

(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 28 日 (28.01.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/011900 A1

(51) 国际专利分类号:

C08F 220/14 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
C08F 212/36 (2006.01) *C02F 1/28* (2006.01)
C08F 8/30 (2006.01) *C02F 1/62* (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/083882

(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:

201410360870.X 2014 年 7 月 25 日 (25.07.2014) 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)。程澄 (CHENG, Cheng); 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)。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, 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。

[见续页]

(54) Title: CHELATING RESIN ADSORBING MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种螯合树脂吸附材料及其制备方法

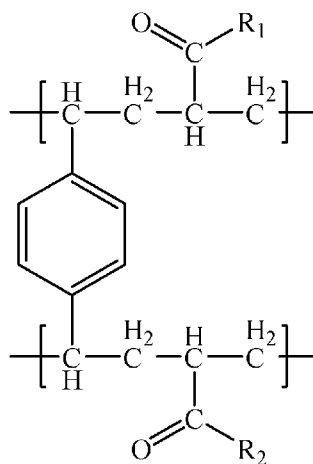


图 1 / FIG. 1

(57) Abstract: The present invention relates to the field of environmental functional material synthesis and application. Disclosed are a chelating resin adsorbing material and a preparation method therefor. In the present invention, the chelating resin adsorbing material is prepared through suspension copolymerization and nucleophilic substitution reactions by using an organic monomer as a raw material. The chelating resin adsorbing material consists of a skeleton that is formed by copolymerizing methyl acrylate and divinylbenzene and hydroxamic acid that is formed by surface modification. The synthesis method is simple. The equilibrium adsorption time for chelating heavy metal ions such as cadmium, nickel and lead in water by functional groups obtained by surface modification of the prepared resin adsorbing material and groups formed by modification of the resin skeleton is only about 20 minutes, and the saturation adsorption capacity on the heavy metal ions such as cadmium, nickel and lead is greater than or equal to 2 mmol/g.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2016/011900 A1



(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))。

本发明公开了一种螯合树脂吸附材料及其制备方法, 属于环境功能材料合成与应用领域。本发明采用有机单体为原料, 通过悬浮共聚和亲核取代反应, 制得螯合树脂吸附材料; 螯合树脂吸附材料以丙烯酸甲酯和二乙烯苯共聚形成的骨架与表面修饰形成的异羟肟酸构成。该合成方法简单, 所制备的树脂吸附材料表面修饰的功能基团与树脂骨架的修饰形成的基团螯合水中镉、镍、铅等重金属离子的平衡吸附时间仅为 20 分钟左右, 并且具有对镉、镍、铅等重金属离子的饱和吸附容量大于等于 2mmol/g。

一种螯合树脂吸附材料及其制备方法

技术领域：

本发明公开了一种吸附材料及其制备方法，更具体的说是一种螯合树脂吸附材料及其制备方法，基于异羟肟酸基修饰的丙烯酸甲酯与二乙烯苯共聚的螯合树脂及其制备方法。

背景技术：

近年来，随着国家水质标准逐步提高，对于废水重金属离子浓度的限定愈来愈严格，高效去除水中重金属离子成为水污染控制领域的研究热点。现有传统的混凝法和化学沉淀法虽然工艺成熟，操作简单，但是在处理过程中产生的大量重金属泥渣难以处置，容易带来二次污染。而电解法、膜分离法受到处理成本等因素制约不易被大规模推广运用；虽然阳离子交换树脂对于重金属离子具有很高的吸附速率和容量，但是其对钙镁离子和天然有机物的抗干扰能力还有待提高。螯合树脂通过所含功能基团对重金属离子具有很强的螯合作用，在吸附过程中几乎不受钙镁离子和天然有机物的影响，成为重金属废水治理中首选的吸附材料。

然而现有螯合树脂主要为聚苯乙烯系列和聚丙烯酸酯基系列，其合成方法主要为合成聚苯乙烯-二乙烯苯聚合物或者聚丙烯酸酯聚合物，然后在聚合物上修饰羧基、氨基等官能团，利用修饰的上述基团螯合去除水中重金属离子，但在吸附过程中，聚合物骨架中的聚苯乙烯-二乙烯苯、聚丙烯酸酯并未参加螯合作用，这导致该类螯合树脂的吸附性能完全受控于表面修饰的功能基团数量。但是现有螯合树脂表面化学修饰的功能基团数量有限，因此树脂对重金属离子的吸附容量很难有大的提高。

