

(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
2012 年 4 月 12 日 (12.04.2012)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2012/045253 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 39/20 (2006.01) *C08F 2/18* (2006.01)
C08F 220/14 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01) *C08K 3/08* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/078338
- (22) 国际申请日: 2011 年 8 月 12 日 (12.08.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
2010105001619 2010 年 10 月 9 日 (09.10.2010) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 南京大学 (NANJING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 李爱民 (LI, Aimin) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 双陈冬 (SHUANG, Chendong) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 周庆 (ZHOU, Qing) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 周扬 (ZHOU, Yang) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 张满成

(ZHANG, Mancheng) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 杨峰 (YANG, Feng) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 王津南 (WANG, Jinnan) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 范俊 (FAN, Jun) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 龙超 (LONG, Chao) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 刘福强 (LIU, Fuqiang) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 王琼杰 (WANG, Qiongjie) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。 张海云 (ZHANG, Haiyun) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。

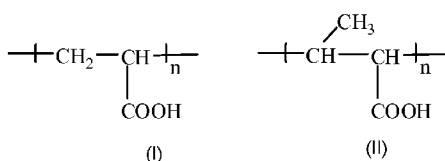
(74) 代理人: 南京知识律师事务所 (NANJING ZHISHI LAW FIRM OF INTELLECTUAL PROPERTY); 中国江苏省南京市新模范马路 5 号科技广场 B 座 9 楼, Jiangsu 210009 (CN)。

(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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[见续页]

(54) Title: MAGNETIC ACRYLIC ACID TYPE WEAKLY ACIDIC CATION EXCHANGE MICROSPHERE RESIN AND PREPARATION THEREOF

(54) 发明名称: 磁性丙烯酸系弱酸阳离子交换微球树脂及其合成方法



(57) Abstract: A magnetic acrylic acid-type weakly acidic cation exchange microsphere resin and preparation thereof are disclosed, which belong to the field of magnetic resins. A suspension polymerization is carried out at a certain temperature under certain conditions by evenly mixing magnetic granules with particle diameter of 0.01 to 10 μm and oil phase. After hydrolyzation, the magnetic acrylic acid-type weakly acidic cation exchange microsphere resin is finally obtained. The microsphere resin consists of the framework of weakly acidic cation exchange microsphere resin and magnetic granules embedded therein; the weight ratio of the resin framework and magnetic granules is 1:0.05 to 1. The basic structure of the resin framework is (I) or (II) wherein n is 1, 2, 3,.... The weak acid volume exchange capacity is 1.0 to 5.0 mol/L, and the average grain diameter is 20 to 500 μm. The specific saturation magnetization intensity is 5.1 to 33.4 emu/g, and the weakly acidic exchange capacity is 1.0 to 5.0 mol/L. The microsphere resin disclosed in present invention can be used in water treatment for removing ammonium as nitrogen and metal ions such as calcium, magnesium, copper, nickel, cadmium and the like from various waters.

(57) 摘要: 本发明公开了磁性丙烯酸系弱酸阳离子交换微球树脂及其合成方法, 属于磁性树脂领域。通过将大小为 0.01~10 μm 的磁性颗粒与油相均匀混合, 在一定的温度和条件下进行悬浮聚合, 经过水解最终形成磁性弱酸阳离子交换树脂。这种微球树脂其由弱酸阳离子交换微球树脂骨架及包裹于其中的磁性颗粒所构成, 树脂骨架与磁性颗粒的重量比为 1:0.05~1, 树脂骨架基本结构式如下: (I)或(II), 其中 n 为 1, 2, 3,....; 其弱酸体积交换容量为: 1.0~5.0 mol/L, 平均粒径为 20~500 μm。其比饱和磁化强度为 5.1~33.4 emu/g, 弱酸交换容量为 1.0~5.0 mol/L。本发明公开的微球树脂可用于多种水体的处理中, 去除氨氮以及钙、镁、铜、镍、镉等多种金属离子。



MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, 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。

PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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,

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))。

磁性丙烯酸系弱酸阳离子交换微球树脂及其合成方法

技术领域

本发明公开一种丙烯酸系弱酸阳离子交换微球树脂及其合成方法，更具体的说是一种内部含有磁性颗粒的丙烯酸系弱酸阳离子交换微球树脂及其合成方法。

背景技术

传统弱酸阳离子交换树脂粒径为 0.3mm~1.2mm，在应用中一般采用固定床工艺。若合成出粒径较小的粉末微球树脂，由于其外比表面积增大，在应用中能够使其脱附和吸附性能进一步提高。然而，在固定床工艺的操作中，过小粒径的树脂会造成过水阻力增大，降低了处理水量。将磁性颗粒植入小粒径树脂中使其具有磁性，从而可以解决树脂的分离问题，便可以利用全混式接触池工艺替代传统的固定床工艺，既改善了树脂脱附、吸附性能，又避免了处理水量小的难题。同时，接触池工艺操作简便，运行成本低，并能根据树脂处理对象及处理后的标准快速调节，对不同水体的适用性强。

