硝酸根离子的吸附容量下降；而且天然有机质在水处理后期的消毒过程中还会产生消毒副产物，对人体健康产生危害。目前能够有效吸附去除水中植酸类有机质的吸附材料主要是含有伯胺、仲胺和叔胺基团的弱碱型离子交换树脂，因为植酸类物质优先与弱碱型离子交换基团作用，而后再与强碱型离子交换基团作用。因此，在强碱型离子交换树脂上同时引入弱碱型离子交换基团，优先吸附水中植酸类物质，保证树脂有足够数量的强碱型离子交换基团与硝酸根离子发生作用，这是另一个需要解决的技术难题。

(3) 而现有的阴离子交换树脂合成方法，通常用氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯与二甲胺进行胺化反应，或者与三甲胺进行季铵化反应。通过这一方法制得的阴离子交换树脂难以进一步反应增加树脂的氨基或者季铵盐基团，这也是需要解决的技术难题。

针对上述三个技术难题，本发明提供一种高交换容量，且同时含有强碱型和弱碱型离子交换基团的双功能基阴离子交换树脂及其合成方法。该合成方法简单、易于操作，可在氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物的氯甲基上同时引入弱碱型和强碱型离子交换基团，显著提高树脂的离子交换容量，不仅使树脂对硝酸根离子吸附容量显著提高，还能够利用弱碱型离子交换基团协同去除水中植酸类有机质，减少吸附过程中植酸类物质对去除硝酸根离子的竞争作用。

2、技术方案

一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂，以氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物为母体，合成的高交换容量双功能基阴离子交换树脂的总交换容量为 6.3~7.9 mmol/g，其中强碱交换容量为 3.8~4.7 mmol/g，弱碱交换容量为 2.5~3.2 mmol/g，树脂平均粒径为 550~650 μ m，树脂通过先将伯胺作为弱碱型阴离子交换基团接枝到氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物的骨架上，再将 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵作为强碱型阴离子交换基团接枝到伯胺基团上，形成具有弱碱型、强碱型阴离子交换基团的双功能基团的高交换容量阴离子交换树脂，其结构式如下：

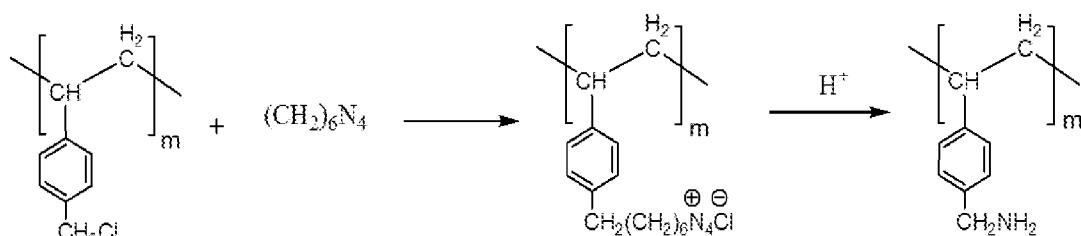


结构式中 m 为聚合度，数值在 3000~5000 范围内，用凝胶渗透色谱法测定。参考文献：杨尔思.凝胶渗透色谱法测定高抗冲聚苯乙烯的分子量及其分布.吉化科技,1997,2:26-28.

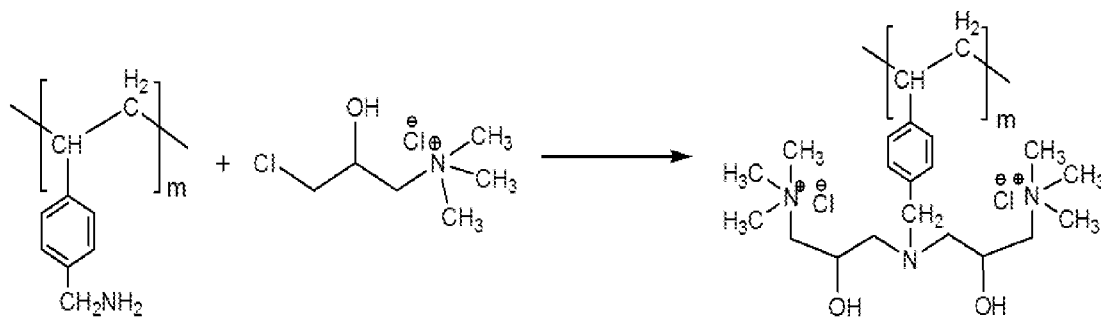
一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂，以氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物为母体，先引入弱碱型离子交换基团（伯胺基团），在此基础上再引入强碱型离子交换基团（季铵盐基团），成为具有双功能基的新型阴离子交换树脂。

合成流程如下：

步骤 1：



步骤 2：



制备的具体步骤为：

(1) 伯胺化反应

将氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物在无水乙醇和氯仿的混合溶液中溶胀，再加入六次甲基四胺，在 35-45℃ 下搅拌反应 6-7 小时；将聚合物滤出，用乙醇洗涤，将聚合物加入浓盐酸-无水乙醇混合酸解溶液中，使氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物 g：混合酸解溶液 ml=1：4-5，在 35-45℃ 反应 2-3 小时，再次将聚合物滤出，水洗，加 NaOH 溶液控制 pH>14 转型 2-3 小时，水洗、过滤得聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物；

(2) 季铵化反应

将含 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵的水溶液与的 NaOH 溶液配制混合溶液，往混合溶液中加入步骤 (1) 中制备聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物，聚合物质量 g：混合溶液体积 ml= 1-2：50，在 70-80℃ 下搅拌反应 2-3 个小时，所得到的产物用质量百分比浓度为 10-30% 的 HCl 溶液和去离子水洗涤，40-60℃ 真空干燥，得到高交换容量双功能基阴离子交换树脂。

所述步骤 (1) 中，先使氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物在无水乙醇和氯仿的混合溶液中在 20-25℃ 下溶胀 3-4 小时；所述氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物 g：无水乙醇 ml：氯仿 ml：六次甲基四胺 g 为 5：15~20：2~4：4~5。

所述步骤 (1) 中浓盐酸-无水乙醇混合酸解溶液为将质量分数 37.5% 的浓盐酸与无水乙醇配成混合酸解溶液，使浓盐酸体积 ml：无水乙醇体积 ml 为 1：2-3。