因此，如何在螯合树脂修饰功能基团的同时使得螯合树脂聚苯乙烯-二乙烯苯骨架、聚丙烯酸酯骨架本身参与螯合作用水中重金属离子，是提高螯合树脂吸附容量的一个有效的途径，对于螯合树脂在重金属废水治理中的应用有重要的推动作用，具有极大的理论指导意义和实际应用价值。

发明内容：

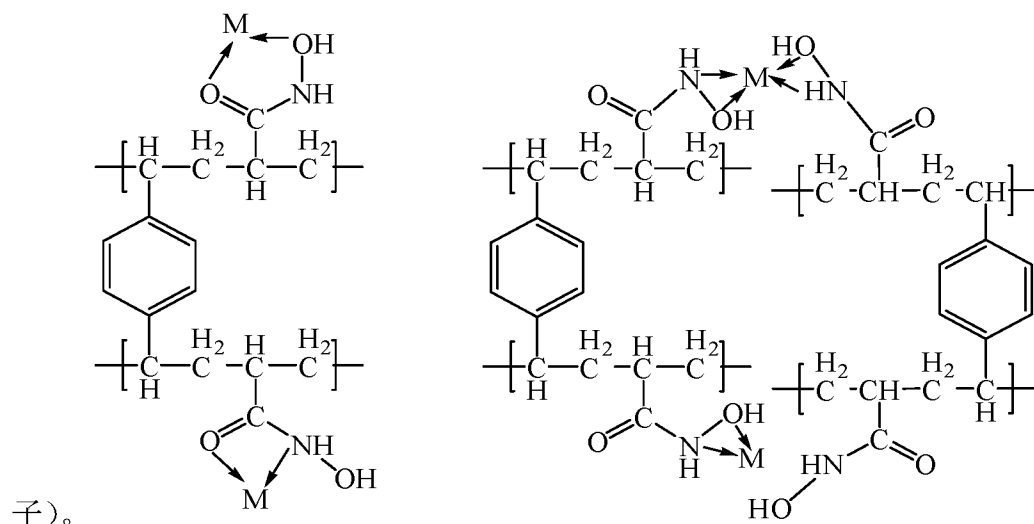
1、发明要解决的技术问题

针对现有螯合树脂对重金属离子的吸附容量因完全受控于表面修饰基团数量而无法提升的技术难题，本发明提供了一种螯合树脂吸附材料及其制备方法：通过悬浮聚合法制得丙烯酸甲酯与二乙烯苯的共聚物，然后通过羟胺对共聚体骨架本身直接进行化学修饰，制得含有异羟肟酸结构的螯合树脂。新制备的螯合树脂不仅可通过修饰的羟胺基团螯合去除水中重金属离子，且树脂骨架上固有的羰基也可以参与螯合作用，即使在重金属离子浓度很低的情况