然而，目前磁性弱酸阳离子交换树脂的合成在技术上仍不完善。其主要的难点在于如何将磁性粒子稳定地分散于树脂骨架中，使树脂长期保持一定的磁性。磁性树脂的制备通常要将磁性粒子引入油相再进行聚合反应，U.S.Pat.No.2642514 与 CN 101440166 所公开的一种磁性离子交换树脂合成过程均通过预聚合的方式使磁性颗粒在单体中均匀分散，但这种树脂粒径不均匀，且合成过程难以控制。US Patent No.5900146 与 CN 1699447 所公开的方法均使用了含有胺基的稳定剂实现了 Fe_3O_4 粒子在油相中的分散，其缺陷在于稳定剂与单体中的活性基团发生反应，导致交换容量偏低。美国佛罗里达大学 Jennifer N. Apell 等人于 2010 年在杂志《Water Research》上公开发表的文章中提到由澳大利亚 Orica 公司合成的磁性弱酸阳离子交换树脂(MIEX-Na resin)，其体积交换容量为 0.52mmol/mL。与传统丙烯酸系弱酸阳离子交换树脂相比，该交换容量过低。

发明内容

1. 发明要解决的技术问题

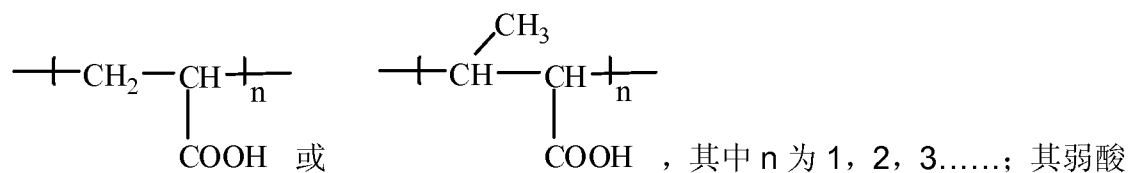
本发明的目的在于利用成本低廉的原料、操作简单的方法实现磁性粒子在聚合物中稳定、均匀地分布，并合成出既具有较高磁性，又具有较高交换容量的磁性丙烯酸系弱酸阳离子交换微球树脂。

2. 技术方案

本发明的原理：利用丙烯酸系单体，与交联剂、致孔剂混合形成油相，将油相与磁性颗粒均匀混合后，进行悬浮聚合；聚合后的磁性聚合物颗粒经过水解后，形成磁性丙烯酸系弱酸阳离子交换微球树脂。

本发明的技术方案：

磁性丙烯酸系弱酸阳离子交换微球树脂，是由弱酸阳离子交换微球树脂骨架及包裹于其中的磁性颗粒所构成，树脂骨架与磁性颗粒的重量比为 1:0.05~1，树脂骨架基本结构式如下：



体积交换容量为：1.0~5.0 mol/L，平均粒径为 20~500 μm 。

上述的树脂骨架与磁性颗粒的重量比优选为 1:0.1~1:0.4；

所述的一种新型磁性丙烯酸系弱酸阳离子交换微球树脂的粒径优选为 100~200 μm ；

所述的磁性颗粒，是指 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、不锈钢粉、铁镍合金颗粒，其大小为 0.01~10 μm ，优选为 0.1~3 μm ；

所述的新型磁性丙烯酸系弱酸阳离子交换微球树脂，其比饱和磁化强度为 5~35 emu/g；

所述的新型磁性丙烯酸系弱酸阳离子交换微球树脂，弱酸体积交换容量为：1.0~5.0 mmol/mL；

本发明提供了上述磁性丙烯酸系弱酸阳离子交换微球树脂的合成方法，其步骤如下：

(a) 水相中加入占水相质量比为 0.2%~3%的分散剂、占水相质量比为 8~23%的食盐；

(b) 油相由反应物和致孔剂构成，反应物与致孔剂的重量比为 1:0.1~1:1.5，其中

反应物包括单体与交联剂，单体与交联剂的重量比为 1:0.02~1:0.2；

(c) 向油相中加入重量百分比为 0.4%~3%的过氧化苯甲酰或偶氮二异丁腈，搅拌使引发剂充分溶解；

(d) 向油相中加入占油相重量比为 0.5%~5%的磁性颗粒分散剂，并向油相中加入粒径为 0.01~10 μm 的磁性颗粒，磁性颗粒与反应物的重量比为 1:20~1:1；