所述步骤 (1) 中，加 NaOH 溶液控制 pH>14 转型 2-3 小时，所述 NaOH 溶液质量百分比为 1%。

步骤 (2) 中 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵溶液浓度为 60%，NaOH 溶液质量百分比浓度为 40%，按照 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵溶液和 NaOH 溶液体积

比为 8-10:1 配置混合溶液; 步骤(2)中真空干燥 12-24h, 压力为-0.09~-0.08MPa。

3、有益效果

本发明提供了一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂的制备方法, 使得其总交换容量高达 6.3~7.9 mmol/g, 其中强碱交换容量达到 3.8~4.7 mmol/g, 弱碱交换容量达到 2.5~3.2 mmol/g。本发明制备的吸附材料同时具有弱碱型阴离子交换基团和强碱型阴离子交换基团, 能够在去除硝酸根离子的同时, 利用弱碱基团去除植类有机质, 从而在实际水处理用途上实现了双功能化。在饮用水处理、地下水修复、城市生活污水深度处理领域具有广阔应用前景。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1-12 制备得到的高交换容量双功能基阴离子交换树脂的结构图。

图 2 为本发明实施例 1 制备得到的高交换容量双功能基阴离子交换树脂(即图中的新树脂)的 FT-IR 图谱, 图谱横坐标为波数, 纵坐标为透过率, 表明的是样品对于不同波数的红外光的透过率。

图 3 为本发明实施例 1 制备得到的高交换容量双功能基阴离子交换树脂的固体核磁共振图谱, 横坐标为化学位移。

图 4 为本发明实施例 1 制备得到的高交换容量双功能基阴离子交换树脂扫描电镜图。

具体实施方式

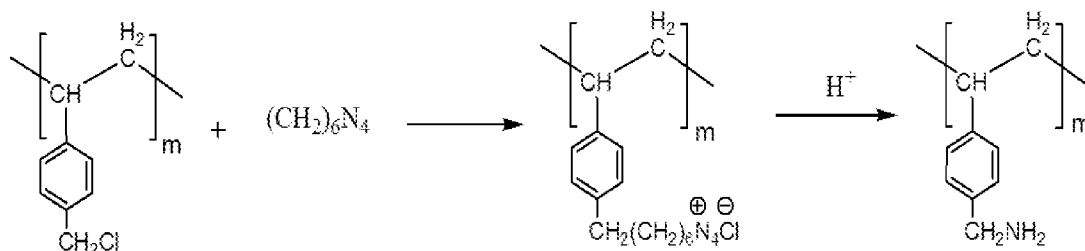
实施例 1

一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂制备方法, 其步骤为:

1) 伯胺化反应

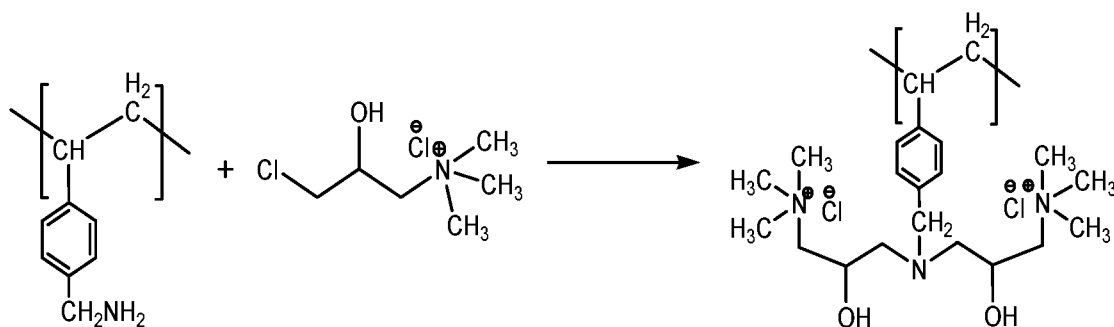
将 5g 氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物(聚合度 m 为 3000)在 15 毫升无水乙醇和 2 毫升氯仿的混合溶液中 20℃下溶胀 3 小时, 加入 4 克六次甲基四胺, 在 35℃下搅拌反应 6 小时。将聚合物滤出, 用乙醇洗涤。将质量分数 37.5%的浓盐酸与无水乙醇配成混合酸解溶液, 使浓盐酸体积(ml): 无水乙醇体积(ml)=1: 2。将聚合物加入浓盐酸-无水乙醇混合酸解溶液中, 使氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物(g): 混合酸解溶液(ml)=1: 4。35℃反应 2 小时。将聚合物滤出, 水洗, 加 1% NaOH 溶液控制 pH>14 转型 2 小时, 水洗、过滤得聚二乙

烯苯-乙烯基苄胺聚合物；



2) 季铵化反应

将含 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 60%的水溶液与 40%的 NaOH 溶液配制混合溶液，使 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵溶液和 NaOH 溶液体积比为 8:1。往溶液中加入步骤（1）中制备聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物，聚合物质量（g）：混合溶液体积（毫升）= 1：50，在 70℃下搅拌反应 2 个小时。产物用质量浓度为 10% 的 HCl 溶液和去离子水洗涤，40℃真空干燥 12h（压力-0.09MPa），得到高交换容量双功能基阴离子交换树脂；



经过测试新树脂对硝酸根的最大吸附量为 198.5 mg/g，对单宁酸的最大吸附量为 493.7 mg/g，对没食子酸最大吸附量为 407.6 mg/g。树脂的总交换容量为 7.9 mmol/g，其中强碱交换容量为 4.7 mmol/g，弱碱交换容量为 3.2 mmol/g，树脂平均粒径为 550μm。

