

(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
2019 年 11 月 14 日 (14.11.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/213868 A1

(51) 国际专利分类号:

C08F 220/56 (2006.01) *C08F 220/34* (2006.01)
C08F 218/08 (2006.01) *C02F 1/56* (2006.01)
C08F 212/04 (2006.01) *C02F 101/20* (2006.01)
C08F 220/08 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/086156

(22) 国际申请日: 2018 年 5 月 9 日 (09.05.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 江南大学(JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道
1800号张丹, Jiangsu 214122 (CN)。

(72) 发明人: 张丹(ZHANG, Dan); 中国江苏省无锡市滨
湖区蠡湖大道1800号, Jiangsu 214122 (CN)。 郑
创(ZHENG, Chuang); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡
湖大道1800号张丹, Jiangsu 214122 (CN)。

(74) 代理人: 南京禹为知识产权代理事务所(特
殊普通合伙)(YUV (NANJING) INTELLECTUAL
PROPERTY FIRM (SPECIAL GP)); 中国江苏省南
京市江宁区利源南路55号牛首工业园1号楼
B栋2楼王晓东, Jiangsu 211100 (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。

(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))。

(54) **Title:** MULTI-COPOLYMER, PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF IN WASTEWATER TREATMENT

(54) 发明名称: 一种多元共聚物、其制备方法及其在废水处理中的应用

(57) **Abstract:** Provided in the present invention are a multi-copolymer, a preparation method therefor and an application thereof in wastewater treatment. The method comprises premixing: using mass fractions, mixing 10-30 parts alkenyl succinic anhydride, 10-30 parts vinylbenzyl trimethylammonium chloride, and 10-30 parts dimethylaminoethyl methacrylate with water; reacting: introducing an inert gas, performing reflux protection, adding 10-30 parts vinyl acetate and 10-30 parts acrylamide, and heating and adding an initiator for reacting. The process of the present invention is simple and mature, has low production costs, is safe and non-toxic, green and environmentally-friendly, and the operation is easy to control. Compared with current common high-molecular flocculant, the water purification effect is greatly improved; the functions of the present invention are plentiful, and a plurality of purposes may be achieved using one agent. The present invention has the significant advantages of good product stability, a wide range of applications, plentiful water treatment functions, strong adsorption and bridging abilities, fewer dosage amounts, a solid mud cake, the easy separation of formed floc, and the like.

(57) 摘要: 本发明一种多元共聚物、其制备方法及其在废水处理中的应用。其包括, 预混: 以质量分数计, 将 10~30 份的烯基琥珀酸酐、10~30 份的乙烯基苄基三甲基氯化铵、10~30 份的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯加水混合; 反应: 通入惰性气体, 回流保护, 加入 10~30 份的所述醋酸乙烯酯、10~30 份的丙烯酰胺, 加热、加入引发剂进行反应。本发明的工艺简单成熟, 生产成本低廉, 安全无毒, 绿色环保, 且操作易于控制。相对于目前常见的高分子絮凝剂净水效果有较大的提高, 且其功能丰富, 可以一剂多用。本发明具有产品稳定性好、适用范围广、水处理功能丰富、吸附架桥能力强、投药量少、泥饼扎实、形成的絮体易分离等显著优点。

WO 2019/213868 A1

一种多元共聚物、其制备方法及其在废水处理中的应用

技术领域

本发明属于水处理剂技术领域，具体涉及一种多元共聚物、其制备方法及其在废水处理中的应用。

背景技术

工业废水的成分复杂，性质各异，它们所含有的有机需氧物质、化学毒物、无机固体悬浮物、重金属离子、病原体、植物营养物等均可对环境造成污染。食品、制药、皮革、造纸、纺织、印染等行业都是工业废水的主要来源。以印染行业为例，印染废水中的污染物大多是难降解的染料、助剂以及有毒有害的重金属离子、甲醛、卤化物等。如果不经处理直接排入水体时，会迅速导致水生动植物病变甚至死亡。同时，废水中含有的大量有毒、致癌和致突变物质严重危害水体的生态环境及人类的健康。

水处理剂是一类用于水处理行业的化学药剂的总称，广泛用于石油、化工、冶金、交通、轻工、纺织等工业部门。水处理剂包括缓蚀剂、阻垢剂、杀菌剂、絮凝剂、清洗剂、净化剂等。其主要用于除去水中悬浮固体和有毒物质，控制水垢、污泥的形成，减少对水接触材料的腐蚀，除臭杀菌，脱色，软化，稳定水质。

