

(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
2020 年 1 月 9 日 (09.01.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/006814 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 20/22 (2006.01) *B09C 1/08* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) *C02F 101/20* (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/100195
- (22) 国际申请日: 2018 年 8 月 13 日 (13.08.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201810739150.2 2018 年 7 月 6 日 (06.07.2018) CN
- (71) 申请人: 同济大学 (TONGJI UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国上海市杨浦区四平路 1239 号,
Shanghai 200092 (CN)。
- (72) 发明人: 万德成 (WAN, Decheng); 中国上海市
杨浦区四平路 1239 号, Shanghai 200092 (CN)。
翁诗琦 (WENG, Shiqi); 中国上海市杨浦区
四平路 1239 号, Shanghai 200092 (CN)。 金明

(JIN, Ming); 中国上海市杨浦区四平路 1239
号, Shanghai 200092 (CN)。

(74) 代理人: 上海科盛知识产权代理有限公司 (SHANGHAI KESHENG INTELLECTUAL
PROPERTY AGENCY LTD.); 中国上海市徐汇
区零陵路 899 号飞洲国际大厦 18F 座,
Shanghai 200030 (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,
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,
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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: SELF ASSEMBLING HEAVY METAL ADSORBENT AND PREPARATION METHOD AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种自组装重金属吸附剂及其制备方法与应用

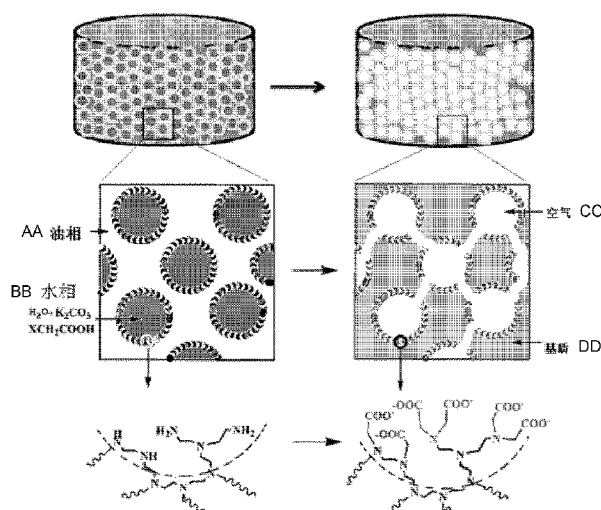


图 1

AA Phase huileuse
BB Phase aqueuse

CC Air
DD Matrice

(57) Abstract: Disclosed are a self assembling heavy metal adsorbent, and a preparation method and a use thereof. The adsorbent is prepared by a concentrated water-in-oil emulsion process, whereby a polyamine amphiphile having a plurality of active amino hydrogens, used as an emulsion stabilizer, self assemble at an oil-water interface to obtain a concentrated water-in-oil emulsion, with the active amino hydrogens being expressed at the oil-water interface and facing a water phase; then the concentrated water-in-oil emulsion solidifies to form a matrix, and the active amino hydrogens are substituted by acetate radicals, forming aminopolycarboxylate groups which are expressed on a pore surface of the matrix. The adsorbent is useful for treating wastewater or soil containing heavy metals. In comparison to the prior art, the present invention involves expressing the active amino hydrogens at an interface of the concentrated water-in-oil emulsion by means of self assembling of the macromolecular polyamine amphiphile, and during or after formation of a porous matrix, converting an amino group into an aminopolycarboxylate structure have a high metal adsorption efficiency. The synthesis process is simpler, the surface coverage rate of functional groups is higher, the adsorption rate is faster, and the adsorbent is easy to regenerate.

(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)。

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))。

(57) 摘要: 一种自组装重金属吸附剂及其制备方法与应用, 吸附剂采用油包水型浓乳液法, 以带有多个活泼氨基氢的多胺两亲体作为乳液稳定剂, 乳液稳定剂在油水界面自组装, 得到油包水型浓乳液, 且活泼氨基氢表达在油水界面, 并面向水相; 之后油包水型浓乳液固化形成基质, 活泼氨基氢被乙酸根取代, 形成氨基多羧酸基团, 并表达在基质的孔表面; 吸附剂用于含重金属的废水或土壤的处理。与现有技术相比, 利用大分子多胺两亲体的自组装将活泼氨基氢表达在油包水型浓乳液界面, 在多孔基质形成的同时或之后, 将氨基转化为对金属高效吸附的氨基多羧酸结构, 合成更加简便, 功能基表面覆盖率更高, 吸附速率更快, 且吸附剂易于再生。

一种自组装重金属吸附剂及其制备方法与应用

技术领域

本发明属于重金属处理技术领域，涉及一种自组装重金属吸附剂及其制备方法与应用。

背景技术

重金属以不降解、易生物累积和具有持久毒性而日益受到关注。重金属因冶金、采矿、电池、纸业、肥料、杀虫剂等现代工业活动以及现代电子产品的广泛使用，从岩石圈大量进入生态圈，其污染效应正日益成为全球关注焦点。许多重金属使用十分广泛，但同时毒性明显。重金属以单质态或化合态等多样形式存在，化合态的常见形式包括简单阳离子、复杂离子团和有机金属化合物等。高价态的重金属离子多为硬酸，许多以氧阴离子团存在；低价态多为自由离子，零价的多为软酸，容易与有机物基团结合。存在形态不同，在生态系统中的代谢途径也不同，毒性也相应存在显著差异。重金属可引起癌变、贫血、失眠、头疼、智力减退、器官功能减退和衰竭等。废水中的重金属可以通过水生物富集，通过食物链（如鱼类）进入人体。著名的日本水俣病是工业生产用的催化汞排放后在生态传递过程转变成甲基汞，并通过食物链传递给人体后造成的，具有包括毒害神经在内的等多种副作用。土壤中的重金属也可能被某些粮食作物富集而传递给人类。由于许多重金属在食物链传递过程中有一个逐步累积的过程，地方性金属富集区通常不会立即表现出人群中中毒症状，更可能的表现是一定时间后突发性的、大规模爆发某种特征性疾病。