如图 1 为本实例制备得到的高交换容量双功能基阴离子交换树脂的结构图，

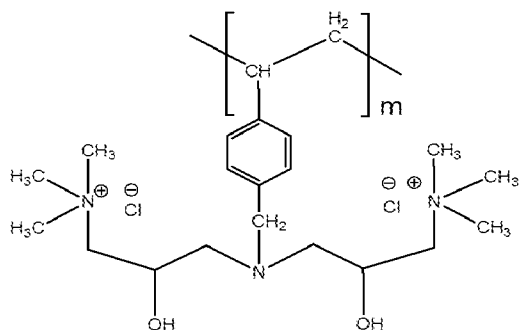


图 2 为本发明实例制备得到的高交换容量双功能基阴离子交换树脂的 FT-IR 图谱, 聚二乙烯苯-乙烯基苄胺的谱线中, 1564cm^{-1} 处显示对应的是 —NH_2 中 N—H 弯曲振动的吸收峰, 说明反应步骤 1 已经成功将伯胺基团接入; 而在新树脂(本发明实施例所制备的高交换容量双功能基阴离子交换树脂)的红外图谱中, —NH_2 的吸收峰几乎消失, 取而代之的是 1476cm^{-1} 处的强吸收峰, 而这正对应的是三甲基氯化铵基团中 N—CH_3 的弯曲振动。而在 1100cm^{-1} 出现的吸收峰, 则对应的是 C—O 的伸缩振动。图 3 为本发明实例制备得到的高交换容量双功能基阴离子交换树脂的固体核磁共振图谱。综合图 2 红外光谱分析和图 3 核磁共振分析, 可以证实高交换容量双功能基阴离子交换树脂如图 1 的结构。图 4 为本发明实例制备得到的高交换容量双功能基阴离子交换树脂扫描电镜图。

实施例 2

一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂制备方法, 其步骤为:

1) 伯胺化反应

将 5g 氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物(聚合度 3530)在 15 毫升无水乙醇和 2 毫升氯仿的混合溶液中 20°C 下溶胀 3 小时, 加入 4 克六次甲基四胺, 在 35°C 下搅拌反应 6 小时。将聚合物滤出, 用乙醇洗涤。将质量分数 37.5% 的浓盐酸与无水乙醇配成混合酸解溶液, 使浓盐酸体积 (ml): 无水乙醇体积 (ml) = 1: 2。将聚合物加入浓盐酸-无水乙醇混合酸解溶液中, 使氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物 (g): 混合酸解溶液 (ml) = 1: 4。 35°C 反应 2 小时。将聚合物滤出, 水洗, 加 1% NaOH 溶液控制 $\text{pH} > 14$ 转型 2 小时, 水洗、过滤得聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物。

2) 季铵化反应

将含 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 60% 的水溶液与 40% 的 NaOH 溶液配制混合溶液, 使 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵溶液和 NaOH 溶液体积比为 9:1。往溶液中加入步骤 (1) 中制备聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物, 聚合物质量 (g): 混合溶液体积 (毫升) = 1.5: 50, 在 75°C 下搅拌反应 2.5 个小时。产物用质量浓度为 20% 的 HCl 溶液和去离子水洗涤, 50°C 真空干燥 18h (压力-0.085MPa), 得到高交换容量双功能基阴离子交换树脂。

新树脂的性状与实例 1 相似, 对硝酸根的最大吸附量为 173.3 mg/g , 对单宁

酸的最大吸附量为 466.5 mg/g, 对没食子酸最大吸附量为 379.2 mg/g。树脂的总交换容量为 6.6 mmol/g, 其中强碱交换容量为 3.9 mmol/g, 弱碱交换容量为 2.7 mmol/g, 树脂平均粒径为 600 μ m。

实施例 3

一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂制备方法, 其步骤为:

1) 伯胺化反应

将 5g 氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物 (聚合度 3870) 在 15 毫升无水乙醇和 2 毫升氯仿的混合溶液中 20 $^{\circ}$ C 下溶胀 3 小时, 加入 4 克六次甲基四胺, 在 35 $^{\circ}$ C 下搅拌反应 6 小时。将聚合物滤出, 用乙醇洗涤。将质量分数 37.5% 的浓盐酸与无水乙醇配成混合酸解溶液, 使浓盐酸体积 (ml): 无水乙醇体积 (ml) = 1: 2。将聚合物加入浓盐酸-无水乙醇混合酸解溶液中, 使氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物 (g): 混合酸解溶液 (ml) = 1: 4。35 $^{\circ}$ C 反应 2 小时。将聚合物滤出, 水洗, 加 1% NaOH 溶液控制 pH>14 转型 2 小时, 水洗、过滤得聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物。

2) 季铵化反应

将含 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 60% 的水溶液与 40% 的 NaOH 溶液配制混合溶液, 使 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵溶液和 NaOH 溶液体积比为 10:1。往溶液中加入步骤 (1) 中制备聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物, 聚合物质量 (g): 混合溶液体积 (毫升) = 2: 50, 在 80 $^{\circ}$ C 下搅拌反应 3 个小时。产物用质量浓度为 30% 的 HCl 溶液和去离子水洗涤, 60 $^{\circ}$ C 真空干燥 24h (压力-0.08MPa), 得到高交换容量双功能基阴离子交换树脂。

实施例 3 树脂的性状与实例 1 相似, 对硝酸根的最大吸附量为 175.1mg/g, 对单宁酸的最大吸附量为 468.7 mg/g, 对没食子酸最大吸附量为 381.4 mg/g。树脂的总交换容量为 6.6 mmol/g, 其中强碱交换容量为 3.8mmol/g, 弱碱交换容量为 2.8 mmol/g, 树脂平均粒径为 580 μ m。

实施例 4

一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂制备方法, 其步骤为:

1) 伯胺化反应

将 5g 氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物 (聚合度 4600) 在 17 毫升无水乙

醇和 3 毫升氯仿的混合溶液中 22℃下溶胀 3.5 小时，加入 4.5 克六次甲基四胺，在 40℃下搅拌反应 6.5 小时。将聚合物滤出，用乙醇洗涤。将 37.5%的浓盐酸与无水乙醇配成混合酸解溶液，使浓盐酸体积 (ml)：无水乙醇体积 (ml)=1：2.5。将聚合物加入浓盐酸-无水乙醇混合酸解溶液中，使氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物 (g)：混合酸解溶液 (ml)=1：4.5。40℃反应 2.5 小时。将聚合物滤出，水洗，加 1% NaOH 溶液控制 pH>14 转型 2.5 小时，水洗、过滤得聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物。

2) 季铵化反应

将含 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 60%的水溶液与 40%的 NaOH 溶液配制混合溶液，使 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵溶液和 NaOH 溶液体积比为 8:1。往溶液中加入步骤 (1) 中制备聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物，聚合物质量 (g)：混合溶液体积 (毫升)=1：50，在 70℃下搅拌反应 2 个小时。产物用质量浓度为 10% 的 HCl 溶液和去离子水洗涤，40℃真空干燥 12h (压力-0.09MPa)，得到高交换容量双功能基阴离子交换树脂。