(e) 将含有引发剂和磁性颗粒的油相加入到搅拌的水相中，加入过程中搅拌速度为 100~500rpm，温度控制在 50~80 $^{\circ}\text{C}$ ，反应 2~8 小时后于 85~95 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 1~15 小时，冷却后处理可得黑色或红棕色微球树脂，抽提或清洗后干燥；

(f) 将步骤(d)所得微球树脂与乙醇、氢氧化钠水溶液混合。微球树脂与乙醇质量比为 1:1~1:5；微球树脂与氢氧化钠水溶液之比为 1:2~1:5；氢氧化钠水溶液浓度为 10~30%；

(g) 将步骤(e)体系搅拌并加热至 60~100 $^{\circ}\text{C}$ ，保温 4~16 小时出料；

(h) 出料后，用去离子水清洗至中性。可用盐酸溶液转化为氢型磁性弱酸阳离子交换微球树脂，亦可用氢氧化钠溶液转化成钠型磁性弱酸阳离子交换微球树脂。

步骤(a)中所使用的分散剂选自明胶、聚乙烯醇、活性磷酸钙、古尔胶、羟乙基纤维素、甲基纤维素、十二烷基苯磺酸钠、木质素磺酸钠中一种或几种混合物；

步骤(b)中所采用的单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯中的一种或几种混合物；

步骤(b)中的交联剂选自乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二乙基二烯丙基酯、三甲基丙烯酸（三羟甲基丙基）酯、三烯丙基氰脲酸酯、二乙烯苯中的一种或几种混合物；

步骤(b)中所使用的致孔剂主要成分是甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、200[#]溶剂油、异丙醇、正丁醇、环己醇、液蜡、正庚烷、正辛烷、异辛烷、正癸烷中的一种或几种混合物；

步骤(d)中所提到的磁性颗粒分散剂是指各种硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、超分散剂、表面活性剂中的一种或几种；

步骤(d)和(e)中所提及的磁性颗粒是指 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、不锈钢粉、铁镍合金颗粒，其大小为 0.01~10 μm 。

3. 有益效果

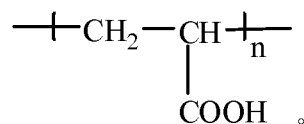
本发明提供了磁性丙烯酸系弱酸阳离子交换微球树脂及其合成方法, 本发明所合成的磁性丙烯酸系弱酸阳离子交换微球树脂, 其交换容量高于目前文献报道以及国内外市场所见的任何磁性弱酸阳离子交换微球树脂。其较高的弱酸交换量、由小粒径造成其优良的吸附、脱附动力学性能和更加易于分离的特征, 可以替代传统弱酸阳离子交换树脂, 尤其适用于水体硬度、氨氮及各种重金属等阳离子污染物的去除。

具体实施方式

实施例 1

将 500g 含有重量比为 3% 的明胶、23% 的氯化钠水溶液加入到 2L 三口烧瓶中, 搅拌转速控制在 100~150rpm。将 100g 丙烯酸甲酯、2g 三甲基丙烯酸(三羟甲基丙基)酯、1.0g 偶氮二异丁腈、100g 甲苯、53g 乙酸乙酯的混合溶液与 102g 粒径约为 0.1 μm 的四氧化三铁磁性粒子均匀混合后, 加入到三口烧瓶中并升温至 50 $^{\circ}\text{C}$, 保持 8 小时, 升温至 85 $^{\circ}\text{C}$, 保持 15 小时后出料; 用乙醇清洗出料晾干后, 加入 2 倍于树脂重量的乙醇和 2 倍于树脂重量的 20% 的氢氧化钠水溶液在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 16 小时后出料; 用去离子水清洗至中性, 用盐酸溶液转型后清洗即得氢型磁性弱酸阳离子交换微球树脂。

所得的弱酸阳离子交换微球树脂, 是由弱酸阳离子交换微球树脂骨架及包裹于其中的磁性颗粒所构成, 粒径主要分布于 300~400 μm , 弱酸体积交换量可达 4.00 mmol/ml, 比饱和磁强度为 33.4emu/g, 树脂骨架其基本结构式如下:



实施例 2

将 500g 含有重量比为 1% 的聚乙烯醇、8% 的氯化钠水溶液加入到 2L 三口烧瓶中, 搅拌转速控制在 100~150rpm。将 100g 丙烯酸甲酯、2g 三甲基丙烯酸(三羟甲基丙基)酯、1.0g 过氧化苯甲酰、100g 甲苯、53g 乙酸乙酯的混合溶液与 102g 大小约为 0.1~5 μm 的 γ -三氧化二铁粒子均匀混合后, 加入到三口烧瓶中并升温至 50 $^{\circ}\text{C}$, 保持 8 小时, 升温至 85 $^{\circ}\text{C}$, 保持 15 小时后出料; 用乙醇清洗出料晾干