处理废水中的重金属常见方法包括化学沉积、离子交换、化学氧化/还原，反渗透、电化学处理、电渗析、超滤等。目前来看，各技术都还存在不同局限，如处理效率低下、较为苛刻的操作条件，产生二次污染，后处理困难等，使处理重金属成为一种高成本活动。碱沉积对多种金属离子有效，但是存在以下问题：（1）会产生大量低密度的淤浆；（2）由于许多氢氧化物呈现两性离子特性，其水溶解性对 pH 较为敏感，而每种金属种氢氧化物的最佳沉积 pH 并不一样，结果通常一次只能针对一种金属种。由于低价重金属多为软酸或中间酸，以软碱硫负离子沉积效果良好。金属离子硫化物的水溶解度比氢氧化物对应物要低得多，对 pH 不太敏感，这点十分受欢迎。但是硫化氢本身有毒性、挥发性和易燃性；同时有些金属硫化物

会形成胶态粒子，造成分离困难。化学沉积通过转变物质结构和物理形态，往往需要和物理处理过程结合才能达到较理想的效果，同时易造成二次污染。作为软碱的低价硫还有其他存在形式如二硫代碳酸根、二硫代氨基甲酸根和黄原酸根，这些基团与金属螯合能力较强，体现了较为良好的金属处理能力，但金属残留仍然较高，一般还不能直接达到多数国家制定的排放标准（Matlock, M.M., Henke, K.R., Atwood, D.A., Effectiveness of commercial reagents for heavy metal removal from water with new insights for future chelate designs[J]. J. Hazard. Mater., 2002, 92, 129-142）。然而，更值得注意的是，这几种处理剂显示了高的泄漏速率；这些处理剂大多在酸性条件下不稳定，会释放有毒物，使其再生困难。超滤等技术也都获得了实际应用。超滤是在低压力差下通过膜孔的尺寸选择性来实现分离的技术。超滤基于尺寸选择，但金属离子本身尺寸较小，对膜孔的大小和均一性提出了很高要求。总之，水中的金属清除涉及多学科原理及技术，规模生产和低成本运行是目前迫切的需求。

吸附剂是一类代表性水处理剂。吸附法一般不会带来二次污染。吸附剂通常由基质和其表面的吸附官能团构成。常见基质如多孔二氧化硅、壳聚糖、顺磁性氧化铁、高表面聚合物、活性炭、高岭土、碳纳米管、（氧化）石墨烯等。基质需要提供高比表面和机械强度。高比表面的纳米基质因自身尺寸过小而难分离，但大尺寸的高比表面多孔材料往往机械强度差，这是基质生产的重要挑战所在。一般来说，在吸附剂基质上实现功能基的表面表达往往涉及多步异相反应，这很容易导致产率低、成本高、表面功能基覆盖率低。另外，很多吸附剂再生时需要强酸或强碱处理，有的基质会被破坏或官能团会脱落，使再生吸附剂性能逐渐降低。以模板（表面活性剂）法合成的介孔二氧化硅十分引人注目，其特点是孔尺寸均一，表面积高达 $600-1000\text{m}^2/\text{g}$ ，孔径 $5-30\text{nm}$ ，而且大小可控。该法成本较低，工艺成熟。但经表面修饰后基质表面积会下降一半，主要是纳米孔被堵塞；功能基的表面覆盖率典型值是 30%；因孔道为纳米孔，吸附受毛细扩散控制，吸附平衡典型耗时 2-48 小时。浓乳液法制得的基质属于块体状的超大孔材料，分离方便。该材料成本低廉，材料表面积中等。长期以来，该类材料的孔表面通常由小分子表面活性剂表达，这种小分子容易脱落，在吸附方面没有真正的使用价值，仅提供了一个多孔骨架。

现有吸附剂的吸附官能团往往是在基质形成后，再通过化学方式引入，这是由于多数活泼的吸附官能团很难经历基质合成过程的洗礼而保持不变。氨基、羧基、

羟基、巯基、三硫碳酸根、黄原酸根、二硫代氨基甲酸根等是一些典型的吸附官能团。但其中不少官能团存在不足，如巯基易被空气氧化，储存不易；酯类特别是硫代酯类遇酸碱易分解，难再生。脂肪氨基虽相对稳定，但仍会被空气逐渐氧化或因快速吸收空气中的酸性气体如二氧化碳而变质。氨基的孤对电子对许多金属有中等强度的配位作用，但应在偏碱性条件下使用。稠密脂肪多胺已被广泛用作金属吸附剂的核心基团（Alain Walcarius, Louis Mercier, Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants[J]. J. Mater. Chem., 2010, 20, 4478-4511）。但这种稠密氨基一般对重金属的清除效果仍不够理想，金属残留仍然较高。氨基多羧酸是非常重要的金属螯合剂，典型的是亚氨基二乙酸（IDA）、次氨基三乙酸（NTA）、乙二胺四乙酸（EDTA）、二乙撑三胺五乙酸（DTPA）等。与金属的键合强度通常随乙酸基团增多而增强，即：IDA < NTA < EDTA < DTPA（典型 pK 值随羧基的增多由 10 升至 20），其中 EDTA 和 DTPA 应用更广。这类金属螯合剂的强金属亲和作用除了来自多配位点外，与其特殊拓扑构象也密切相关。氨基多羧酸的氨基通常处于质子化状态，其耐氧化性和酸碱稳定性更加突出。氨基多羧酸已经广泛用作金属掩蔽剂。虽然这些小分子自身可以高效结合金属，但难以从水中分离出来。要应用于金属废水吸附时，这些基团必须通过化学键固定在基质表面，相关研究已有综述（E. Repo, J. K. Warchol, A. Bhatnagar, A. Mudhoo, M. Sillanpaa. Aminopolycarboxylic acid functionalized adsorbents for heavy metals removal from water[J]. water research, 2013, 47, 4812-4832）。但目前基于氨基多羧酸的金属吸附剂还存在许多局限：其一是通常采用固相合成。如前所述，鉴于伯胺仲胺的活泼性，一般采取的路线是待固相基质形成后再引入氨基，继而衍生为氨基多羧酸。这种固相多步合成策略导致基质表面吸附功能基的表面密度和表面覆盖率不够高，效率偏低。其二是氨基多羧酸通过不耐酸碱的化学键与基质相连，易发生水解脱落。基于氨基多羧酸的吸附剂有的已经商业化，如 *Amberlite® IRC-748*、*Chelex-100* 和 *Lewatit*，是在交联聚合物基质上采用固液相反应法修饰上耐水解的亚氨基二醋酸，可处理氯碱工业中的钙镁离子。

发明内容

本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷而提供一种针对水中或土壤中毒性阳离子金属的高效自组装重金属吸附剂及其制备方法与应用。