絮凝剂是很常用的一种水处理剂。它主要是利用电荷中和理论，将带有正（负）电的基团和水中带有负（正）电的胶体颗粒相互靠近，降低电势，并利用其聚合性质使得这些颗粒集中，并通过物理或者化学方法分离出来。常见絮凝剂分为无机絮凝剂和有机絮凝剂两大类，无机絮凝剂用量大，絮凝效果差，有腐蚀性，污泥量较多。有机高分子絮凝剂是 20 世纪 60 年代后期才发展起来的一类新型废水处理剂。有机高分子絮凝剂分子量大，产品稳定，用量少，受 pH 值及外界环境影响小，污泥量低，无腐蚀性，速度快，因而在工业领域受到了广泛关注，在销售市场上也显示出越来越明显的优势。聚丙烯酰胺(PAM)系列就是其重要的代表产品，其分子中含有大量的酰胺基 ($-\text{CONH}_2$)，可以通过分子链中特有 $-\text{CONH}_2$ 官能团与悬浮物发生吸附架桥作用。但是其对废水中的重金属离子的处理效果不明显，效果单一。

因此，如何制备一种稳定性好、适用范围广、吸附架桥能力强、投药量少、絮体易分离等优点的水处理剂是现有技术有待解决的技术问题。

发明内容

本部分的目的在于概述本发明的实施例的一些方面以及简要介绍一些较佳实施例。在本部分以及本申请的说明书摘要和发明名称中可能会做些简化或省略以避免使本部分、说明书摘要和发明名称的目的模糊，而这种简化或省略不能用于限制本发明的范围。

作为本发明其中一个方面，本发明克服现有技术中存在的不足，提供一种多元共聚物的制备方法。

为解决上述技术问题，本发明提供了如下技术方案：一种多元共聚物的制备方法，其包括，

预混：以质量分数计，将 10~30 份的烯基琥珀酸酐、10~30 份的乙烯基苄基三甲基氯化铵、10~30 份的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯加水混合；

反应：通入惰性气体，回流保护，加入 10~30 份的所述醋酸乙烯酯、10~30 份的丙烯酰胺，加热、加入引发剂进行反应。

作为本发明所述的多元共聚物的制备方法的一种优选方案：所述加水混合，包括加入所述烯基琥珀酸酐、乙烯基苄基三甲基氯化铵、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯十倍重量的水混合。

作为本发明所述的多元共聚物的制备方法的一种优选方案：所述通入惰性气体，回流保护，包括通入氮气，蛇形冷凝管回流保护，通过氮气 20min 后，加入所述醋酸乙烯酯、丙烯酰胺。

作为本发明所述的多元共聚物的制备方法的一种优选方案：所述加热、加入引发剂进行反应，包括将 0.1~1.0 重量份的过硫酸钾，溶于 20 mL 水中，加热待温度达到 50~80℃ 时，缓慢滴加，滴加时间为 1 h；将 0.1~1.0 重量份的偶氮二异丁基脒盐酸盐引发剂，溶于 20 mL 水中，缓慢滴加，滴加时间为 1 h。

作为本发明所述的多元共聚物的制备方法的一种优选方案：所述进行反应，包括，保持反应温度为 50~80℃，反应时间为 14~22h，并进行搅拌，搅拌转速为 100~300 rpm，pH 值控制在 3.0~10.0 之间。

作为本发明所述的多元共聚物的制备方法的一种优选方案：以质量份数计，所述醋酸乙烯酯：丙烯酰胺：烯基琥珀酸酐：乙烯基苄基三甲基氯化铵：甲基丙烯酸二甲氨基乙酯=20：30：30：10：10。

作为本发明所述的多元共聚物的制备方法的一种优选方案，其还包括，

透析：将反应后的溶液静置冷却至室温，用截留分子量为 8000~14000 的透析袋中渗析 3~4 天；

干燥：将渗析后的反应液放入冷冻干燥机，冷冻干燥 48~72 h，得到固体粉末状的五元共聚物。

作为本发明的另一个方面，本发明克服现有技术中存在的不足，提供一种多元共聚物。

为解决上述技术问题，本发明提供了如下技术方案：一种多元共聚物，其包括醋酸乙烯酯、丙烯酰胺、烯基琥珀酸酐、乙烯基苄基三甲基氯化铵、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯，其中，以质量份数计，所述醋酸乙烯酯：丙烯酰胺：烯基琥珀酸酐：乙烯基苄基三甲基氯化铵：甲基丙烯酸二甲氨基乙酯=10~30：10~30：10~30：10~30：10~30。