后,加入2倍于树脂重量的乙醇和2倍于树脂重量的20%的氢氧化钠水溶液在60℃下保持16小时后出料;用去离子水清洗至中性,用盐酸溶液转型后清洗即得氢型磁性弱酸阳离子交换微球树脂。

所得的弱酸阳离子交换微球树脂,粒径主要分布于20~60 μm ,弱酸体积交换量可达4.00 mol/L,比饱和磁强度为33.4emu/g,剩磁为150 Oe,其基本结构同实施例1。

实施例3

将500g含有重量比为0.2%的聚乙烯醇、5%的氯化钠水溶液加入到2L三口烧瓶中,搅拌转速控制在150~200rpm。将90g丙烯酸甲酯、10g甲基丙烯酸、15g三甲基丙烯酸(三羟甲基丙基)酯、5g三烯丙基氰脲酸酯、0.36g过氧化苯甲酰、10g甲苯、2g 200[#]溶剂油的混合溶液与6g粒径约为0.1 μm 的四氧化三铁磁性粒子均匀混合后,加入到三口烧瓶中并升温至55℃,保持8小时,升温至85℃,保持10小时后出料。用乙醇清洗出料晾干后,加入3倍于树脂重量的乙醇和4倍的30%氢氧化钠溶液,在90℃下保持10h后出料,去离子水清洗至中性,用氢氧化钠溶液转型后清洗即得钠型磁性弱酸阳离子交换微球树脂。

所得到的磁性弱酸阳离子交换微球树脂,粒径主要分布于200~300 μm ,弱酸体积交换量达3.67mmol/ml,比饱和磁强度为9.2 emu/g,其基本结构式同实施例1。

实施例4

将500g含有重量比为3%的活性磷酸钙、20%氯化钠水溶液加入到2L三口烧瓶中,搅拌转速控制在400~500rpm。将90g丙烯酸甲酯、10g甲基丙烯酸丁酯、5g三甲基丙烯酸(三羟甲基丙基)酯、5g二乙烯苯、0.68g偶氮二异丁腈、22g 200[#]溶剂油的混合溶液与8g粒径约为0.1 μm 的四氧化三铁磁性粒子均匀混合后,加入到三口烧瓶中并升温至60℃,保持5小时,升温至88℃并保持12小时。用乙醇清洗出料晾干后,加入3倍于树脂重量的乙醇和5倍于树脂重量的10%的氢氧化钠溶液,在100℃下反应4小时后出料,去离子水清洗至中性,用盐酸溶液转型后清洗即得氢型磁性弱酸阳离子交换微球树脂。

所得到的磁性弱酸阳离子交换微球树脂,粒径主要分布于80~140 μm ,弱酸体积交换量达3.49 mol/L,比饱和磁强度为5.1emu/g,其基本结构式同实施例1。

实施例 5

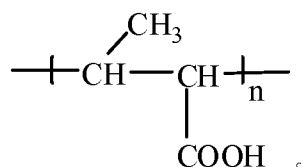
将 500g 含有重量比为 1.5% 的古尔胶、20% 的氯化钠水溶液加入到 2L 三口烧瓶中，搅拌转速控制在 250~300rpm。将 80g 丙烯酸乙酯、20g 丙烯酸、5g 三甲基丙烯酸（三羟甲基丙基）酯、10g 乙二醇二甲基丙烯酸酯、3.45g 过氧化苯甲酰、50g 二甲苯、65g 异丙醇的混合溶液与 80g 粒径约为 0.2 μm 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粒子均匀混合后，加入到三口烧瓶中并升温至 65℃，保持 6 小时，升温至 90℃ 并保持 5 小时后出料。用乙醇清洗出料晾干后，加入 1 倍于树脂重量的乙醇和 4 倍于树脂重量的 15% 的氢氧化钠溶液，在 70℃ 下反应 14 小时后出料，去离子水清洗至中性，用盐酸溶液转型后清洗即得氢型磁性弱酸阳离子交换微球树脂。

所得到的磁性弱酸阳离子交换微球树脂，粒径主要分布于 300~500 μm ，弱酸体积交换量达 3.13 mol/L，比饱和磁强度为 33.4emu/g，其基本结构式同实施例 1。