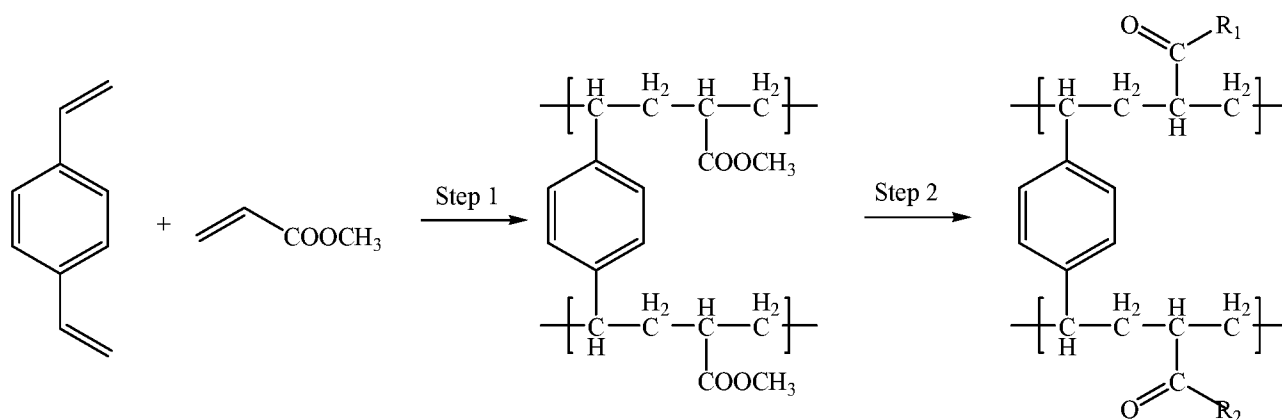
下,依然具有很好的吸附去除效果,且吸附容量大。

2、技术方案

本发明所述的螯合树脂吸附材料是通过丙烯酸甲酯与二乙烯苯共聚之后,进行化学修饰制备而得,即其以丙烯酸甲酯和二乙烯苯共聚形成的骨架与表面修饰形成的异羟肟酸构成。树脂上骨架上固有羰基与修饰上的羟胺基团共同参与螯合重金属作用(其中M代表重金属离子)。



一种螯合树脂吸附材料,其合成流程和基本结构式如下(其中 $R_1 = NH-OH$ 、 $R_2 = OCH_3$ 或者 $NH-OH$):



一种螯合树脂吸附材料制备方法,其步骤为:

(1) 配制反应乳液

将聚合反应单体、交联剂、分散剂、致孔剂和蒸馏水混合配制反应乳液,其中聚合反应单体、交联剂、分散剂、致孔剂和蒸馏水的配比为 90mL:8~12mL: 6g: 30~40mL: 400mL ;

步骤(1)中所使用的单体为丙烯酸甲酯;所使用的交联剂为二乙烯苯;所使用的分散剂

为明胶、聚乙烯醇、或聚乙烯蜡中的一种；所使用的致孔剂为正庚烷、乙酸乙酯、甲苯中的一种或其两种的混合物。

(2) 共聚反应

在乳液中加入引发剂，引发剂与乳液的比例为 1~2g:500mL 或 1~2mL:500mL，在 90~95℃ 下反应 8~12 小时，得到共聚球 WJNCC，乙醇清洗后 40~50℃ 真空干燥。

步骤 (2) 中所使用的引发剂选自过氧化苯甲酰、过氧化二叔丁基或偶氮二乙丁腈中的一种。

(3) 共聚球表面修饰

(a) 将碱与羟胺、乳化剂、蒸馏水配制成反应液，其配比为 2~3g: 2~3g: 1mL: 100mL；

(b) 将共聚球与上述反应液混合后，共聚球与羟胺的质量比例为 1:1~1.5，在 45~60℃ 反应 12~16 小时，得到最终产物螯合树脂吸附材料 MA-DVB，蒸馏水清洗后 40~50℃ 真空干燥。

步骤 (3-a) 中所使用的碱为氢氧化钠或者氢氧化钾；所使用的羟胺选为盐酸羟胺或者硫酸羟胺；所使用的乳化剂为聚氧乙烯脱水山梨醇油酸酯、油酸聚氧乙烯酯、双甘油聚丙二醇醚中的一种。

3、有益效果

本发明提供了一种螯合树脂吸附材料的制备方法：丙烯酸甲酯和二乙烯苯共聚物经过化学修饰后，树脂骨架上形成异羟肟酸结构。该树脂能够用于重金属废水吸附处理领域，对高浓度和低浓度的重金属废水均有较好的处理效果。同时本发明采用的主要原料为大宗化工产品，廉价易得，合成工艺步骤简单。

附图说明

由于制备单体和交联剂只有一种，化学修饰形成的基团只有异羟肟酸一种，所以制备得到的螯合树脂吸附材料的结构只有一种。共同特征是由于化学修饰的难以完全进行，导致螯合树脂吸附材料化学结构中必然存在甲氧基。

图 1 为本发明实例 1-6 制备得到的螯合树脂吸附材料的结构图含有异羟肟酸的结构。

图 2 为本发明实例 4 制备得到的共聚球以及螯合树脂吸附材料红外谱图，其中 δ 1736.2 cm^{-1} 为共聚球的酯基特征峰，1737.8 cm^{-1} 为螯合树脂的酯基特征峰，1572.8 cm^{-1} 和 3432.5 cm^{-1} 为螯合树脂功能基团特征峰，依据参考文献（邢其毅，裴伟伟等，基础有机化学，高等教育出版社，2005 年第三版，p184）；其中 WJNCC 为共聚反应得到的共聚球，MA-DVB 为共聚球化学修饰后的螯合树脂。