本发明的目的可以通过以下技术方案来实现：

一种自组装重金属吸附剂的制备方法，该方法为：采用油包水型浓乳液法，以带有多个活泼氨基氢的多胺两亲体作为乳液稳定剂，该乳液稳定剂在油水界面自组装，得到油包水型浓乳液，且活泼氨基氢表达在油水界面，并面向水相；之后油包水型浓乳液固化形成基质，活泼氨基氢被乙酸根取代，形成氨基多羧酸基团，并表达在基质的孔表面。多胺两亲体中含有伯胺和/或仲胺基团，可选用通过任意方式获得的油溶性多胺两亲体。活泼氨基氢在油包水型浓乳液固化过程中或固化后衍生为密集多氨基多羧酸结构，并表达在通孔吸附剂的孔表面。

作为乳液稳定剂，脂肪多胺中的部分氨基氢经亲油链改性后，形成多胺两亲体。多胺两亲体为油溶性大分子两亲体。该两亲体能通过在水油界面的组装而稳定油包水型浓乳液，并将活泼氨基氢表达在油水界面，且活泼氨基氢面向水相。先制备多胺两亲体，然后用多胺两亲体去稳定乳液。稳定浓乳液有两个目的，一是使多胺两亲体中残留的活泼氨基氢面向水相排列，以便其容易被乙酸根取代；二是浓乳液很容易衍生为多孔固体基质。脂肪多胺中的氨基氢被亲油链改性的分率应在10-60%摩尔分率之间，以确保所得多胺两亲体在油相中有较好的溶解性，同时使氨基氢有足够的残留以便后期转化为氨基多羧酸。多胺两亲体中，多胺组分的质量占多胺两亲体总质量的5-49%。当亲油链较长时，环氧基官能团相对于氨基氢的投料剂量可低至10%摩尔当量；而亲油链较短时，应在15%以上但不超过60%（摩尔分率）。

作为优选的技术方案，所述的多胺两亲体的亲油链可为下述链中的一种或任意几种共存：碳原子数大于9的线性/支化脂肪链、含芳香基的脂肪链、含烯烃脂肪链，以任意方式获得的分子量小于15000的、与水不相容的任意聚合物如苯乙烯、（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酰胺的均聚物或它们任意比例的共聚物，聚环氧丙烷，聚四氢呋喃，聚硅氧烷等。脂肪多胺可为线性/支化聚乙撑亚胺、树状聚丙撑亚胺、聚烯丙基胺等以任意方式获得的含数个脂肪氨基的化合物。制备好的多胺两亲体应在惰性气体如氮气中储存。

进一步地，该方法包括以下步骤：

1) 制备油包水型浓乳液：将乳液稳定剂加入至油相中，之后在搅拌下加入水相，得到油包水型浓乳液；

2) 在室温或加热条件下反应，使油相固化形成基质，同时活泼氨基氢被水相

中的乙酸根取代，形成氨基多羧酸基团，得到固体材料；

3) 对固体材料进行洗涤，即得到所述的吸附剂。固体材料依次以水和乙醇洗涤，随后挥发掉乙醇得吸附剂。

在上述制备过程中，油水两相同时发生反应，水微滴界面的氨基氢被乙酸根取代形成氨基多羧酸结构，而油连续相发生固化最终构成开放多孔基质，孔直径在微米级上下。控制两亲体用量可得到块状吸附剂或碎屑状吸附剂；碎屑状吸附剂对金属离子的吸附速率更快。

或者，该方法包括以下步骤：

1) 制备油包水型浓乳液：将乳液稳定剂加入至油相中，之后在搅拌下加入水相，得到油包水型浓乳液；

2) 在室温或加热条件下反应，使油相固化形成基质，得到固体材料；

3) 将固体材料浸入含乙酸根的水溶液中进行反应，使活泼氨基氢被水溶液中的乙酸根取代，形成氨基多羧酸基团，即得到所述的吸附剂。

在上述制备过程中，对界面氨基氢的修饰改性也可在油相固化后再进行，制备时，水相中不加卤代乙酸但适当调节 pH 值以保持浓乳液稳定，待通孔基质形成后浸入含卤代乙酸和弱碱（包括缓冲液）的水溶液进行反应，pH 不低于 7.0，反应温度视卤素不同在室温至 90℃ 间选择。

进一步地，步骤 1) 中，将乳液稳定剂加入至油相中后，得到混合油相，所述的乳液稳定剂在混合油相中的质量百分含量为 5-49%。

进一步地，所述的乙酸根由卤代乙酸提供，所述的卤代乙酸的摩尔量为多胺两亲体中氨基氢摩尔量的 1-4 当量。

进一步地，所述的水相的体积占油包水型浓乳液总体积的 74% 以上，形成粘稠的膏状物。

油包水型浓乳液中，连续相（油相）包括以下组分：可以通过任意方式固化的组分（单体、交联剂、可选的引发剂）、可选的溶剂、可选的添加剂；油相也可仅由有机溶剂和两亲体构成。水相由水、（单）卤代乙酸 XCH_2COOH ($X=Cl$ 、 Br 或 I) 和弱碱构成。弱碱的投料量应使水相 pH 值不低于 6.5，弱碱可为 pH 为 7-7.5 的缓冲液（如磷酸盐）、碳酸盐或三乙胺等。制备油包水型浓乳液时，将水相滴入强烈搅拌的油相，激发油相可聚合组分发生固化。一般来说，当多胺两亲体中亲水多胺的质量含量较高时，适当升高 pH 值有利于浓乳液的稳定。这是由于升高 pH

会使氨基适当去质子化，降低亲水性。随着反应的进行，体系的 pH 值有所下降。

油相的固化可以采取自由基聚合、缩聚方式。

油相可通过自由基激发烯类单体聚合固化。采用自由基激发方式固化油相时，油相由水难溶烯类单体（如苯乙烯及其衍生物、O-乙烯基烷酸酯、N-乙烯基烷酰胺等）、水难溶的交联剂（二乙烯苯、1,4-双烯丙氧基苯、4-烯丙氧基苯乙烯等）、油溶性自由基引发剂、可选的溶剂/致孔剂（占油相质量的 0-30%，可为甲苯、二甲苯、环己烷、卤代烃或其混合物），可选的有机/无机添加剂和两亲体构成，并在热激发下聚合固化。单体和交联剂的摩尔比为任意比例。