实施例 6

将 500g 含有重量比为 0.5% 的羟乙基纤维素、15% 的氯化钠水溶液加入到 2L 三口烧瓶中，搅拌转速控制在 300~400rpm。将 90g 甲基丙烯酸甲酯、30g 丙烯酸甲酯、30g 丙烯酸乙酯、5g 乙二醇二甲基丙烯酸酯、2.5g 三烯丙基氰脲酸酯、0.9g 偶氮二异丁腈、30g 正丁醇、30g 液蜡的混合溶液与 13g 粒径约为 0.6 μm 的不锈钢粉磁性粒子均匀混合后，加入到三口烧瓶中并升温至 60℃，保持 5 小时，升温至 90℃，保持 8 小时后出料。用乙醇清洗出料晾干后，加入 3 倍于树脂重量的乙醇和 1.5 倍于树脂重量的 30% 的氢氧化钠溶液，在 95℃ 下反应 6 小时后出料，去离子水清洗至中性，用盐酸溶液转型后清洗即得氢型磁性弱酸阳离子交换微球树脂。

所得到的磁性弱酸阳离子交换微球树脂，是由弱酸阳离子交换微球树脂骨架及包裹于其中的磁性颗粒所构成，粒径主要分布于 120~150 μm ，弱酸体积交换量达 1.8mol/L，比饱和磁强度为 15.1emu/g，剩磁为 30Oe，树脂骨架其基本结构式如下：



实施例 7

将 500g 含有重量比为 0.1%的甲基纤维素、15%的氯化钠水溶液加入到 2L 三口烧瓶中，搅拌转速控制在 250~300rpm。将 140g 丙烯酸甲酯、40g 甲基丙烯酸丁酯、10g 三甲基丙烯酸（三羟甲基丙基）酯、5g 三烯丙基氰脲酸酯、1g 偶氮二异丁腈、80g 二甲苯、60g 正庚烷的混合溶液与 11g 粒径约为 0.8 μm 的铁镍合金磁性粒子均匀混合后，加入到三口烧瓶中并升温至 70℃，保持 4 小时，升温至 92℃，保持 3 小时后出料。用乙醇清洗出料晾干后，加入 1.5 倍于树脂重量的乙醇和 3.5 倍于树脂重量的 20%的氢氧化钠溶液，在 75℃下反应 10 小时后出料，去离子水清洗至中性，用盐酸溶液转型后清洗即得氢型磁性弱酸阳离子交换微球树脂。

所得到的磁性弱酸阳离子交换微球树脂，粒径主要分布于 180~250 μm ，弱酸体积交换量达 2.06mol/L，比饱和磁强度为 7.5emu/g，剩磁为 79Oe，其基本结构式同实施例 1。

实施例 8

将 500g 含有重量比为 0.8%的明胶、0.1%十二烷基苯磺酸钠、15%碳酸氢钠水溶液加入到 2L 三口烧瓶中，搅拌转速控制在 450~500rpm。将 140g 丙烯酸甲酯、20g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、10g 三甲基丙烯酸（三羟甲基丙基）酯、20g 三烯丙基氰脲酸酯、2.0g 过氧化苯甲酰、200g 正辛烷、25g 正癸烷的混合溶液与 13g 粒径约为 0.1~5 μm 的四氧化三铁磁性粒子均匀混合后，加入到三口烧瓶中并升温至 75℃，保持 4 小时，升温至 92℃，保持 6 小时后出料。用乙醇清洗出料晾干后，加入 2 倍于树脂重量的乙醇和 1 倍于树脂重量的 25%的氢氧化钠溶液，在 85℃下反应 8 小时后出料，去离子水清洗至中性，用盐酸溶液转型后清洗即得氢型磁性弱酸阳离子交换微球树脂。

所得到的磁性弱酸阳离子交换微球树脂，粒径主要分布于 150~200 μm ，强碱交换量达 2.89 mol/L，比饱和磁强度为 24 emu/g，剩磁为 200Oe，其基本结构式同实施例 1。

实施例 9

将 500g 含有重量比为 2.4%的明胶、0.5%木质素磺酸钠、15%氯化钠水溶液加入到 2L 三口烧瓶中，搅拌转速控制在 250~300rpm。将 151g 丙烯酸甲酯、29g 二乙烯苯、20g 三烯丙基氰脲酸酯、2.55g 过氧化苯甲酰、60g 甲苯、5g 异辛烷的

混合溶液与 40g 粒径约为 0.5 μm 的铁镍合金粉均匀混合后，加入到三口烧瓶中并升温至 60℃，保持 5 小时，升温至 95℃，保持 1 小时后出料。用乙醇清洗出料晾干后，加入 2 倍于树脂重量的乙醇和 5 倍于树脂重量的 10% 的氢氧化钠溶液，在 80℃ 下反应 9 小时后出料，去离子水清洗至中性，用盐酸溶液转型后清洗即得氢型磁性弱酸阳离子交换微球树脂。