图 3(a) 为实施例 4 制备得到的螯合树脂吸附材料的固体核磁共振碳谱；图 3(b) 固体核

磁共振 ^{13}C NMR 图谱特征峰对应的结构图，图 3(a)中其特征峰 $\delta 185.79$ 、 $\delta 175.92$ 、 $\delta 144.74$ 、 $\delta 128.48$ 、 $\delta 51.78$ 、 $\delta 40.88$ 所对应的结构列在图 3(b)中。依据参考文献（邢其毅，裴伟伟等，基础有机化学，高等教育出版社，2005 年第三版，p216）。

图 4 为实施例 4 制得的螯合树脂扫描 500 倍电镜图。

图 5 为实施例 4 制得的螯合树脂孔径分布图，横坐标为孔径(nm)，纵坐标为孔容(cm^3/g)对孔径的微分($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$)。图 5 表明实施例 4 制备的树脂孔径主要分布在 4~6nm，主要为中孔(mesopore)。

具体实施方式

实施例 1

将 90mL 丙烯酸甲酯、9mL 二乙烯苯、明胶 6g、35mL 正庚烷、400mL 蒸馏水配成乳液。将制备的 500mL 乳液倒入 1000mL 三颈烧瓶中，加入过氧化苯甲酰 1g，95℃水浴加热，并以 60r/min 的转速搅拌反应 8 小时，将反应所得共聚球进行固液分离，用乙醇洗涤，50℃真空干燥。取 10g 氢氧化钾、15g 硫酸羟胺、5mL 油酸聚氧乙烯酯、500mL 蒸馏水配成溶液，倒入 1000mL 三颈烧瓶中，加入 10g 共聚球后混合，45℃下以 60r/min 的搅拌速率反应 16 小时，产物过滤后用蒸馏水洗涤，50℃下真空干燥，得到螯合树脂吸附材料成品。

本实施例制备得到的螯合树脂吸附材料其理化特性如下：

树脂结构如图 1 所示。

粒径	比表面积	对 Cd^{2+} 饱和 吸附量(mg/g)	对 Ni^{2+} 饱和吸 附量(mg/g)	对 Pb^{2+} 饱和 吸附量(mg/g)
0.2-0.4mm	21.67 m^2/g	230	113	426

。

实施例 2

将 90mL 丙烯酸甲酯、11mL 二乙烯苯、聚乙烯醇 6g、40mL 乙酸乙酯、400mL 蒸馏水配成乳液。将 500mL 乳液倒入 1000mL 三颈烧瓶中，加入过氧化二叔丁基 2mL，94℃水浴加热，并以 60r/min 的转速搅拌反应 9 小时，将反应所得共聚球进行固液分离，用乙醇洗涤，45℃真空干燥。取 15g 氢氧化钠、10g 盐酸羟胺、5mL 聚氧乙烯脱水山梨醇油酸酯、500mL 蒸馏水配成溶液，倒入 1000mL 三颈烧瓶中，加入 10g 共聚球后混合，48℃下以 60r/min 的搅拌速率反应 15 小时，产物过滤后用蒸馏水洗涤，45℃下真空干燥，得到螯合树脂吸附材料成品。本实施例制备得到的螯合树脂吸附材料其理化特性如下：

树脂结构如图 1 所示。

粒径	比表面积	对 Cd^{2+} 饱和 吸附量(mg/g)	对 Ni^{2+} 饱和吸 附量(mg/g)	对 Pb^{2+} 饱和 吸附量(mg/g)
----	------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

0.3-0.4mm	19.42m ² /g	241	119	447
-----------	------------------------	-----	-----	-----

。

实施例 3

将 90mL 丙烯酸甲酯、8mL 二乙烯苯、聚乙烯蜡 6g、30mL 甲苯、400mL 蒸馏水配成乳液。将 500mL 乳液倒入 1000mL 三颈烧瓶中，加入偶氮二乙丁腈 2g，93℃水浴加热，并以 60r/min 的转速搅拌反应 10 小时，将反应所得共聚球进行固液分离，用乙醇洗涤，40℃真空干燥。取 12g 氢氧化钠、12g 硫酸羟胺、5mL 双甘油聚丙二醇醚、500mL 蒸馏水配成溶液，倒入 1000mL 三颈烧瓶中，加入 10g 共聚球后混合，52℃下以 60r/min 的搅拌速率反应 14 小时，产物过滤后用蒸馏水洗涤，40℃下真空干燥，得到螯合树脂吸附材料成品。本实施例制备得到的螯合树脂吸附材料其理化特性如下：