油相也可通过异官能团水难溶单体缩聚固化。异官能团水难溶单体为二官能团单体和多官能团单体按任意比例混合；相互缩聚的两种单体的功能基搭配可为巯基/烯、巯基/炔、环氧/脂肪氨基氢（环氧基的当量数不低于氨基氢）。

油相也可仅由溶剂、可选的有机/无机添加剂构成。溶剂辅助浓乳液形成，有利于氨基氢富集在油水界面并接受修饰，待多胺两亲体氨基氢被羧乙基取代后移除溶剂即得相应的碎屑状吸附剂。

吸附剂可为块料或碎屑。当多胺两亲体在油包水型浓乳液中的剂量较低时（典型地，等价多胺的质量占油相总质量的分数的分数小于 3.5%），一般获得多孔块料；而当等价多胺的质量占油相总质量的分数的分数大于 3.8%时，且浓乳液体系 pH 在 7-14 时，浓乳液聚合后倾向形成多孔碎屑。

一种自组装重金属吸附剂，该吸附剂采用所述的方法制备而成。

进一步地，该吸附剂中，多胺两亲体衍生物的分子量 ≥ 1000 。为防止多胺两亲体以及活泼氨基氢被乙酸根取代后形成的多胺两亲体衍生物在用作水处理剂时解析脱落，其最终分子量应在 1000 以上，特别是 5000 以上。

一种自组装重金属吸附剂的应用，所述的吸附剂用于含重金属的废水或土壤的处理。吸附剂达到吸附平衡的时间一般在 80 分钟内，饱和吸附量为 0.06-1.35mmol/g 吸附剂。该吸附剂对许多阳离子金属有吸附作用，其中对常见金属离子如 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附直接可达排放标准，有的直接达到饮用水标准。吸附剂能以无机酸处理浸洗（pH 不高于 1）再生，绝大部分金属被释放，再生多次未见性能下降。

当吸附剂用于含有毒金属离子废水的处理时，将吸附剂投入水中进行吸附。一般在 pH=5.6-7.0（pH 应刚好能避免形成金属氢氧化物）进行吸附，或将吸附剂碎

屑填充在柱中作为离子交换树脂使用。在静置条件下实验室测试发现吸附剂通常在 80 分钟内完成吸附平衡，其中碎屑状吸附剂一般在 50 分钟内达到吸附平衡。扫描电镜显示最小碎屑尺寸在 2 微米，吸附平衡后过滤收集吸附剂。

将吸附剂浸入无机酸（如盐酸、硝酸、硫酸或混合酸）的水溶液，调 pH 为 1 左右，通常不超过 1 小时即可过滤，即得再生吸附剂。多数种类的重金属释放率在 90% 以上。该过程可以多次重复。

当吸附剂用于含重金属的土壤处理时，直接将吸附剂碎屑撒在土壤上，在雨水和地下水的作用下，金属离子迁移入吸附剂。吸附剂对金属起缓释作用，无需分离。

吸附剂吸附金属后，可以无机酸再生。以无机酸浸洗吸附剂（ $\text{pH} < 1$ ），在实验室条件下静置，1 小时内完成释放，多数金属的释放率在 90-100%。滤出吸附剂后再次使用，上述过程重复 10 次未发现吸附量有降低。中性条件下以含 EDTA 的水浸洗吸附剂也可再生，操作类似。

本发明采用自组装法将大量活泼氨基氢排列在油水界面，活泼氨基氢在水相，不大可能受到油相固化的干扰，同时水相反应也不大可能干扰油相体系，该两相体系的油相和水相可以同时进行不同性质的反应，这就可能在基质形成的同时使孔表面官能团也得到修饰，将氨基转化为稳定的氨基多羧酸。这一策略使工艺更简便，官能团密度和表面覆盖率更高。

本发明以油包水型浓乳液法提供多孔基质。与一般浓乳液法不同的是，本发明采用线性或树状两亲体大分子代替常规小分子表面活性剂作为乳液稳定剂。大分子两亲体的突出特点是迁移能高，难以从基质上脱落下来。本发明的两亲体带有多个活泼氨基氢，在基质形成时转化为氨基多羧酸，无需保护。本发明采用的路线特点是浓乳液的油水两相可以同时发生不同性质的反应：油相固化形成多孔基质，同时水相的氨基氢被修饰为对重金属有高度亲和性的氨基多羧酸基团，也可以待基质形成后再进行氨基修饰。本发明的第一步是制备一种油溶性多胺两亲体，使它能在浓乳液油水界面自组装进而稳定浓乳液。利用氨基氢和环氧的点击反应实现两亲体的合成是非常有效的。第二步，形成浓乳液后激发油相固化，水相界面的氨基氢同时或随后被修饰为对金属离子有强亲和性的氨基多羧酸基团。为方便起见，本发明采取的主要合成策略可通过一个实例（图 1）来辅助说明。

图 1 中，灰色颗粒代表水微滴，界面由两亲体的组装体表达。多胺两亲体能在油水界面组装获得油包水型浓乳液，浓乳液油相发生聚合的同时，水相界面的氨基

被修饰为氨基多羧酸，除掉水微滴后孔表面将完全由多氨基多羧酸表达，而多胺上的多条亲油链发挥物理铆接作用，使其不至于从基质上脱落。图 1 中，水微滴作为分散颗粒密集排布在油连续相中，作为软模板并最终被空气替代成孔。同时水微滴也作为微反应器，在卤代乙酸和弱碱的作用下使朝向水滴的氨基氢被羧甲基取代。油连续相由单体、交联剂和引发剂构成，并在激发下转化为固体基质。含多胺的两亲体最初表达在油水界面起稳定浓乳液的作用，随后则转化为多氨基多羧酸，可发挥金属吸附作用。两亲体的多条亲油链则发挥物理铆接作用，使其吸附于基质上不致于脱落。由于固化导致的收缩作用或水滴内外压力差作用，水微滴破裂并和临近的水微滴连通，从而使基质形成通孔材料。典型水滴尺寸在数微米到数十微米。