所得到的磁性弱酸阳离子交换微球树脂，粒径主要分布于 200~300 μm ，弱酸体积交换量达 4.94mol/L，比饱和磁强度为 19.1emu/g，剩磁为 90Oe 其基本结构式同实施例 1。

实施例 10

将 500g 含有重量比为 2.4% 的明胶、0.5% 木质素磺酸钠、15% 氯化钠水溶液加入到 2L 三口烧瓶中，搅拌转速控制在 250~300rpm。将 150g 丙烯酸甲酯、50g 丙烯酸、20g 二乙烯苯、5g 三烯丙基氰脲酸酯、2.55g 过氧化苯甲酰、150g 二甲苯、50g 异辛烷的混合溶液与 40g 粒径约为 0.5 μm 的铁镍合金粉均匀混合后，加入到三口烧瓶中并升温至 60℃，保持 5 小时，升温至 95℃，保持 1 小时后出料。用乙醇清洗出料晾干后，加入 2 倍于树脂重量的乙醇和 5 倍于树脂重量的 10% 的氢氧化钠溶液，在 80℃ 下反应 9 小时后出料，去离子水清洗至中性，用盐酸溶液转型后清洗即得氢型磁性弱酸阳离子交换微球树脂。

所得到的磁性弱酸阳离子交换微球树脂，粒径主要分布于 150~200 μm ，弱酸体积交换量达 3.28 mol/L，比饱和磁强度为 19.1emu/g，其基本结构式同实施例 1。

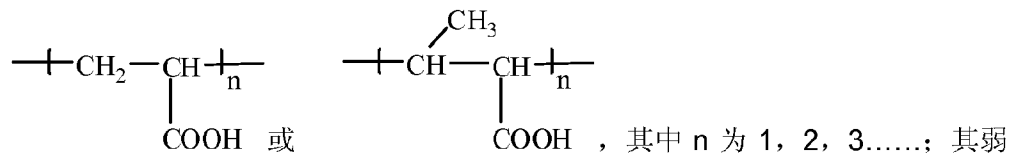
实施例 11

将实施例 6 中 10g 三甲基丙烯酸（三羟甲基丙基）酯、5g 三烯丙基氰脲酸酯替换为 30g 三甲基丙烯酸（三羟甲基丙基）酯，其余油相成分同实施例 6。将油相加入到 2L 三口烧瓶中，升温至 60℃ 搅拌 10 分钟后，加入 500g 含有重量比为 0.3% 的活性磷酸钙、2% 氯化钠水溶液，升温至 68℃，保持 4 小时后升温至 95℃，保持 8 小时后出料。用乙醇清洗出料晾干后，加入 5 倍于树脂重量的乙醇和 5 倍于树脂重量的 20% 的氢氧化钠溶液，在 65℃ 下反应 11 小时后出料，去离子水清洗至中性，用盐酸溶液转型后清洗即得氢型磁性弱酸阳离子交换微球树脂。

所得到的磁性弱酸阳离子交换微球树脂，粒径主要分布于 180~250 μm ，弱酸体积交换量达 2.23 mol/L，比饱和磁强度为 10.31emu/g，其基本结构式同实施例 1。

权 利 要 求 书

1. 一种磁性丙烯酸系弱酸阳离子交换微球树脂, 其特征在于其由弱酸阳离子交换微球树脂骨架及包裹于其中的磁性颗粒所构成, 树脂骨架与磁性颗粒的重量比为 1:0.05~1, 树脂骨架基本结构式如下:



酸体积交换容量为: 1.0~5.0 mol/L, 平均粒径为 20~500 μm 。

2. 根据权利要求 1 所述的磁性丙烯酸系弱酸阳离子交换微球树脂, 其特征在于其比饱和磁化强度为 5.1~33.4 emu/g;

3. 根据权利要求 2 所述的磁性丙烯酸系弱酸阳离子交换微球树脂, 其特征在于其剩磁为 2~200 Oe;

4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的磁性丙烯酸系弱酸阳离子交换微球树脂的合成方法, 其步骤如下:

(a) 水相中加入占水相质量比为 0.2%~3%的分散剂、占水相质量比为 8~23%的食盐;

(b) 油相由反应物和致孔剂构成, 反应物与致孔剂的重量比为 1:0.1~1:1.5, 其中反应物包括单体与交联剂, 单体与交联剂的重量比为 1:0.02~1:0.2;

(c) 向油相中加入重量百分比为 0.4%~3%的过氧化苯甲酰或偶氮二异丁腈, 搅拌使引发剂充分溶解;

(d) 向油相中加入占油相重量比为 0.5%~5%的磁性颗粒分散剂, 并向油相中加入粒径为 0.01~10 μm 的磁性颗粒, 磁性颗粒与反应物的重量比为 1:20~1:1。