实施例 4 树脂的性状与实例 1 相似，对硝酸根的最大吸附量为 185.5mg/g，对单宁酸的最大吸附量为 481.5 mg/g，对没食子酸最大吸附量为 400.4 mg/g。树脂的总交换容量为 7.1 mmol/g，其中强碱交换容量为 4.2mmol/g，弱碱交换容量为 2.9mmol/g，树脂平均粒径为 590μm。

实施例 5

一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂制备方法，其步骤为：

1) 伯胺化反应

将 5g 氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物 (聚合度 4880) 在 17 毫升无水乙醇和 3 毫升氯仿的混合溶液中 22℃下溶胀 3.5 小时，加入 4.5 克六次甲基四胺，在 40℃下搅拌反应 6.5 小时。将聚合物滤出，用乙醇洗涤。将 37.5%的浓盐酸与无水乙醇配成混合酸解溶液，使浓盐酸体积 (ml)：无水乙醇体积 (ml)=1：2.5。将聚合物加入浓盐酸-无水乙醇混合酸解溶液中，使氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物 (g)：混合酸解溶液 (ml)=1：4.5。40℃反应 2.5 小时。将聚合物滤出，水洗，加 1% NaOH 溶液控制 pH>14 转型 2.5 小时，水洗、过滤得聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物。

2) 季铵化反应

将含 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 60%的水溶液与 40%的 NaOH 溶液配制混合溶液,使 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵溶液和 NaOH 溶液体积比为 9:1。往溶液中加入步骤(1)中制备聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物,聚合物质量(g):混合溶液体积(毫升)=1.5:50,在 75℃下搅拌反应 2.5 个小时。产物用质量浓度为 20%的 HCl 溶液和去离子水洗涤,50℃真空干燥 18h(压力-0.085MPa),得到高交换容量双功能基阴离子交换树脂。

实施例 5 树脂的性状与实例 1 相似,对硝酸根的最大吸附量为 187.2 mg/g,对单宁酸的最大吸附量为 487.1 mg/g,对没食子酸最大吸附量为 406.7 mg/g。树脂的总交换容量为 7.0 mmol/g,其中强碱交换容量为 4.2 mmol/g,弱碱交换容量为 2.8mmol/g,树脂平均粒径为 600 μ m。

实施例 6

一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂制备方法,其步骤为:

1) 伯胺化反应

将 5g 氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物(聚合度 5000)在 17 毫升无水乙醇和 3 毫升氯仿的混合溶液中 22℃下溶胀 3.5 小时,加入 4.5 克六次甲基四胺,在 40℃下搅拌反应 6.5 小时。将聚合物滤出,用乙醇洗涤。将 37.5%的浓盐酸与无水乙醇配成混合酸解溶液,使浓盐酸体积(ml):无水乙醇体积(ml)=1:2.5。将聚合物加入浓盐酸-无水乙醇混合酸解溶液中,使氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物(g):混合酸解溶液(ml)=1:4.5。40℃反应 2.5 小时。将聚合物滤出,水洗,加 1% NaOH 溶液控制 pH>14 转型 2.5 小时,水洗、过滤得聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物。

2) 季铵化反应

将含 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 60%的水溶液与 40%的 NaOH 溶液配制混合溶液,使 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵溶液和 NaOH 溶液体积比为 10:1。往溶液中加入步骤(1)中制备聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物,聚合物质量(g):混合溶液体积(毫升)=2:50,在 80℃下搅拌反应 3 个小时。产物用质量浓度为 30%的 HCl 溶液和去离子水洗涤,60℃真空干燥 24h(压力-0.08MPa),得到高交换容量双功能基阴离子交换树脂。

实施例 6 树脂的性状与实例 1 相似, 对硝酸根的最大吸附量为 184.5mg/g, 对单宁酸的最大吸附量为 488.3 mg/g, 对没食子酸最大吸附量为 395.6 mg/g。树脂的总交换容量为 7.1 mmol/g, 其中强碱交换容量为 4.1 mmol/g, 弱碱交换容量为 3.0 mmol/g, 树脂平均粒径为 630 μ m。

实施例 7

一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂制备方法, 其步骤为:

1) 伯胺化反应

将 5g 氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物 (聚合度 3300) 在 20 毫升无水乙醇和 4 毫升氯仿的混合溶液中 25℃ 下溶胀 4 小时, 加入 5 克六次甲基四胺, 在 45℃ 下搅拌反应 7 小时。将聚合物滤出, 用乙醇洗涤。将 37.5% 的浓盐酸与无水乙醇配成混合酸解溶液, 使浓盐酸体积 (ml): 无水乙醇体积 (ml) = 1: 3。将聚合物加入浓盐酸-无水乙醇混合酸解溶液中, 使氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物 (g): 混合酸解溶液 (ml) = 1: 5。45℃ 反应 3 小时。将聚合物滤出, 水洗, 加 1% NaOH 溶液控制 pH>14 转型 3 小时, 水洗、过滤得聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物。

2) 季铵化反应

将含 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 60% 质量分数的水溶液与 40% 的 NaOH 溶液配制混合溶液, 使 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵溶液和 NaOH 溶液体积比为 8:1。往溶液中加入步骤 (1) 中制备聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物, 聚合物质量 (g): 混合溶液体积 (毫升) = 1: 50, 在 70℃ 下搅拌反应 2 个小时。产物用质量浓度为 10% 的 HCl 溶液和去离子水洗涤, 40℃ 真空干燥 12h (压力-0.09MPa), 得到高交换容量双功能基阴离子交换树脂。

实施例 7 树脂的性状与实例 1 相似, 对硝酸根的最大吸附量为 185.5 mg/g, 对单宁酸的最大吸附量为 480.1 mg/g, 对没食子酸最大吸附量为 387.7 mg/g。树脂的总交换容量为 7.3 mmol/g, 其中强碱交换容量为 4.2 mmol/g, 弱碱交换容量为 3.1 mmol/g, 树脂平均粒径为 590 μ m。

实施例 8

一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂制备方法, 其步骤为:

1) 伯胺化反应

将 5g 氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物（聚合度 4150）在 20 毫升无水乙醇和 4 毫升氯仿的混合溶液中 25℃下溶胀 4 小时，加入 5 克六次甲基四胺，在 45℃下搅拌反应 7 小时。将聚合物滤出，用乙醇洗涤。将 37.5%的浓盐酸与无水乙醇配成混合酸解溶液，使浓盐酸体积（ml）：无水乙醇体积（ml）=1: 3。将聚合物加入浓盐酸-无水乙醇混合酸解溶液中，使氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物（g）：混合酸解溶液（ml）=1: 5。45℃反应 3 小时。将聚合物滤出，水洗，加 1% NaOH 溶液控制 pH>14 转型 3 小时，水洗、过滤得聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物。

2) 季铵化反应

将含 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 60%的水溶液与 40%的 NaOH 溶液配制混合溶液，使 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵溶液和 NaOH 溶液体积比为 9:1。往溶液中加入步骤（1）中制备聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物，聚合物质量（g）：混合溶液体积（毫升）= 1.5: 50，在 75℃下搅拌反应 2.5 个小时。产物用质量浓度为 20%的 HCl 溶液和去离子水洗涤，50℃真空干燥 18h（压力-0.085MPa），得到高交换容量双功能基阴离子交换树脂。

实施例 8 树脂的性状与实例 1 相似，对硝酸根的最大吸附量为 187.2mg/g，对单宁酸的最大吸附量为 478.2 mg/g，对没食子酸最大吸附量为 384.6 mg/g。树脂的总交换容量为 7.3 mmol/g，其中强碱交换容量为 4.3 mmol/g，弱碱交换容量为 3.0 mmol/g，树脂平均粒径为 620μm。

实施例 9

一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂制备方法，其步骤为：

1) 伯胺化反应

将 5g 氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物（聚合度 3740）在 20 毫升无水乙醇和 4 毫升氯仿的混合溶液中 25℃下溶胀 4 小时，加入 5 克六次甲基四胺，在 45℃下搅拌反应 7 小时。将聚合物滤出，用乙醇洗涤。将 37.5%的浓盐酸与无水乙醇配成混合酸解溶液，使浓盐酸体积（ml）：无水乙醇体积（ml）=1: 3。将聚合物加入浓盐酸-无水乙醇混合酸解溶液中，使氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物（g）：混合酸解溶液（ml）=1: 5。45℃反应 3 小时。将聚合物滤出，水洗，加 1% NaOH 溶液控制 pH>14 转型 3 小时，水洗、过滤得聚二乙烯苯-乙烯基苄

胺聚合物。

2) 季铵化反应

将含 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 60%质量分数的水溶液与质量分数 40%的 NaOH 溶液配制混合溶液，使 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵溶液和 NaOH 溶液体积比为 10:1。往溶液中加入步骤（1）中制备聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物，聚合物质量（g）：混合溶液体积（毫升）= 2：50，在 80℃下搅拌反应 3 个小时。产物用质量浓度为 30%的 HCl 溶液和去离子水洗涤，60℃真空干燥 24h（压力 -0.08MPa），得到高交换容量双功能基阴离子交换树脂。

实施例 9 树脂的性状与实例 1 相似，对硝酸根的最大吸附量为 184.5mg/g，对单宁酸的最大吸附量为 466.9 mg/g，对没食子酸最大吸附量为 376.7 mg/g。树脂的总交换容量为 7.0 mmol/g，其中强碱交换容量为 3.9 mmol/g，弱碱交换容量为 3.1 mmol/g，树脂平均粒径为 610μm。

实施例 10

一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂制备方法，其步骤为：

1) 伯胺化反应

将 5g 氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物（聚合度 4560）在 15 毫升无水乙醇和 2 毫升氯仿的混合溶液中 20℃下溶胀 4 小时，加入 4 克六次甲基四胺，在 35℃下搅拌反应 6 小时。将聚合物滤出，用乙醇洗涤。将 37.5%的浓盐酸与无水乙醇配成混合酸解溶液，使浓盐酸体积（ml）：无水乙醇体积（ml）=1: 2。将聚合物加入浓盐酸-无水乙醇混合酸解溶液中，使氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物（g）：混合酸解溶液（ml）=1: 5。45℃反应 3 小时。将聚合物滤出，水洗，加 1% NaOH 溶液控制 pH>14 转型 2 小时，水洗、过滤得聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物；

2) 季铵化反应

将含 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 60%质量分数的水溶液与质量分数 40%的 NaOH 溶液配制混合溶液，使 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵溶液和 NaOH 溶液体积比为 8:1。往溶液中加入步骤（1）中制备聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物，聚合物质量（g）：混合溶液体积（毫升）= 1.5：50，在 75℃下搅拌反应 2.5 个小时。产物用质量浓度为 20%的 HCl 溶液和去离子水洗涤，50℃真空干燥 18h（压力

-0.085MPa), 得到高交换容量双功能基阴离子交换树脂。

实施例 10 树脂的性状与实例 1 相似, 对硝酸根的最大吸附量为 171.7 mg/g, 对单宁酸的最大吸附量为 459.6 mg/g, 对没食子酸最大吸附量为 375.4 mg/g。树脂的总交换容量为 6.3 mmol/g, 其中强碱交换容量为 3.8mmol/g, 弱碱交换容量为 2.5 mmol/g, 树脂平均粒径为 650 μ m。

实施例 11

一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂制备方法, 其步骤为:

1) 伯胺化反应

将 5g 氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物 (聚合度 3890) 在 15 毫升无水乙醇和 2 毫升氯仿的混合溶液中 20 $^{\circ}$ C 下溶胀 4 小时, 加入 4 克六次甲基四胺, 在 35 $^{\circ}$ C 下搅拌反应 6 小时。将聚合物滤出, 用乙醇洗涤。将 37.5% 的浓盐酸与无水乙醇配成混合酸解溶液, 使浓盐酸体积 (ml): 无水乙醇体积 (ml) = 1: 3。将聚合物加入浓盐酸-无水乙醇混合酸解溶液中, 使氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物 (g): 混合酸解溶液 (ml) = 1: 4。45 $^{\circ}$ C 反应 3 小时。将聚合物滤出水洗, 加 1% NaOH 溶液控制 pH>14 转型 2 小时, 水洗、过滤得聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物。

2) 季铵化反应

将含 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵 60% 质量分数的水溶液与 40% 质量分数的 NaOH 溶液配制混合溶液, 使 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵溶液和 NaOH 溶液体积比为 9:1。往溶液中加入步骤 (1) 中制备聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物, 聚合物质量 (g): 混合溶液体积 (毫升) = 2: 50, 在 80 $^{\circ}$ C 下搅拌反应 3 个小时。产物用质量浓度为 30% 的 HCl 溶液和去离子水洗涤, 60 $^{\circ}$ C 真空干燥 24h (压力 -0.08MPa), 得到高交换容量双功能基阴离子交换树脂。