一般来说，浓乳液聚合通常形成多孔块料。这种块料通常要进行粉碎以便对污染物的吸附更快。但粉碎易产生粉尘，也是耗能过程。本发明中，选择合适的合成条件可以直接获得微米级到厘米级尺寸的碎屑状吸附剂，这种吸附剂吸附速率比块料更快。形成碎屑需要满足几个条件：（1）两亲体中的等价多胺占油相总质量的分率大于 3.5%；（2）浓乳液的 pH 适中，一般在 7-14 间。该碎屑对重金属的吸附速率相对于块料吸附剂明显加快。虽然尚无确凿的机理证据，碎屑形成非常可能的原因是，随着稳定剂中的氨基逐渐转化为氨基多羧酸，界面稳定作用降低，界面微相分离增强；油相聚合也能诱导油相发生一定程度的相分离。另一方面，在合适的 pH 下两亲体更倾向以单分子存在，这有助于增大了界面面积，相当于使任意两个水微滴间的油相基质变薄。孔壁变薄加上严重的微相分离的发生就导致基质发生多局部断裂，形成碎屑。碎屑的形成无需溶剂/致孔剂的存在；单独改变 pH 很难促使碎屑形成；如果水相中不存在卤代乙酸，碎屑也很难形成。碎屑分别以水和醇洗涤，包装存储。

与现有技术相比，本发明具有以下特点：

- 1) 金属吸附剂生产工艺简便，只需两步反应，且吸附剂孔表面的官能化密度高，覆盖率近 100%；
- 2) 本发明能直接制备多孔吸附剂碎屑，无需粉碎，对金属离子的吸附平衡一般能在 80 分钟内完成；也能制备块状和弹性多孔材料，分离容易；
- 3) 本发明的吸附剂含有类似 EDTA 和 IDA 结构，吸附后金属残留低；对 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附直接可达排放标准，有的直接达到饮用水标准；

4) 本发明的吸附剂耐氧化, 抗酸碱, 储存简单, 且使用过程中不会产生二次污染;

5) 吸附剂再生方便, 以 pH 为 1 以下的无机酸浸泡, 对于绝大多数吸附剂而言, 1 小时内 92%以上的金属被释放, 重复多次后吸附能力和释放量无变化, 可反复使用。

附图说明

图 1 为表面由氨基多羧酸表达的通孔吸附剂的制备过程示意图;

图 2 为实施例 2、实施例 5 中分别制备得到的多孔块料吸附剂 PolyHIPE-2 (a) 和多孔碎屑吸附剂 PolyHIPE-5 (b) 的扫描电镜图, 一般多孔块料的制备中稳定剂用量较低, 而要得到多孔碎屑, 稳定剂用量应较高。

具体实施方式

下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。本实施例以本发明技术方案为前提进行实施, 给出了详细的实施方式和具体的操作过程, 但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

实施例 1:

(1) 树状两亲体的合成。称取超支化聚乙撑亚胺, 简称 PEI ($M_n=10000$, Sigma 公司产品, 预先在 60°C 下真空干燥去除可能吸收的二氧化碳) (2.88g, 0.067mol 当量的 NH) 溶于氯仿 (30mL), 加入十六烷基缩水甘油醚, 简称 C16 (7.04g, 0.0235mol), 室温搅拌 3 天, 旋蒸去除氯仿, 或以乙醇沉淀后干燥, 得到白色固体 (9.92g, 100%), 命名为 PEI@C16_{0.35} (0.35 表示 35%的氨基氢被烷基化, 下同)。该两亲体表观上能溶于氯仿、甲苯、二氯甲烷、四氯化碳、环己烷、正己烷、乙醚等非极性或非弱极性溶剂, 不溶于乙醇、N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、水等非极性溶剂。X-射线光电子能谱 (XPS) 测得碳、氮、氧的结合能和摩尔分数为 C_{1s}(284.93eV, 83.18%), N_{1s}(398.76eV, 9.66%), O_{1s}(531.94eV, 6.69%)。根据 N 原子的摩尔分数算出 PEI 的烷基化率为 35%, 与投料符合。

(2) 粉末状吸附剂的合成。将氯乙酸 (8.36g) 和碳酸钾 (8.1g) 的水 (300mL) 溶液滴入到激烈搅拌中的 PEI@C16_{0.35} (9g) 的环己烷 (70mL) 溶液, 约 1 小时滴完, 再继续搅拌 15 分钟。将形成的浓乳液在 70-80 $^\circ\text{C}$ 静置或搅拌下加热 36 小时。

将浓乳液倾入大量乙醇中，收集沉淀。分别以水和甲醇洗涤数次，干燥，得到粉末状固体。该固体不溶于任何常规有机无机溶剂。XPS 测得碳、氮、氧的结合能和摩尔分数为 C_{1s} (285.08, 288.70eV, 68.1%), N_{1s} (398.63, 398.89, 401.26eV, 10.32%), O_{1s} (531.68, 530.38eV, 16.49%)。根据 N 和 O 原子的摩尔分数算出 PEI 的羧甲基化率为 58.5%。该吸附剂被命名为 PolyHIPE-1。

(3) 金属离子吸附。PolyHIPE-1 对 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 的饱和吸附量分别为 102mg/g、134.8mg/g、159.5mg/g、79.4mg/g。吸附平衡在 80 分钟内完成。吸附动力学通常体现为二级。

配制几种金属离子储备溶液，初始浓度如表 1。取 5.5 毫升储备溶液，加 20 毫克吸附剂 PolyHIPE-1，1 小时后经过亲水改性的聚四氟乙烯膜 (0.45 微米孔) 过滤，以电感耦合等离子体光谱 (ICP-MS) 测定滤液的金属残留，结果如表 1，金属的残留较低。

表 1 吸附剂 PolyHIPE-1 对几种金属离子的吸附 (单位: ppm), pH=6.0-7.0

	Co^{2+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}
吸附前	15.3	10.2	13.9	11.2	30.5	49.6	7.3	31.0
吸附后	0.3	0.8	0.01	0.03	1.05	0.7	0.8	0.04

实施例 2:

(1) 树状两亲体同实施例 1，为 $PEI@C_{16_{0.35}}$ 。

(2) 块料吸附剂的合成

将苯乙烯 (1.8g)、二乙烯基苯 (0.36g)、偶氮二异丁腈 (12 mg)、 $PEI@C_{16_{0.35}}$ (0.24g, ~1.05mmol NH) 混合形成油相。将水 (10mL)、氯乙酸 (0.17g, 1.8mmol)、碳酸钾 (0.5g, 3.6mmol) 混合形成水相。将水相滴入强烈搅拌的油相，20 分钟内滴完，继续搅拌 15 分钟，形成膏状粘稠乳液。将膏状物转入聚乙烯塑料杯中，70-80℃ 静置加热 24 小时，得固体块料。依次以水和乙醇洗涤，烘干，命名为 PolyHIPE-2，其局部扫描电镜图如图 2 中的 a 所示。