(e) 将含有引发剂和磁性颗粒的油相加入到搅拌的水相中, 加入过程中搅拌速度为 100~500rpm, 温度控制在 50~80 $^{\circ}\text{C}$, 反应 2~8 小时后于 85~95 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 1~15 小时, 冷却后处理可得黑色或红棕色微球树脂, 抽提或清洗后干燥;

(f) 将步骤(d)所得微球树脂与乙醇、氢氧化钠水溶液混合。微球树脂与乙醇质量比为 1:1~1:5; 微球树脂与氢氧化钠水溶液之比为 1:2~1:5; 氢氧化钠水溶液浓度为 10~30%;

(g) 将步骤(e)体系搅拌并加热至 60~100 $^{\circ}\text{C}$, 保温 4~16 小时出料;

(h) 出料后, 用去离子水清洗至中性。可用盐酸溶液转化为氢型磁性弱酸阳离子

交换微球树脂，亦可用氢氧化钠溶液转化成钠型磁性弱酸阳离子交换微球树脂。

5. 根据权利要求 4 中所述的合成方法，其特征在于步骤(a)中所使用的分散剂选用明胶、聚乙烯醇、活性磷酸钙、古尔胶、羟乙基纤维素、甲基纤维素、十二烷基苯磺酸钠、木质素磺酸钠中的一种或其几种混合物；

6. 根据权利要求 4 或 5 中所述的合成方法，其特征在于步骤(b)中所采用的单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯中的一种或几种混合物；

7. 根据权利要求或 5 中所述的合成方法，其特征在于合成步骤(b)中的交联剂选自乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二乙基二烯丙基酯、三甲基丙烯酸（三羟甲基丙基）酯、三烯丙基氰脲酸酯、二乙烯苯中的一种或几种混合物；

8. 根据权利要求或 5 中所述的合成方法，其特征在于合成步骤(b)中所使用的致孔剂主要成分是甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、200[#]溶剂油、异丙醇、正丁醇、环己醇、液蜡、正庚烷、正辛烷、异辛烷、正癸烷中的一种或几种混合物；

9. 根据权利要求或 5 中所述的合成方法，其特征在于其合成步骤(d)中所提到的磁性颗粒分散剂是指硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、超分散剂、表面活性剂中的一种或几种。

10. 根据权利要求或 5 中所述的合成方法，其特征在于其合成步骤(d)和(e)中所提及的磁性颗粒为 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、不锈钢粉或铁镍合金颗粒，其大小为 0.01~10 μm 。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/078338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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)

IPC: C08F 220/-, C08F 2/-, C08K 3/-, B01J 39/-, B01J 41/-

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)

CNKI; CNPAT; DWPI; SIPOABS: resin, magnetic, +acrylic, +acrylate, ion exchange, cation exchange, microsphere, bead?, exchange capacity

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 101948554 A (NANJING UNIVERSITY), 19 January 2011 (19.01.2011), claims 1-10	1-10
X	CN 101440166 A (SINOPEC CORP.), 27 May 2009 (27.05.2009), claims, and embodiments 9-10	1-3
X	CN 101781437 A (NANJING UNIVERSITY), 21 July 2010 (21.07.2010), claims 4-6 and 8	1-10
A	WO 2005/090458 A1 (COMMONWEALTH SCI & IND RES ORG et al.), 29 September 2005 (29.09.2005), the whole document	1-10
A	WO 96/07675 A1 (COMMONWEALTH SCI & IND RES ORG et al.), 14 March 1996 (14.03.1996), the whole document	1-10
A	US 2642514 A (AMERICAN CYANAMID CO.), 16 June 1953 (16.06.1953), the whole document	1-10

☐ 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 02 November 2011 (02.11.2011)	Date of mailing of the international search report 10 November 2011 (10.11.2011)
Name and mailing address of the ISA 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 LI, Chen Telephone No. (86-10) 62084450