实施例 11 树脂的性状与实例 1 相似, 对硝酸根的最大吸附量为 179.1mg/g, 对单宁酸的最大吸附量为 466.5 mg/g, 对没食子酸最大吸附量为 383.7 mg/g。树脂的总交换容量为 6.5 mmol/g, 其中强碱交换容量为 3.8 mmol/g, 弱碱交换容量为 2.7 mmol/g, 树脂平均粒径为 620 μ m。

实施例 12

一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂制备方法, 其步骤为:

1) 伯胺化反应

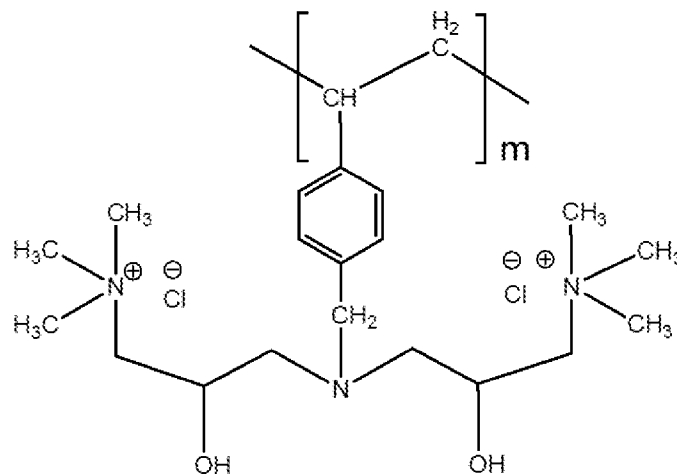
将 5g 氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物（聚合度 3470）在 17 毫升无水乙醇和 3 毫升氯仿的混合溶液中 22℃下溶胀 4 小时，加入 4.5 克六次甲基四胺，在 40℃下搅拌反应 6.5 小时。将聚合物滤出，用乙醇洗涤。将 37.5%的浓盐酸与无水乙醇配成混合酸解溶液，使浓盐酸体积（ml）：无水乙醇体积（ml）=1: 2.5。将聚合物加入浓盐酸-无水乙醇混合酸解溶液中，使氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物（g）：混合酸解溶液（ml）=1: 5。45℃反应 3 小时。将聚合物滤出，水洗，加 1% NaOH 溶液控制 pH>14 转型 2.5 小时，水洗、过滤得聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物。

2) 季铵化反应

将含 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵质量分数 60%的水溶液与 40%质量分数的 NaOH 溶液配制混合溶液，使 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵溶液和 NaOH 溶液体积比为 10:1。往溶液中加入步骤（1）中制备聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物，聚合物质量（g）：混合溶液体积（毫升）= 1: 50，在 70℃下搅拌反应 2 个小时。产物用质量浓度为 10%的 HCl 溶液和去离子水洗涤，40℃真空干燥 12h（压力 -0.09MPa），得到高交换容量双功能基阴离子交换树脂。

实施例 12 树脂的性状与实例 1 相似，对硝酸根的最大吸附量为 189.5mg/g，对单宁酸的最大吸附量为 477.5 mg/g，对没食子酸最大吸附量为 398.8 mg/g。树脂的总交换容量为 7.5 mmol/g，其中强碱交换容量为 4.3 mmol/g，弱碱交换容量为 3.2 mmol/g，树脂平均粒径为 610μm。

1.一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂，其特征在于，以氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物为基体，通过先将伯胺作为弱碱型阴离子交换基团接枝到氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物的骨架上，再将 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵作为强碱型阴离子交换基团接枝到伯胺基团上，形成具有弱碱型、强碱型阴离子交换基团的双功能基团的高交换容量阴离子交换树脂，其结构式如下：



结构式中 m 为聚合度，数值在 3000~5000 范围内。

2.根据权利要求 1 所述的高交换容量双功能基阴离子交换树脂，其特征在于，所述的高交换容量双功能基阴离子交换树脂的总交换容量为 6.3~7.9 mmol/g，其中强碱交换容量为 3.8~4.7 mmol/g，弱碱交换容量为 2.5~3.2 mmol/g，树脂平均粒径为 550~650 μ m。

3.一种高交换容量双功能基阴离子交换树脂合成方法，其步骤为：

(1) 伯胺化反应

将氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物在无水乙醇和氯仿的混合溶液中溶胀，再加入六次甲基四胺，在 35-45 $^{\circ}$ C 下搅拌反应 6-7 小时；将聚合物滤出，用乙醇洗涤，将聚合物加入浓盐酸-无水乙醇混合酸解溶液中，使氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物 g：混合酸解溶液 ml=1：4-5，在 35-45 $^{\circ}$ C 反应 2-3 小时，再次将聚合物滤出，水洗，加 NaOH 溶液控制 pH>14 转型 2-3 小时，水洗、过滤得聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物；

(2) 季铵化反应

将含 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵的水溶液与的 NaOH 溶液配制混合溶液，往混合溶液中加入步骤 (1) 中制备聚二乙烯苯-乙烯基苄胺聚合物，聚合物质量

g: 混合溶液体积 ml= 1-2: 50, 在 70-80℃下搅拌反应 2-3 个小时, 所得到的产物用质量百分比浓度为 10-30%的 HCl 溶液和去离子水洗涤, 40-60℃真空干燥, 得到高交换容量双功能基阴离子交换树脂。

4.根据权利要求 3 所述的高交换容量双功能基阴离子交换树脂的合成方法, 其特征在于, 所述步骤 (1) 中, 先使氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物在无水乙醇和氯仿的混合溶液中在 20-25℃下溶胀 3-4 小时; 所述氯甲基化聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物 g: 无水乙醇 ml: 氯仿 ml: 六次甲基四胺 g 为 5: 15~20: 2~4: 4~5。

5.根据权利要求 3 所述的高交换容量双功能基阴离子交换树脂的合成方法, 其特征在于, 所述步骤 (1) 中浓盐酸-无水乙醇混合酸解溶液为将质量分数为 37.5%的浓盐酸与无水乙醇配成混合酸解溶液, 使浓盐酸体积 ml: 无水乙醇体积 ml 为 1: 2-3。