作为本发明所述的多元共聚物的一种优选方案：以质量份数计，所述醋酸乙烯酯：丙烯酰胺：烯基琥珀酸酐：乙烯基苄基三甲基氯化铵：甲基丙烯酸二甲氨基乙酯=20：30：30：10：10。

作为本发明的另一个方面，本发明克服现有技术中存在的不足，提供权利要求 1~9 任一所述的多元共聚物在废水处理中的应用。

本发明的有益效果：本发明制备了一种五元共聚物作为一种高分子水处理剂，其分子结构中含有多种官能团，应用过程中表现出稳定性好、适用范围广、吸附架桥能力强、投药量少、絮体易分离等显著优点。五元共聚物的分子链中因含氨基、羟基等多种配体，可与工业废水中的多种重金属离子发生配位，从而可捕捉固定水中的重金属离子。另外，阳离子单体由于带正电，可以很好的中和废水中的胶体微粒表面的负电荷，使之可以与胶体微粒结合的更为紧密牢固。同时，捕获的重金属离子大幅增加了絮体的比重，从而进一步优化了絮凝效果。

具体实施方式

为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂，下面结合具体实施例对本发明的具体实施方式做详细的说明。

在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明，但是本发明还可以采用其他不同于在此描述的其它方式来实施，本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似推广，因此本发明不受下面公开的具体实施例

的限制。

其次，此处所称的“一个实施例”或“实施例”是指可包含于本发明至少一个实现方式中的特定特征、结构或特性。在本说明书中不同地方出现的“在一个实施例中”并非均指同一个实施例，也不是单独的或选择性的与其他实施例互相排斥的实施例。

实施例 1:

称取 30 g 烯基琥珀酸酐 (ASA) 于四口瓶中并加入 300g 去离子水搅拌溶解，四口瓶里通氮气除氧，并且搭上蛇形冷凝管回流保护，30 分钟后再加入 30g 醋酸乙烯酯 (VAC) 和 40g 丙烯酰胺 (AM)，再加入 600g 去离子水继续搅拌，30 分钟后放入油浴锅，保持 100~200 rpm 的搅拌速度下逐渐加热至 60℃，温度达到时开始缓慢滴加引发剂过硫酸钾 (0.1 g 溶于 10 mL 水)，滴加完毕后再用相同的操作滴加另一种水溶性偶氮类引发剂 V-50 水溶液 (0.3 g 溶于 10 mL 水)，滴加完毕后体系保持温度、转速稳定的条件下反应 16 h。反应结束后将聚合溶液冷却至室温，然后转移到截留分子量为 8000~14000 的透析袋中进行渗析提纯，渗析 4 天后将溶液进行冷冻干燥处理从而得到最终产物，即三元共聚物高分子水处理剂。

实施例 2:

称取 20 g (ASA) 和 20 g (VBTAC) 混合于四口瓶中并加入 400g 去离子水，搅拌溶解，四口瓶里通氮气除氧，并且搭上蛇形冷凝管回流保护，30 分钟后再加入 30g (VAC) 和 30g (AM)，再加入 500g 去离子水继续搅拌，，30 分钟后放入油浴锅，保持 100~200 rpm 的搅拌速度下逐渐加热至 60℃，温度达到时开始缓慢滴加引发剂过硫酸钾 (0.1 g 溶于 10 mL 水)，滴加完毕后再用相同的操作滴加另一种水溶性偶氮类引发剂 V50 水溶液 (0.3 g 溶于 10 mL 水)，滴加完毕后体系保持温度、转速稳定的条件下反应 16 h。反应结束后将聚合溶液冷却至室温，然后转移到截留分子量为 8000~14000 的透析袋中进行渗析提纯，渗析 4 天后将溶液进行冷冻干燥处理从而得到最终产物，即四元共聚物高分子水处理剂。

实施例 3:

称取 20 g (ASA)、20 g 乙烯基苄基三甲基氯化铵 (VBTAC) 和 20 g (DMAEMA) 混合于四口瓶并加入 600g 去离子水搅拌溶解，四口瓶里通氮气