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2011/078338

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101948554 A	19-01-2011	None	
CN 101440166 A	27-05-2009	None	
CN 101781437 A	21-07-2010	WO 2011085583 A1	21-07-2011
WO 2005/090458 A1	29-09-2005	US 2008099715 A1	01-05-2008
		KR 20070037708 A	06-04-2007
		JP 2007530717 T	01-11-2007
		CN 1997697 A	11-07-2011
		TW 200600194 A	01-01-2006
		EP 1730224 A1	13-12-2006
		AU 2005222734 A1	29-09-2005
		MX 2006010789 A1	01-06-2007
WO 96/07675 A1	14-03-1996	DE 69528708 D1	05-12-2002
		AU 3465695 A	27-03-1996
		NO 971072 A	07-05-1997
		EP 0779899 A1	25-06-1997
		KR 422224 B	15-07-2004
		CA 2199488 C	08-11-2005
		ZA 9507510 A	26-06-1996
		MX 201320 B	11-04-2001
		EP 0779899 B1	30-10-2002
		MX 9702438 A	01-05-1998
		NZ 292471 A	29-04-1999
		CN 1083457 C	24-04-2002
		JP 3636365 B2	06-04-2005
		ES 2187572 T3	16-06-2003
		US 5900146 A	04-05-1999
		CN 1159198 A	10-09-1997
		AU 704376 B2	22-04-1999
		AU 4106699 A	30-09-1999
		JP 10505118 T	19-05-1998
		JP 2004300448 A	28-10-2004
		BR 9509161 A	07-07-1998
		KR 97706313 A	03-11-1997
		RU 2169155 C2	20-06-2001
		NO 315562 B1	22-09-2003
		AU 744706 B2	28-02-2002
		US 6171489 B1	09-01-2001
US 2642514 A	16-06-1953	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/078338

CONTINUATION OF SECOND SHEET

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 39/20 (2006.01) i

C08F 220/14 (2006.01) i

C08F 220/06 (2006.01) i

C08F 2/44 (2006.01) i

C08F 2/18 (2006.01) i

C08K 3/22 (2006.01) i

C08K 3/08 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2011/078338

A. 主题的分类

参见附加页

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)

IPC: C08F 220/-, C08F 2/-, C08K 3/-, B01J 39/-, B01J 41/-

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))

CNKI; CNPAT; DWPI; SIPOABS: 磁, 离子交换, 树脂, 微球, magnetic, +acrylic, +acrylate, ion exchange, cation exchange, microsphere, bead?, exchange capacity

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	CN101948554A (南京大学) 19.1 月 2011 (19.01.2011) 权利要求 1-10	1-10
X	CN101440166A (中国石油化工股份有限公司) 27.5 月 2009 (27.05.2009) 权利要求书, 实施例 9-10	1-3
X	CN101781437A (南京大学) 21.7 月 2010 (21.07.2010) 权利要求 4-6、8	1-10
A	WO2005/090458A1 (COMMONWEALTH SCI & IND RES ORG 等) 29.9 月 2005 (29.09.2005) 全文	1-10
A	WO96/07675A1 (COMMONWEALTH SCI & IND RES ORG 等) 14.3 月 1996 (14.03.1996) 全文	1-10
A	US2642514A (AMERICAN CYANAMID CO) 16.6 月 1953 (16.06.1953) 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

02.11 月 2011 (02.11.2011)

国际检索报告邮寄日期

10.11 月 2011 (10.11.2011)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

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: (86-10) **62084450**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/078338

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101948554A	19-01-2011	无	
CN101440166A	27-05-2009	无	
CN101781437A	21-07-2010	WO2011085583A1	21-07-2011
WO2005/090458A1	29-09-2005	US2008099715A1	01-05-2008
		KR20070037708A	06-04-2007
		JP2007530717T	01-11-2007
		CN1997697A	11-07-2011
		TW200600194A	01-01-2006
		EP1730224A1	13-12-2006
		AU2005222734A1	29-09-2005
		MX2006010789A1	01-06-2007
WO96/07675A1	14-03-1996	DE69528708D1	05-12-2002
		AU3465695A	27-03-1996
		NO971072A	07-05-1997
		EP0779899A1	25-06-1997
		KR422224B	15-07-2004
		CA2199488C	08-11-2005
		ZA9507510A	26-06-1996
		MX201320B	11-04-2001
		EP0779899B1	30-10-2002
		MX9702438A	01-05-1998
		NZ292471A	29-04-1999
		CN1083457C	24-04-2002
		JP3636365B2	06-04-2005
		ES2187572T3	16-06-2003
		US5900146A	04-05-1999
		CN1159198A	10-09-1997
		AU704376B2	22-04-1999
		AU4106699A	30-09-1999
		JP10505118T	19-05-1998
		JP2004300448A	28-10-2004
		BR9509161A	07-07-1998
		KR97706313A	03-11-1997
		RU2169155C2	20-06-2001
		NO315562B1	22-09-2003
		AU744706B2	28-02-2002
		US6171489B1	09-01-2001
US2642514A	16-06-1953	无	

续第 2 页

A. 主题的分类

B01J 39/20 (2006.01) i

C08F 220/14 (2006.01) i

C08F 220/06 (2006.01) i

C08F 2/44 (2006.01) i

C08F 2/18 (2006.01) i

C08K 3/22 (2006.01) i

C08K 3/08 (2006.01) i