树脂结构如图 1 所示。

粒径	比表面积	对 Cd ²⁺ 饱和吸附量(mg/g)	对 Ni ²⁺ 饱和吸附量(mg/g)	对 Pb ²⁺ 饱和吸附量(mg/g)
0.3-0.5mm	18.34 m ² /g	226	120	433

。

实施例 4

将 90mL 丙烯酸甲酯、12mL 二乙烯苯、明胶 6g、20mL 乙酸乙酯、20mL 正庚烷、400mL 蒸馏水配成乳液。将 500mL 乳液倒入 1000mL 三颈烧瓶中，加入过氧化苯甲酰 1.5g，92℃水浴加热，并以 60r/min 的转速搅拌反应 11 小时，将反应所得共聚球进行固液分离，用乙醇洗涤，40℃真空干燥。取 14g 氢氧化钾、11g 盐酸羟胺、5mL 油酸聚氧乙烯酯、500mL 蒸馏水配成溶液，倒入 1000mL 三颈烧瓶中，加入 10g 共聚球后混合，56℃下以 60r/min 的搅拌速率反应 13 小时，产物过滤后用蒸馏水洗涤，45℃下真空干燥，得到螯合树脂吸附材料成品。

如图 1 所示为本实施例制备得到的螯合树脂吸附材料的结构图，如图 2 所示为本实施例制备得到的螯合树脂吸附材料的 FT-IR 图谱，共聚后，在 δ 1736.2 处出现酯基特征峰；经过化学修饰后，在 δ 1572.8 出现 N-H 弯曲振动吸收峰，在 δ 3432.5 出现 N-H 伸缩振动吸收峰，也是 O-H 伸缩振动吸收峰，证明异羟肟酸结构的存在，如图 3a 为本实施例制备得到的螯合树脂吸附材料的 ¹³C NMR 图谱，其特征峰 δ 185.79、 δ 175.92、 δ 144.74、 δ 128.48、 δ 51.78、 δ 40.88 所对应的结构列在图 3b 中。综合图 2 红外光谱分析和图 3 核磁共振分析，可以证实螯合树脂吸附材料如图 1 的结构。图 4 为本实施例制得的螯合树脂扫描电镜图。图 5 为本实施例制得的螯合树脂孔径分布图。本实施例制备得到的螯合树脂吸附材料其理化特性如下：

粒径	比表面积	对 Cd ²⁺ 饱和吸附量(mg/g)	对 Ni ²⁺ 饱和吸附量(mg/g)	对 Pb ²⁺ 饱和吸附量(mg/g)
----	------	--------------------------------	--------------------------------	--------------------------------

0.2-0.3mm	20.95m ² /g	264	145	470
-----------	------------------------	-----	-----	-----

。该实施例为最佳实施例：致孔剂乙酸乙酯沸点较低(77℃)，而正庚烷沸点较高(98.5℃)，混合致孔剂的使用使得致孔剂的致孔效果在制备过程就得以体现，随着温度的升高，乙酸乙酯会先行蒸发，留下的空隙使得正庚烷更加容易渗透进树脂骨架，得到更加优良的孔道结构。

实施例 5

将 90mL 丙烯酸甲酯、10mL 二乙烯苯、聚乙烯醇 6g、20mL 甲苯、20mL 乙酸乙酯、400mL 蒸馏水配成乳液。将 500mL 乳液倒入 1000mL 三颈烧瓶中，加入过氧化二叔丁基 1.5mL，90℃ 水浴加热，并以 60r/min 的转速搅拌反应 12 小时，将反应所得共聚球进行固液分离，用乙醇洗涤，50℃ 真空干燥。取 12g 氢氧化钠、13g 盐酸羟胺、5mL 聚氧乙烯脱水山梨醇油酸酯、500mL 蒸馏水配成溶液倒入 1000mL 三颈烧瓶中，加入 10g 共聚球后混合，60℃ 下以 60r/min 的搅拌速率反应 12 小时，产物过滤后用蒸馏水洗涤，50℃ 下真空干燥，得到螯合树脂吸附材料成品。