压汞法 (一般只能测大孔) 测定比表面为 $46m^2/g$ ，孔尺寸主要分布在 0.5-12 微米。氮气法 (通常只能测 50nm 以下孔) 测得的比表面为 $1.5m^2/g$ 。实际表面积很可能接近或略大于上述二者之和。

(3) 金属的吸附

配制浓度为 0.49mmol/L 的 $Pb(NO_3)_2$ 水溶液，在 pH 为 3.0-6.8 间 (Pb^{2+} 不会沉

淀)以 PolyHIPE-2 吸附,结果发现在 pH 越高,吸附量越大,在 pH 为 6.8 时对 Pb^{2+} 的吸附量最高可达 36mg/g。吸附平衡在 80 分钟内达到。

分别取 5.5mL 几种金属离子的储备水溶液,投入 0.12g PolyHIPE-2, 1.5 小时后过滤,以 ICP 测定水中的金属残留,结果如表 2。

表 2 吸附剂 PolyHIPE-2 对几种金属离子的吸附 (单位: ppm), pH=6.0-7.0

	Co^{2+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Pb^{2+}
吸附前	15.3	10.2	13.9	11.2	30.5	49.6	7.3	31.0
吸附后	0.086	0.308	0.003	0.004	1.28	0.32	1.30	0.004

实施例 3:

同实施例 2,但多孔块料合成时以溴乙酸代替氯乙酸,得到块料吸附剂 PolyHIPE-3,类似于表 2 进行金属吸附,结果如表 3。

表 3 吸附剂 PolyHIPE-3 对几种金属离子的吸附 (单位: ppm), pH=6.0-7.0

	Co^{2+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Pb^{2+}
吸附前	15.3	10.2	13.9	11.2	30.5	49.6	7.3	31.0
吸附后	1.1	0.3	0.46	0.06	2.55	0.99	0.24	0.05

实施例 4:

(1) 树状两亲体 $\text{PEI@PS}_{0.15}$ (15%的氨基被聚苯乙烯 (PS) 烷基化) 的合成。称取超支化聚乙撑亚胺(预先在 60℃下真空干燥去除可能吸收的二氧化碳)(1.44g, 0.033mol NH)溶于氯仿 (60mL), 加入甘油醚封端聚苯乙烯 ($M_n=4800$, 23.76g, 5mmol, 合成参见文献: D Wan, J Yuan, H Pu. Macromolecular Nanocapsule Derived from Hyperbranched Polyethylenimine (HPEI): Mechanism of Guest Encapsulation versus Molecular Parameters[J].Macromolecules, 2009, 42, 1533-1540), 室温搅拌 4 天, 乙醇沉淀, 得到白色固体 (25.2g, 100%), 命名为 $\text{PEI@PS}_{0.15}$ 。所得两亲体表观上能溶于氯仿、甲苯、二氯甲烷、四氯化碳、环己烷溶剂等非极性溶剂, 但在 N,N-二甲基甲酰胺中溶解较差。

(2) 吸附剂合成

将苯乙烯 (4.5g)、二乙烯基苯 (0.9g)、偶氮二异丁氰 (30mg)、 $\text{PEI@PS}_{0.15}$ (0.55g, 含 0.6mmol NH) 混合形成油相。将溴乙酸 (0.092g, 0.66mmol) 加入 PB (磷酸缓冲液 0.2M, pH 7.4) (26mL) 形成水相。将水相滴入强烈搅拌的油相,

20 分钟内滴完，继续搅拌 15 分钟，形成膏状粘稠乳液。将膏状物转入聚乙烯塑料杯中，70-80℃加热 24 小时，得固体块料。依次以水和乙醇洗涤，烘干。命名为 PolyHIPE-4。

以 PolyHIPE-4 吸附金属，类似于实施例 2 进行金属吸附，结果如表 4。

表 4 吸附剂 PolyHIPE-4 对几种金属离子的吸附（单位：ppm），pH=6.0-7.0

	Co ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Pb ²⁺
吸附前	15.3	10.2	13.9	11.2	30.5	49.6	7.3	31.0
吸附后	0.34	0.19	1.46	1.04	4.68	2.82	0.38	0.34

实施例 5:

(1) 两亲体同实施例 1，为 PEI@C16_{0.35}。

(2) 碎屑状吸附剂合成。将苯乙烯（50g）、二乙烯基苯（10g）、偶氮二异丁氰（0.5g）、PEI@C16_{0.35}（9g）混合形成油相。将水（300mL）、氯乙酸（9.83g，0.104mol）、碳酸钾（9.2g，0.067mol）混合形成水相。将水相滴入强烈搅拌的油相，60 分钟内滴完，继续搅拌 15 分钟，形成膏状粘稠乳液，pH 为 9.2。将膏状物转入聚乙烯塑料杯中，70-80℃静置加热 24 小时。加热到 10 小时左右可看到体系部分分相，并一直保持这种状态。24 小时后加水洗涤，稍加搅拌，即得到碎屑状固体。滤纸过滤，再以乙醇洗涤一次，烘干。命名为 PolyHIPE-5。一个典型样品的扫描电镜图如图 2 中 b 所示。

压汞法测定比表面为 53.5m²/g，氮气法测得比表面为 1.4m²/g。

(3) 重金属吸附。将 PolyHIPE-5 投入过量 Pb(NO₃)₂ 水溶液（0.49mmol/L，pH 为 6.8）测试发现吸附量最高为 39.5mg/g。吸附平衡在 60 分钟内达到。

向含 Pb²⁺储备液（5.5mL，浓度 31ppm）中投入 0.12g PolyHIPE-5，1 小时后过滤，以 ICP 测定水中铅的残留，结果为 0.004ppm。

(4) 再生与重复利用

将吸附铅离子后的吸附剂 PolyHIPE-5 置于 HCl 水溶液（5.5mL），pH 为 1 左右，浸泡 45 分钟，以含有 0.45 微米亲水孔的聚四氟乙烯膜过滤，滤液中的 Pb²⁺以 ICP 定量，释放量达到 99%。重复以上过程 10 次，饱和吸附量仍为 39±1.5mg/g，铅离子在水中的残留保持在 0.01±0.006ppm，在误差范围内性质未发生变化。