除氧,并且搭上蛇形冷凝管回流保护,30分钟后再加入 20g(VAC)和 20g(AM),再加入 300g 去离子水继续搅拌,,30 分钟后放入油浴锅,保持 100~200 rpm 的搅拌速度下逐渐加热至 60℃,温度达到时开始缓慢滴加引发剂过硫酸钾 (0.1 g 溶于 10 mL 水),滴加完毕后再用相同的操作滴加另一种水溶性偶氮类引发剂 V50 水溶液 (0.3 g 溶于 10 mL 水),滴加完毕后体系保持温度、转速稳定的条件下反应 16 h。反应结束后将聚合溶液冷却至室温,然后转移到截留分子量为 8000~14000 的透析袋中进行渗析提纯,渗析 4 天后将溶液进行冷冻干燥处理从而得到最终产物,即五元共聚物高分子水处理剂。

实施例 4:

称取 30 g 烯基琥珀酸酐 (ASA)、10 g 乙烯基苄基三甲基氯化铵 (VBTAC) 和 10 g 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEMA) 混合于四口瓶中并加入 500g 去离子水搅拌溶解,四口瓶里通氮气除氧,并且搭上蛇形冷凝管回流保护,30 分钟后再加入 20g 醋酸乙烯酯 (VAC) 和 30g 丙烯酰胺 (AM),再加入 400g 去离子水继续搅拌,30 分钟后放入油浴锅,保持 100~200 rpm 的搅拌速度下逐渐加热至 60℃,温度达到时开始缓慢滴加引发剂过硫酸钾 (0.1 g 溶于 10 mL 水),滴加完毕后再用相同的操作滴加另一种水溶性偶氮类引发剂 V50 水溶液 (0.3 g 溶于 10 mL 水),滴加完毕后体系保持温度、转速稳定的条件下反应 18 h。反应结束后将聚合溶液冷却至室温,然后转移到截留分子量为 8000~14000 的透析袋中进行渗析提纯,渗析 4 天后将溶液进行冷冻干燥处理从而得到最终产物,即五元共聚物高分子水处理剂。

实施例 5:

称取 20 g (ASA)、20 g (VBTAC) 和 20 g (DMAEMA) 混合于四口瓶中并加入 600g 去离子水,搅拌溶解,四口瓶里通氮气除氧,并且搭上蛇形冷凝管回流保护,30 分钟后再加入 10g (VAC) 和 30g (AM),再加入 300g 去离子水继续搅拌,30 分钟后放入油浴锅,保持 100~200 rpm 的搅拌速度下逐渐加热至 60℃,温度达到时开始缓慢滴加引发剂过硫酸钾 (0.1 g 溶于 10 mL 水),滴加完毕后再用相同的操作滴加另一种水溶性偶氮类引发剂 V50 水溶液 (0.3 g 溶于 10 mL 水),滴加完毕后体系保持温度、转速稳定的条件下反应 20 h。反应结束后将聚合溶液冷却至室温,然后转移到截留分子量为 8000~14000 的透析袋中进行渗析提纯,渗析 4 天后将溶液进行冷冻干燥处理从而得到最终产物,

即五元共聚物高分子水处理剂。

实施例 6:

称取 20 g (ASA)、20 g (VBTAC) 和 20 g (DMAEMA) 混合于四口瓶中并加入 600g 去离子水, 搅拌溶解, 四口瓶里通氮气除氧, 并且搭上蛇形冷凝管回流保护, 30 分钟后再加入 10g (VAC) 和 30g (AM), 再加入 300g 去离子水继续搅拌,, 30 分钟后放入油浴锅, 保持 100~200 rpm 的搅拌速度下逐渐加热至 60℃, 温度达到时开始缓慢滴加引发剂过硫酸钾 (0.3 g 溶于 10 mL 水), 滴加完毕后再用相同的操作滴加另一种水溶性偶氮类引发剂 V50 水溶液 (0.1 g 溶于 10 mL 水), 滴加完毕后体系保持温度、转速稳定的条件下反应 20 h。反应结束后将聚合溶液冷却至室温, 然后转移到截留分子量为 8000~14000 的透析袋中进行渗析提纯, 渗析 4 天后将溶液进行冷冻干燥处理从而得到最终产物, 即五元共聚物高分子水处理剂。

实施例 7:

称取 10 g (ASA)、30 g (VBTAC) 和 30 g (DMAEMA) 混合于四口瓶中并加入 700g 去离子水, 搅拌溶解, 四口瓶里通氮气除氧, 并且搭上蛇形冷凝管回流保护, 30 分钟后再加入 10g (VAC) 和 20g (AM), 再加入 200g 去离子水继续搅拌,, 再加入 900 g 去离子水进行混合并匀速搅拌使之充分溶解, 30 分钟后放入油浴锅, 保持 100~200 rpm 的搅拌速度下逐渐加热至 60℃, 温度达到时开始缓慢滴加引发剂过硫酸钾 (0.2 g 溶于 10 mL 水), 滴加完毕后再用相同的操作滴加另一种水溶性偶氮类引发剂 V50 水溶液 (0.2 g 溶于 10 mL 水), 滴加完毕后体系保持温度、转速稳定的条件下反应 20 h。反应结束后将聚合溶液冷却至室温, 然后转移到截留分子量为 8000~14000 的透析袋中进行渗析提纯, 渗析 4 天后将溶液进行冷冻干燥处理从而得到最终产物, 即五元共聚物高分子水处理剂。

将实施例 1~7 所获得的产物分别记作样品 1~7, 与使用一般的无机高分子絮凝剂聚合氯化铝 (PAC) 和一般的有机高分子絮凝剂聚丙烯酰胺 (PAM) 作对比, 加入到印染废水中, 加入量为 10 mg/L, 采用多参数水质测定仪 5B-3B (V8) 测定造纸废水的 COD、氨氮、总磷和浊度。测得的结果如下表所示。

COD: GB 11914-89 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

氨氮: HT535-2009 纳氏试剂分光光度法

CO D mg/ L	3421. 28	337.3 4	255.5 4	122.7 2	93.12	50.19 (国 家一 级)	38.32 (国 家一 级)	48.30 (国 家一 级)	45.35 (国 家一 级)	43.36 (国 家一 级)
氨氮 mg /L	61.33	41.20	25.33	16.35	15.33	4.52 (国 家一 级)	3.73 (国 家一 级)	4.88 (国 家一 级)	4.64 (国 家一 级)	5.21 (国 家一 级)
总磷 mg /L	29.50	16.32	9.20	1.26	0.82	0.31 (国 家一 级)	0.21 (国 家一 级)	0.28 (国 家一 级)	0.39 (国 家一 级)	0.36 (国 家一 级)
浊度 NT U	160.2 9	15.28	16.35	13.28	12.39	3.33	2.28	2.65	3.52	3.24

从表 1 可知，加入本产品样品 1~7 的处理后的水中 COD、氨氮、总磷等指标均达到了国家规定的印染废水二级排放标准，大部分结果达到了一级标准，以样品 4 效果最优。

实施例 8:

称取 30 g (ASA)、10 g (VBTAC) 和 10 g (DMAEMA) 混合于四口瓶中并加入 500g 去离子水，搅拌溶解，四口瓶里通氮气除氧，并且搭上蛇形冷凝管回流保护，30 分钟后再加入 20g (VAC) 和 30g (AM)，再加入 400g 去离子水继续搅拌，30 分钟后放入油浴锅，保持 100~200 rpm 的搅拌速度下逐渐加热至 60℃，温度达到时开始缓慢滴加引发剂过硫酸钾 (0.1 g 溶于 10 mL 水)，滴

加完后再用相同的操作滴加另一种水溶性偶氮类引发剂 V50 水溶液 (0.3 g 溶于 10 mL 水), 滴加完毕后体系保持温度、转速稳定的条件下反应 18 h。反应结束后将聚合溶液冷却至室温, 然后转移到截留分子量为 8000~14000 的透析袋中进行渗析提纯, 渗析 4 天后将溶液进行冷冻干燥处理从而得到最终产物, 即五元共聚物高分子水处理剂。

实施例 9:

称取 30 g (ASA)、10 g (VBTAC) 和 10 g (DMAEMA) 混合于四口瓶中并加入 500g 去离子水, 搅拌溶解, 四口瓶里通氮气除氧, 并且搭上蛇形冷凝管回流保护, 30 分钟后再加入 20g (VAC) 和 30g (AM), 再加入 400g 去离子水继续搅拌, 30 分钟后放入油浴锅, 保持 100~200 rpm 的搅拌速度下逐渐加热至 80℃, 温度达到时开始缓慢滴加引发剂过硫酸钾 (0.1 g 溶于 10 mL 水), 滴加完后再用相同的操作滴加另一种水溶性偶氮类引发剂 V50 水溶液 (0.3 g 溶于 10 mL 水), 滴加完毕后体系保持温度、转速稳定的条件下反应 18 h。反应结束后将聚合溶液冷却至室温, 然后转移到截留分子量为 8000~14000 的透析袋中进行渗析提纯, 渗析 4 天后将溶液进行冷冻干燥处理从而得到最终产物, 即五元共聚物高分子水处理剂。