树脂结构如图 1 所示。

粒径	比表面积	对 Cd ²⁺ 饱和 吸附量(mg/g)	对 Ni ²⁺ 饱和吸 附量(mg/g)	对 Pb ²⁺ 饱和 吸附量(mg/g)
0.2-0.5mm	22.58 m ² /g	239	118	440

。

实施例 6

具体步骤和物质的量同实施例 5，不同在于加入过氧化二叔丁基 1.0mL。制备得到螯合树脂吸附材料成品。

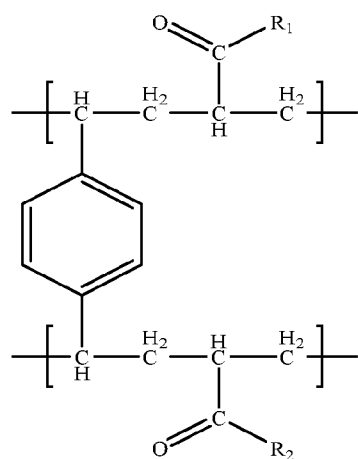
树脂结构如图 1 所示。

粒径	比表面积	对 Cd ²⁺ 饱和 吸附量(mg/g)	对 Ni ²⁺ 饱和吸 附量(mg/g)	对 Pb ²⁺ 饱和 吸附量(mg/g)
0.4-0.5mm	21.54 m ² /g	229	128	450

。

权 利 要 求 书

1. 一种螯合树脂吸附材料，其特征在于，其以丙烯酸甲酯和二乙烯苯共聚形成的骨架与表面修饰形成的异羟肟酸构成，其基本结构式如下：



；其中 $R_1 = \text{NH}-\text{OH}$ 、 $R_2 = \text{OCH}_3$ 或者 $\text{NH}-\text{OH}$ 。

2. 一种螯合树脂吸附材料的制备方法，其步骤为：

(1) 配制反应乳液

将聚合反应单体、交联剂、分散剂、致孔剂和蒸馏水混合配制反应乳液，其中聚合反应单体、交联剂、分散剂、致孔剂和蒸馏水的配比为 90mL:8~12mL: 6g: 30~40mL: 400mL；

(2) 共聚反应

在步骤 1 制得的乳液中加入引发剂，引发剂与乳液的比例为 1~2 g:500mL 或 1~2mL:500mL，在 90~95℃下反应 8~12 小时，得到共聚球 WJNCC，乙醇清洗后 40~50℃真空干燥；

(3) 共聚球的化学修饰

a. 将碱与羟胺、乳化剂、蒸馏水配制成反应液，其配比为：2~3g: 2~3g: 1mL: 100mL；

b. 将步骤 (2) 制得的共聚球与上述步骤 3-a 中制备的反应液混合后，其中共聚球与羟胺的质量比例为 1:1~1.5，在 45~60℃反应 12~16 小时，得到螯合树脂吸附材料 MA-DVB，蒸馏水清洗后 40~50℃真空干燥。

3. 根据权利要求 2 所述的螯合树脂吸附材料的制备方法，其特征在于，所述步骤 (1) 的聚合反应单体为丙烯酸甲酯；交联剂为二乙烯苯；分散剂为明胶、聚乙烯醇或聚乙烯蜡中的一种；致孔剂为正庚烷、乙酸乙酯、甲苯中的一种或其两种以上混合物。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的螯合树脂吸附材料的制备方法，其特征在于，所述步骤 (2) 的引发剂为过氧化苯甲酰、过氧化二叔丁基或偶氮二异丁腈中的一种。

5. 根据权利要求 2 或 3 所述的一种螯合树脂吸附材料的制备方法，其特征在于，所述步骤 (3) 的碱选为氢氧化钾或氢氧化钠；羟胺选为盐酸羟胺或者硫酸羟胺；乳化剂为聚氧乙烯脱水山梨醇油酸酯、油酸聚氧乙烯酯或双甘油聚丙二醇醚中的一种。