实施例 6-8:

在实施例 5 中，依次将 pH 从 9.2 调到 7.5、11 或 12，类似操作，得到碎屑状

吸附剂 PolyHIPE-6、PolyHIPE-7、PolyHIPE-8。

实施例 9:

在实施例 5 中, 水相不加卤代乙酸, 类似操作, 结果得到块状固体 PolyHIPE-9。

实施例 10:

在实施例 2 中, 以 PEI@C16_{0.20} (PEI 中 15%的氨基氢被 C16 烷基化) 代替 PEI@C16_{0.35} 类似操作, 获得多孔块料 PolyHIPE-10。

实施例 11:

制备含 1,6-己二硫醇(0.9g, 12mmol SH)、季戊四醇烯丙基醚(0.704g, ~6.6mmol 烯丙基)、烯丙基二甲基硅烷 (0.35g, 5mmol 烯丙基)、偶氮二异丁腈 (1.64g, 10mmol) 和 PEI@C16_{0.20}(0.6g)的 1,2-二氯乙烷 (2.8mL) 溶液并强烈搅拌, 并向其中滴加含氯乙酸 (10mmol)、碳酸钾 (9.5mmol) 的水 (25mL) 溶液。15 分钟滴完, 继续搅拌 10 分钟。浓乳液在 70℃加热 36 小时。固体分别以水和乙醇浸洗, 常温下真空干燥, 得弹性固体 PolyHIPE-11。向 Pb²⁺储备液 (5.5mL, 浓度 31ppm) 中投入 0.12g PolyHIPE-11, 1 小时后以普通滤纸过滤, 以 ICP 测定水中铅的残留, 结果为 0.008ppm。

上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改, 并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此, 本发明不限于上述实施例, 本领域技术人员根据本发明的揭示, 不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求

1. 一种自组装重金属吸附剂的制备方法，其特征在于，该方法为：采用油包水型浓乳液法，以带有多个活泼氨基氢的多胺两亲体作为乳液稳定剂，该乳液稳定剂在油水界面自组装，得到油包水型浓乳液，且活泼氨基氢表达在油水界面，并面向水相；之后油包水型浓乳液固化形成基质，活泼氨基氢被乙酸根取代，形成氨基多羧酸基团，并表达在基质的孔表面。

2. 根据权利要求 1 所述的一种自组装重金属吸附剂的制备方法，其特征在于，脂肪多胺中的部分氨基氢经亲油链改性后，形成多胺两亲体。

3. 根据权利要求 1 所述的一种自组装重金属吸附剂的制备方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：

1) 制备油包水型浓乳液：将乳液稳定剂加入至油相中，之后在搅拌下加入水相，得到油包水型浓乳液；

2) 在室温或加热条件下反应，使油相固化形成基质，同时活泼氨基氢被水相中的乙酸根取代，形成氨基多羧酸基团，得到固体材料；

3) 对固体材料进行洗涤，即得到所述的吸附剂。

4. 根据权利要求 1 所述的一种自组装重金属吸附剂的制备方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：

1) 制备油包水型浓乳液：将乳液稳定剂加入至油相中，之后在搅拌下加入水相，得到油包水型浓乳液；

2) 在室温或加热条件下反应，使油相固化形成基质，得到固体材料；

3) 将固体材料浸入含乙酸根的水溶液中进行反应，使活泼氨基氢被水溶液中的乙酸根取代，形成氨基多羧酸基团，即得到所述的吸附剂。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的一种自组装重金属吸附剂的制备方法，其特征在于，步骤 1) 中，将乳液稳定剂加入至油相中后，得到混合油相，所述的乳液稳定剂在混合油相中的质量百分含量为 5-49%。

6. 根据权利要求 1 所述的一种自组装重金属吸附剂的制备方法，其特征在于，所述的乙酸根由卤代乙酸提供，所述的卤代乙酸的摩尔量为多胺两亲体中氨基氢摩尔量的 1-4 当量。