实施例 10:

称取 30 g (ASA)、10 g (VBTAC) 和 10 g (DMAEMA) 混合于四口瓶中并加入 500g 去离子水, 搅拌溶解, 四口瓶里通氮气除氧, 并且搭上蛇形冷凝管回流保护, 30 分钟后再加入 20g (VAC) 和 30g (AM), 再加入 400g 去离子水继续搅拌, 30 分钟后放入油浴锅, 保持 100~200 rpm 的搅拌速度下逐渐加热至 60℃, 温度达到时开始缓慢滴加水溶性偶氮类引发剂 V50 水溶液 (0.3 g 溶于 10 mL 水), 滴加完后再用相同的操作滴加另一种引发剂过硫酸钾 (0.1 g 溶于 10 mL 水), 滴加完毕后体系保持温度、转速稳定的条件下反应 18 h。反应结束后将聚合溶液冷却至室温, 然后转移到截留分子量为 8000~14000 的透析袋中进行渗析提纯, 渗析 4 天后将溶液进行冷冻干燥处理从而得到最终产物, 即五元共聚物高分子水处理剂。

实施例 10 将实施例 9 的引发剂的加入顺序调换, 先加入偶氮类引发剂 V50 后加入过硫酸钾, 则水处理效果显著降低。

将实施例 8~10 所获得的产物分别记作样品 8~10, 与使用一般的无机高分

子絮凝剂聚合氯化铝 (PAC) 和一般的有机高分子絮凝剂聚丙烯酰胺 (PAM) 作对比, 加入到实验用印染废水中, 加入量为 5 mg/L, 采用多参数水质测定仪 5B-3B (V8) 测定造纸废水的 COD、氨氮、总磷和浊度。测得的结果如下表所示。

表 2 实施例 8~10 制得的样品 8~10 作为水处理剂的测试结果

	废 水 原 液	加 PAC	加 PAM	加样品 8	加样品 9	加 样 品 10
COD mg/L	2305.33	360.32	335.25	56.96	66.85	70.36
氨 氮 mg/L	49.36	33.25	31.20	5.12	6.32	8.14
总 磷 mg/L	24.89	12.36	8.65	0.35	0.48	0.49
浊 度 NTU	10.32	2.78	2.14	0.04	0.19	0.32

实施例 11:

取实施例 3-7 所获产物分别投入大量悬浮物的黑色造纸废水, 废水中含有铬离子(浓度 3.804 mg/L)、铅离子(浓度 1.763 mg/L)、镉离子(浓度 0.462 mg/L)等重金属离子, 重金属离子含量由重金属多参数测定仪测定。其中, 测试时所用标准溶液为国家标准样品编号 GSB 04-1723-2004 (铬标准溶液)、GSB 04-1742-2004 (铅标准溶液)、GSB 04-1721-2004 (镉标准溶液)。样品加入量为 5 mg/L~50 mg/L, 经充分搅拌后, 将造纸废水静置一小段时间, 可以发现在造纸废水中迅速出现大量粗大絮体并快速沉降, 废水转变为无色澄清状, 再经过测试发现, 其中铬离子的平均浓度为 0.072 mg/L, 去除率达到了 98.1%; 铅离子的平均浓度为 0.031 mg/L, 去除率达到了 98.2%; 镉离子的平均浓度为 0.005 mg/L, 去除率达到了 98.9%。