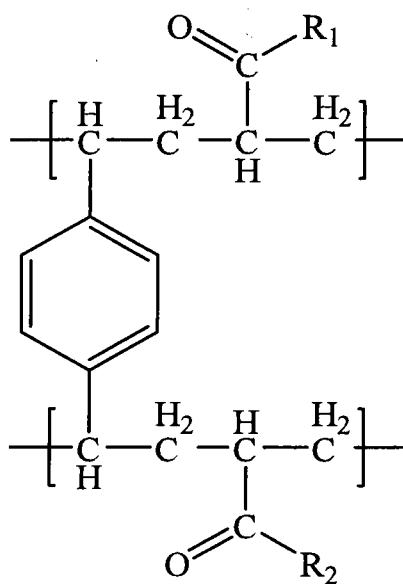


图 1

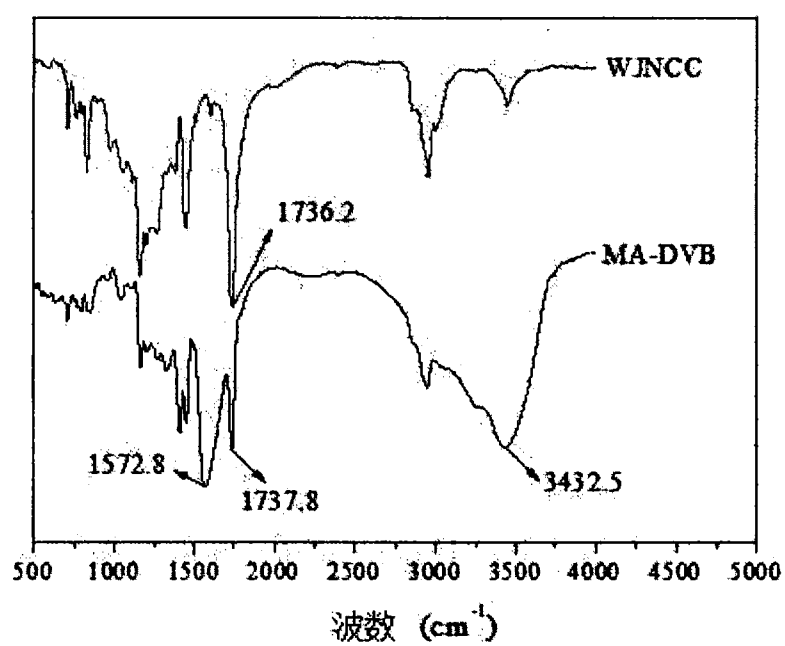


图 2

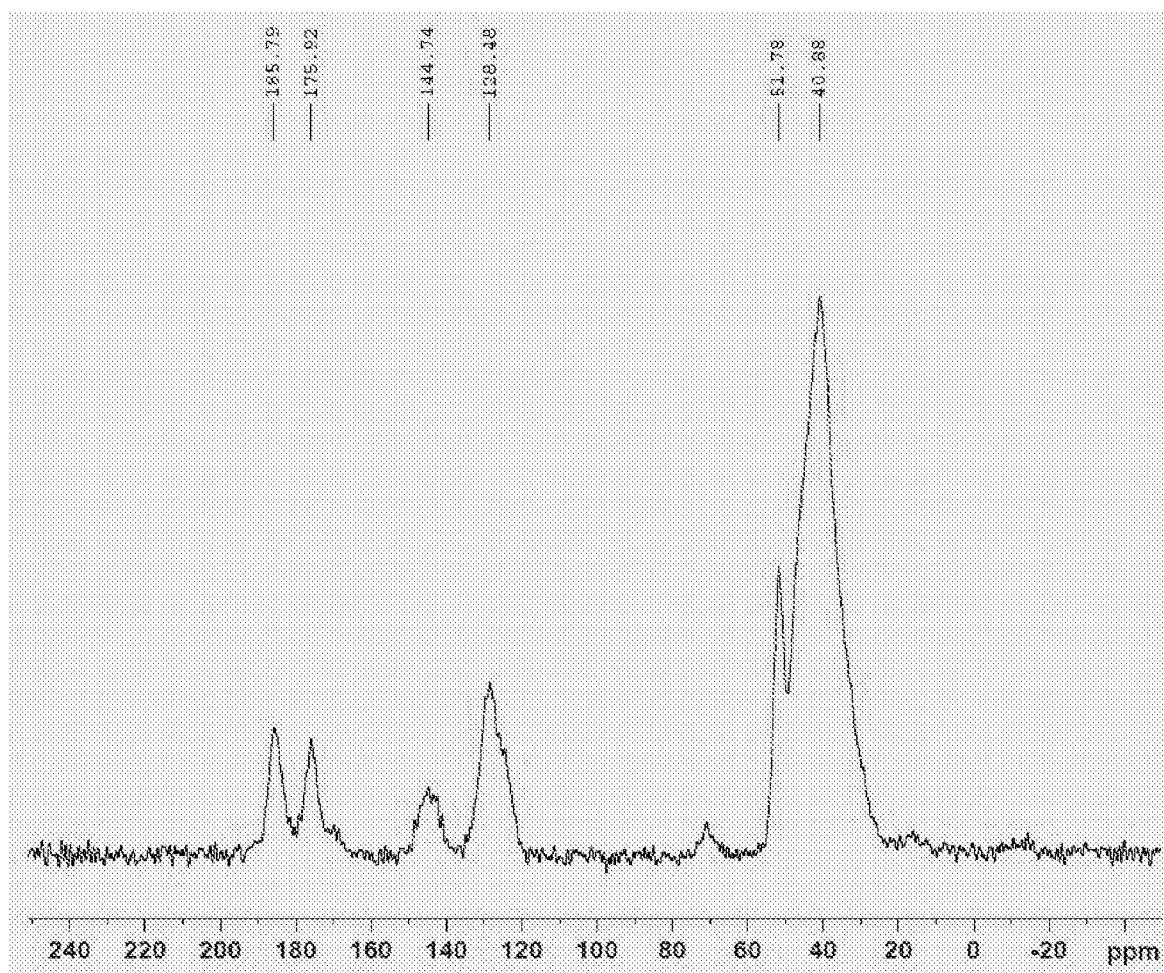