6.根据权利要求 3 所述的高交换容量双功能基阴离子交换树脂的合成方法, 其特征在于, 所述步骤 (1) 中, 加 NaOH 溶液控制 pH>14 转型 2-3 小时, 所述 NaOH 溶液质量百分比为 1%。

7.根据权利要求 3 所述的高交换容量双功能基阴离子交换树脂的合成方法, 其特征在于, 所述步骤 (2) 中 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵溶液质量分数为 60%, NaOH 溶液质量百分比浓度为 40%, 按照 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵溶液和 NaOH 溶液体积比为 8-10:1 配置混合溶液。

8.根据权利要求 3 所述的高交换容量双功能基阴离子交换树脂的合成方法, 其特征在于, 所述步骤 (2) 中真空干燥 12-24h, 压力为-0.09~-0.08MPa。

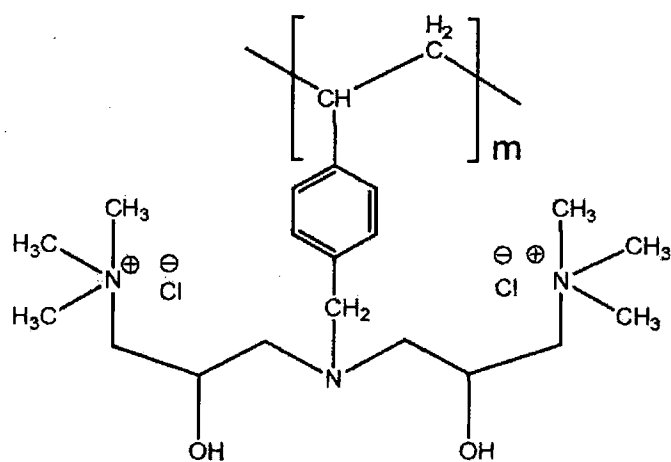


图 1

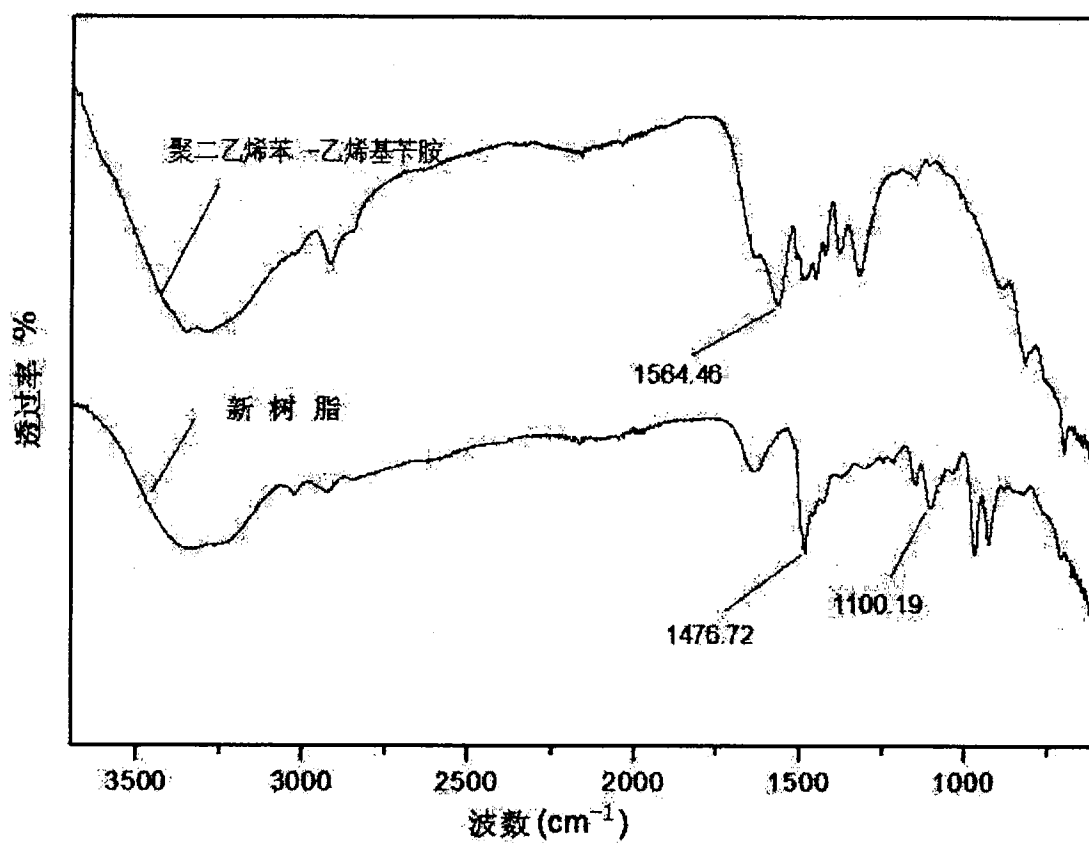


图 2

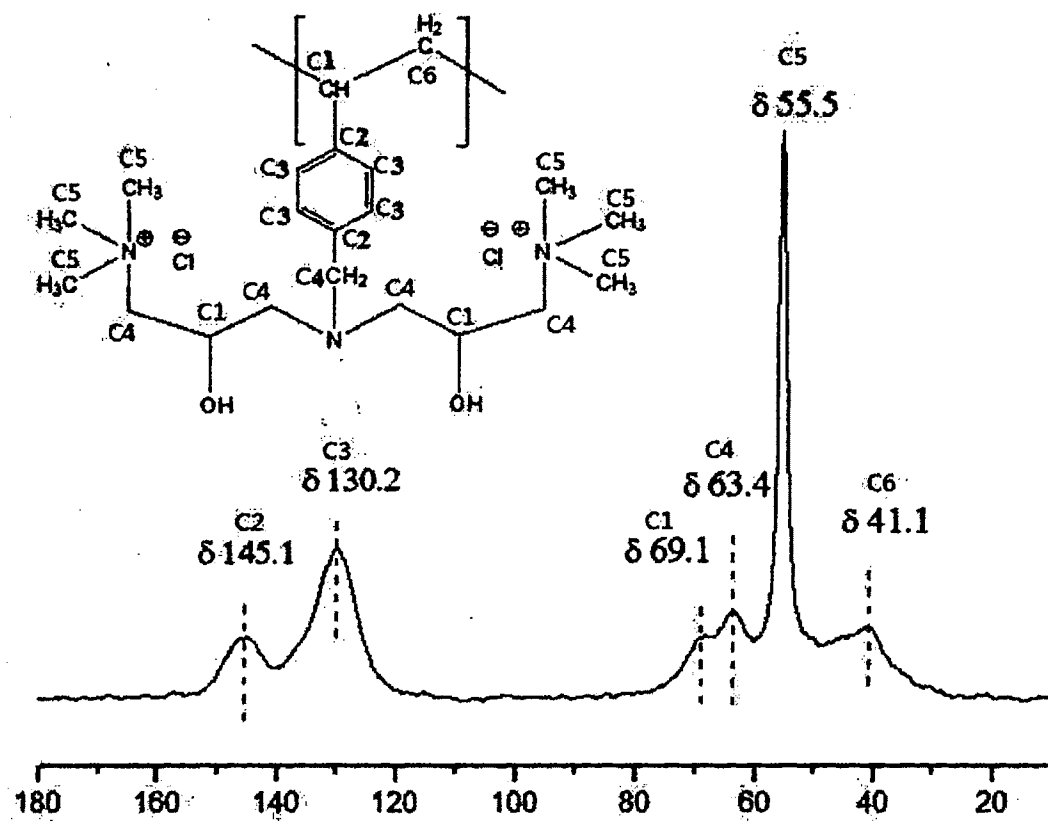


图 3

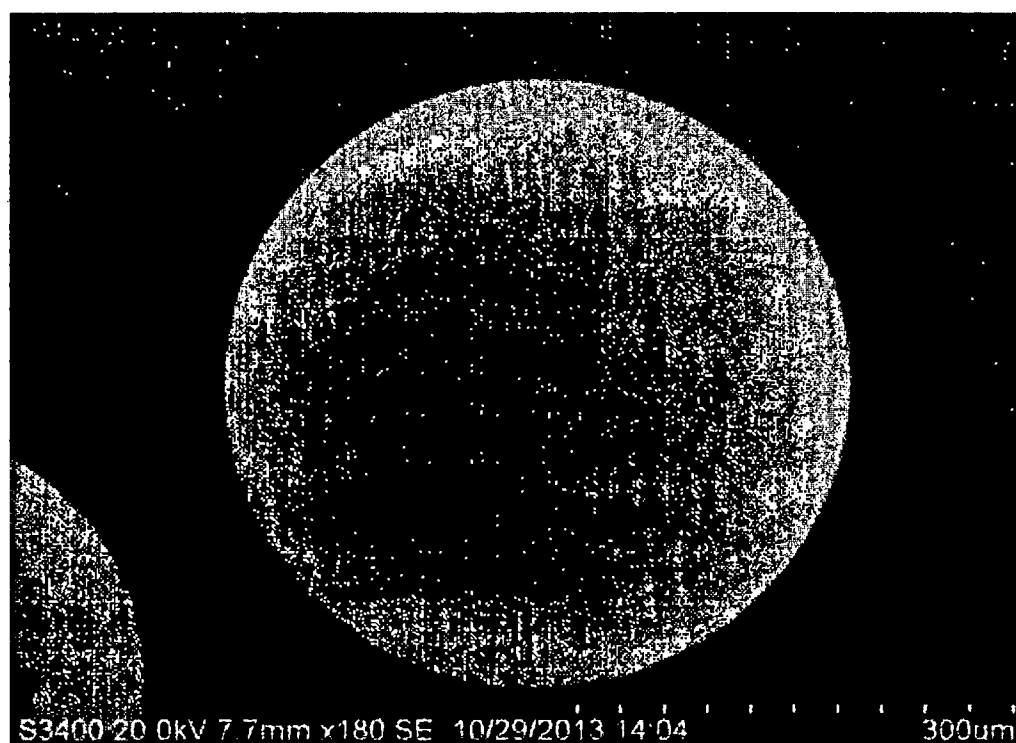


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/083880

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 212/08 (2006.01) i; C08F 212/36 (2006.01) i; C08F 8/44 (2006.01) i; C08F 8/32 (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)

C08F

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)

VEN, CNKI: styrene, divinyl, benzene, divinylbenzene, chloromethylat+, amin+, ammonium chloride

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104119466 A (NANJING UNIVERSITY), 29 October 2014 (29.10.2014), the whole document	1-8
A	CN 103524657 A (XI'AN UNIVERSITY OF ARCHITECTURE AND TECHNOLOGY), 22 January 2014 (22.01.2014), the whole document	1-8
A	CN 103301890 A (SOUTHEAST UNIVERSITY), 18 September 2013 (18.09.2013), the whole document	1-8
A	CN 101781381 A (ANHUI WANDONG CHEMICAL CO., LTD.), 21 July 2010 (21.07.2010), the whole document	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search