本发明为五元共聚物, 复合引发剂引发, 分子量高, 具有多种特定官能团, 具有产品稳定性好、适用范围广、水处理功能丰富、吸附架桥能力强、投药量

少、泥饼扎实、形成的絮体易分离等显著优点。

本发明共聚物分子链中的极性酰胺基是以氢键为主的强吸附基团，其中的氧原子和氮原子上的氢原子都能形成氢键，可以增强共聚物的吸附能力，提高絮凝能力。 $-\text{CONH}_2$ 基团对胶体微粒有很强的架桥吸附作用，使颗粒形成粗大的矾花，从而加速沉淀。共聚物分子链中的羧基或者羟基可与水体中的重金属离子进行配位，通过形成配位键进行捕捉。共聚物分子链中的氨基也能与重金属离子配位形成配位化合物。多种配体的参与提高了其重金属去除效果及适用范围。共聚物分子链中的羧基官能团能与水中的钙、镁离子螯合，在水垢生成过程中它被吸附在水垢晶体表面，使水垢不能正常生成。该功能有利于处理后的水进行回用。共聚物其分子结构单元中同时存在亲水性的叔胺基、羰基和疏水性的烷基基团，对去除悬浮物颗粒有较好的效果，且不易受pH值和金属离子的影响。阳离子单体由于带正电，其共聚物可以中和废水中带负电荷的胶体微粒，使之可以与胶体微粒结合的更为紧密牢固，优化絮凝效果。同时，该共聚物捕获的重金属离子还可大幅增加絮体的比重，促进絮凝的产生以及絮体的最终分离。

本发明共聚物与常见的无机高分子絮凝剂可复配使用，对电镀废水中的胶体微粒及铬、镍等重金属离子有优异的去除效果。

本发明的工艺简单成熟，生产成本低廉，安全无毒，绿色环保，且操作易于控制。相对于目前常见的高分子絮凝剂净水效果有较大的提高，且其功能丰富，可以一剂多用。

应说明的是，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制，尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本发明技术方案的精神和范围，其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

权 利 要 求 书

1、一种多元共聚物的制备方法，其特征在于：包括，

预混：以质量分数计，将 10~30 份的烯基琥珀酸酐、10~30 份的乙烯基苄基三甲基氯化铵、10~30 份的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯加水混合；

反应：通入惰性气体，回流保护，加入 10~30 份的所述醋酸乙烯酯、10~30 份的丙烯酰胺，加热、加入引发剂进行反应。

2、如权利要求 1 所述的多元共聚物的制备方法，其特征在于：所述加水混合，包括加入所述烯基琥珀酸酐、乙烯基苄基三甲基氯化铵、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯十倍重量的水混合。

3、如权利要求 1 或 2 所述的多元共聚物的制备方法，其特征在于：所述通入惰性气体，回流保护，包括通入氮气，蛇形冷凝管回流保护，通过氮气 20min 后，加入所述醋酸乙烯酯、丙烯酰胺。

4、如权利要求 1 或 2 所述的多元共聚物的制备方法，其特征在于：所述加热、加入引发剂进行反应，包括将 0.1~1.0 重量份的过硫酸钾，溶于 20 mL 水中，加热待温度达到 50~80℃ 时，缓慢滴加，滴加时间为 1 h；将 0.1~1.0 重量份的偶氮二异丁基脒盐酸盐引发剂，溶于 20 mL 水中，缓慢滴加，滴加时间为 1 h。

5、如权利要求 1 或 2 所述的多元共聚物的制备方法，其特征在于：所述进行反应，包括，保持反应温度为 50~80℃，反应时间为 14~22h，并进行搅拌，搅拌转速为 100~300 rpm，pH 值控制在 3.0~10.0 之间。

6、如权利要求 1 或 2 所述的多元共聚物的制备方法，其特征在于：以质量份数计，所述醋酸乙烯酯：丙烯酰胺：烯基琥珀酸酐：乙烯基苄基三甲基氯化铵：甲基丙烯酸二甲氨基乙酯=20：30：30：10：10。

7、如权利要求 1 或 2 所述的多元共聚物的制备方法，其特征在于：还包括，

透析：将反应后的溶液静置冷却至室温，用截留分子量为 8000~14000 的透析袋中渗析 3~4 天；

干燥：将渗析后的反应液放入冷冻干燥机，冷冻干燥 48~72 h，得到固体粉末状的五元共聚物。

8、一种多元共聚物，其特征在于：包括醋酸乙烯酯、丙烯酰胺、烯基琥珀酸酐、乙烯基苄基三甲基氯化铵、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯，其中，以质量份数计，所述醋酸乙烯酯：丙烯酰胺：烯基琥珀酸酐：乙烯基苄基三甲基氯化铵：