7. 根据权利要求 1 所述的一种自组装重金属吸附剂的制备方法，其特征在于，

所述的水相的体积占油包水型浓乳液总体积的 74%以上。

8. 一种自组装重金属吸附剂，其特征在于，该吸附剂采用如权利要求 1 所述的方法制备而成。

9. 根据权利要求 8 所述的一种自组装重金属吸附剂，其特征在于，该吸附剂中，多胺两亲体衍生物的分子量 ≥ 1000 。

10. 一种如权利要求 8 所述的自组装重金属吸附剂的应用，其特征在于，所述的吸附剂用于含重金属的废水或土壤的处理。

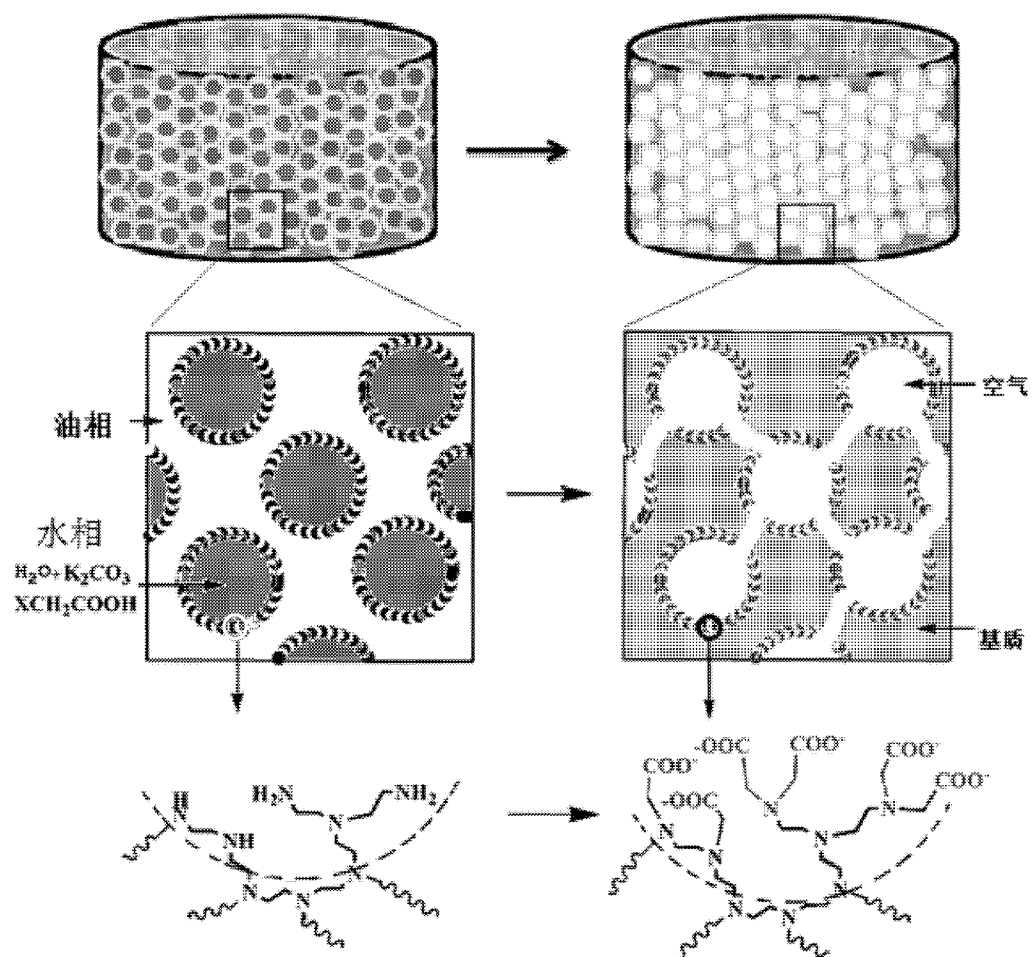


图 1

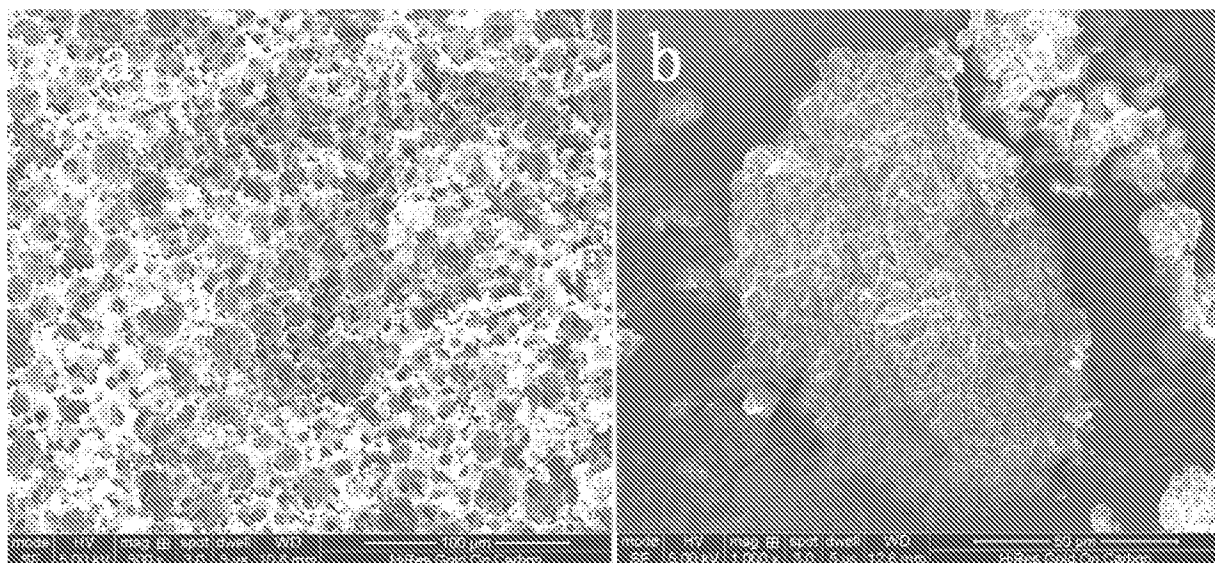


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/100195

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 20/22(2006.01)i; B01J 20/30(2006.01)i; C02F 1/28(2006.01)i; B09C 1/08(2006.01)i; C02F 101/20(2006.01)n

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)

B01J 20/-;C02F 1/-;B09C 1/-

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)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, web of science: 重金属, 吸附剂, 氨基, 乳液, 乙酸, 羧酸, 油包水, heavy metal+, a?sorbt+, emulsion, emulsifying agent, emulsifier, amino group, acetic acid, carboxylic acid, oil D water, O/W

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108126675 A (TONGJI UNIVERSITY) 08 June 2018 (2018-06-08) description, paragraphs [0010]-[0039]	1-10
A	CN 102489268 A (NANJING UNIVERSITY) 13 June 2012 (2012-06-13) entire document	1-10
A	JP 2010070738 A (CHAN SIEH ENTERPRISES CO., LTD.) 02 April 2010 (2010-04-02) entire document	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

21 January 2019

Date of mailing of the international search report

25 March 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

**National Intellectual Property Administration, PRC (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/CN2018/100195

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108126675	A	08 June 2018	None			
CN	102489268	A	13 June 2012	CN	102489268	B	02 April 2014
JP	2010070738	A	02 April 2010	JP	5376570	B2	25 December 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/100195

A. 主题的分类

B01J 20/22(2006.01)i; B01J 20/30(2006.01)i; C02F 1/28(2006.01)i; B09C 1/08(2006.01)i; C02F 101/20(2006.01)n

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)

B01J 20/-;C02F 1/-;B09C 1/-

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))

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, web of science:重金属, 吸附剂, 氨基, 乳液, 乙酸, 羧酸, 油包水, heavy metal+, a?sorb+, emulsion, emulsifying agent, emulsifier, amino group, acetic acid, carboxylic acid, oil D water, O/W

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 108126675 A (同济大学) 2018年 6月 8日 (2018 - 06 - 08) 说明书第10-39段	1-10
A	CN 102489268 A (南京大学) 2012年 6月 13日 (2012 - 06 - 13) 全文	1-10
A	JP 2010070738 A (CHAN SIEH ENTPR CO LTD) 2010年 4月 2日 (2010 - 04 - 02) 全文	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

2019年 1月 21日

国际检索报告邮寄日期

2019年 3月 25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

杨秀娟

电话号码 86-010-62085013

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/100195

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	108126675	A	2018年 6月 8日	无			
CN	102489268	A	2012年 6月 13日	CN	102489268	B	2014年 4月 2日
JP	2010070738	A	2010年 4月 2日	JP	5376570	B2	2013年 12月 25日