15 September 2015 (15.09.2015)

Date of mailing of the international search report
25 September 2015 (25.09.2015)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
XIAO, Gang
Telephone No.: (86-10) **62084458**

International application No.
PCT/CN2015/083880

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

A. 主题的分类		
C08F 212/08(2006.01)i; C08F 212/36(2006.01)i; C08F 8/44(2006.01)i; C08F 8/32(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)		
C08F		
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))		
VEN, CNKI, 苯乙烯, 二乙烯(基)苯, 氯甲基化, 胺化, styrene, divinyl, benzene, divinylbenzene, chloromethylat+, amin+, ammonium chloride		
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
PX	CN 104119466 A (南京大学) 2014年 10月 29日 (2014 - 10 - 29) 全文	1-8
A	CN 103524657 A (西安建筑科技大学) 2014年 1月 22日 (2014 - 01 - 22) 全文	1-8
A	CN 103301890 A (东南大学) 2013年 9月 18日 (2013 - 09 - 18) 全文	1-8
A	CN 101781381 A (安徽皖东化工有限公司) 2010年 7月 21日 (2010 - 07 - 21) 全文	1-8
☐ 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
2015年 9月 15日		2015年 9月 25日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国		肖刚
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62084458

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/083880

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	104119466	A	2014年 10月 29日	无	
CN	103524657	A	2014年 1月 22日	CN 103524657	B 2015年 6月 3日
CN	103301890	A	2013年 9月 18日	无	
CN	101781381	A	2010年 7月 21日	CN 101781381	B 2014年 9月 10日