甲基丙烯酸二甲氨基乙酯=10~30: 10~30: 10~30: 10~30: 10~30。

9、如权利要求1所述的多元共聚物，其特征在于：以质量份数计，所述醋酸乙烯酯：丙烯酰胺：烯基琥珀酸酐：乙烯基苄基三甲基氯化铵：甲基丙烯酸二甲氨基乙酯=20: 30: 30: 10: 10。

10、权利要求1~9任一所述的多元共聚物在废水处理中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/086156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 220/56(2006.01)i; C08F 218/08(2006.01)i; C08F 212/04(2006.01)i; C08F 220/08(2006.01)i; C08F 220/34(2006.01)i; C02F 1/56(2006.01)i; C02F 101/20(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; 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)

DWPI; SIPOABS; VEN; CNABS; CNTXT; CNKI; ISI web of knowledge: 江南大学, 张丹, 郑创, 烯基琥珀酸酐, 乙烯基苄基三甲基氯化铵, 丙烯酰胺, 醋酸乙烯, 乙酸乙酯, 废水, 絮凝剂, 絮凝, waste, wastewater, alkenyl succinic anhydride, +acrylate, acrylamide, succinic anhydride, floccula+, water, succin+, vinyl acetate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106430503 A (HUAANAOTE (BEIJING) TECHNOLOGY CO., LTD.) 22 February 2017 (2017-02-22) entire document	1-10
A	CN 102617793 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 01 August 2012 (2012-08-01) entire document	1-10
A	EP 3305732 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 11 April 2018 (2018-04-11) entire document	1-10
A	JP 2004255378 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 16 September 2004 (2004-09-16) entire document	1-10
A	JP 2014108394 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN ECO TECH CORP.) 12 June 2014 (2014-06-12) 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

24 January 2019

Date of mailing of the international search report

01 February 2019

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

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/086156

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106430503	A	22 February 2017	None			
CN	102617793	A	01 August 2012	CN	102617793	B	21 May 2014
EP	3305732	A1	11 April 2018	US	2018155224	A1	07 June 2018
				JP	WO2016190388	A1	15 June 2017
				JP	6378342	B2	22 August 2018
				WO	2016190388	A1	01 December 2016
JP	2004255378	A	16 September 2004	None			
JP	2014108394	A	12 June 2014	JP	6068112	B2	25 January 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/086156

A. 主题的分类

C08F 220/56(2006.01)i; C08F 218/08(2006.01)i; C08F 212/04(2006.01)i; C08F 220/08(2006.01)i; C08F 220/34(2006.01)i; C02F 1/56(2006.01)i; C02F 101/20(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; 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))

DWPI; SIPOABS; VEN; CNABS; CNTXT; CNKI; ISI web of knowledge; 江南大学, 张丹, 郑创, 烯基琥珀酸酐, 乙烯基苄基三甲氯化铵, 丙烯酸胺, 醋酸乙烯, 乙酸乙酯, 废水, 絮凝剂, 絮凝, waste, wastewater, alkenyl succinic anhydride, +acrylate, acrylamide, succinic anhydride, floccula+, water, succin+, vinyl acetate

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 106430503 A (华安奥特北京科技股份有限公司) 2017年 2月 22日 (2017 - 02 - 22) 全文	1-10
A	CN 102617793 A (中国科学院长春应用化学研究所) 2012年 8月 1日 (2012 - 08 - 01) 全文	1-10
A	EP 3305732 A1 (MITSUBISHI CHEM CORP) 2018年 4月 11日 (2018 - 04 - 11) 全文	1-10
A	JP 2004255378 A (SANYO CHEMICAL IND LTD) 2004年 9月 16日 (2004 - 09 - 16) 全文	1-10
A	JP 2014108394 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN ECO TECH CORP) 2014年 6月 12日 (2014 - 06 - 12) 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 24日

国际检索报告邮寄日期

2019年 2月 1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

李晨

电话号码 62084450

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/086156

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	106430503	A	2017年 2月 22日	无			
CN	102617793	A	2012年 8月 1日	CN	102617793	B	2014年 5月 21日
EP	3305732	A1	2018年 4月 11日	US	2018155224	A1	2018年 6月 7日
				JP	W02016190388	A1	2017年 6月 15日
				JP	6378342	B2	2018年 8月 22日
				WO	2016190388	A1	2016年 12月 1日
JP	2004255378	A	2004年 9月 16日	无			
JP	2014108394	A	2014年 6月 12日	JP	6068112	B2	2017年 1月 25日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)