图 3(a)

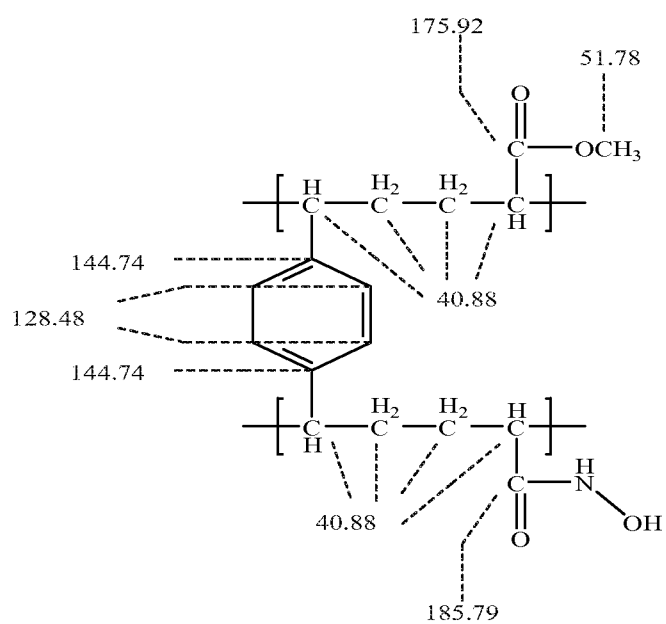


图 3(b)

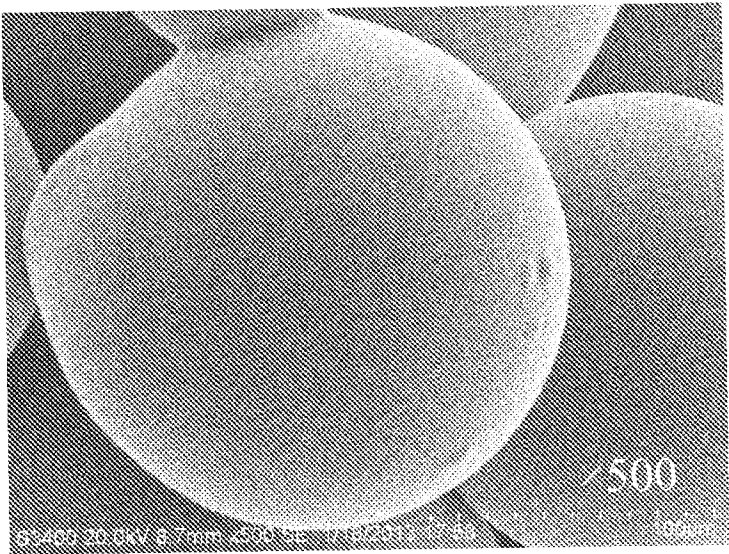


图 4

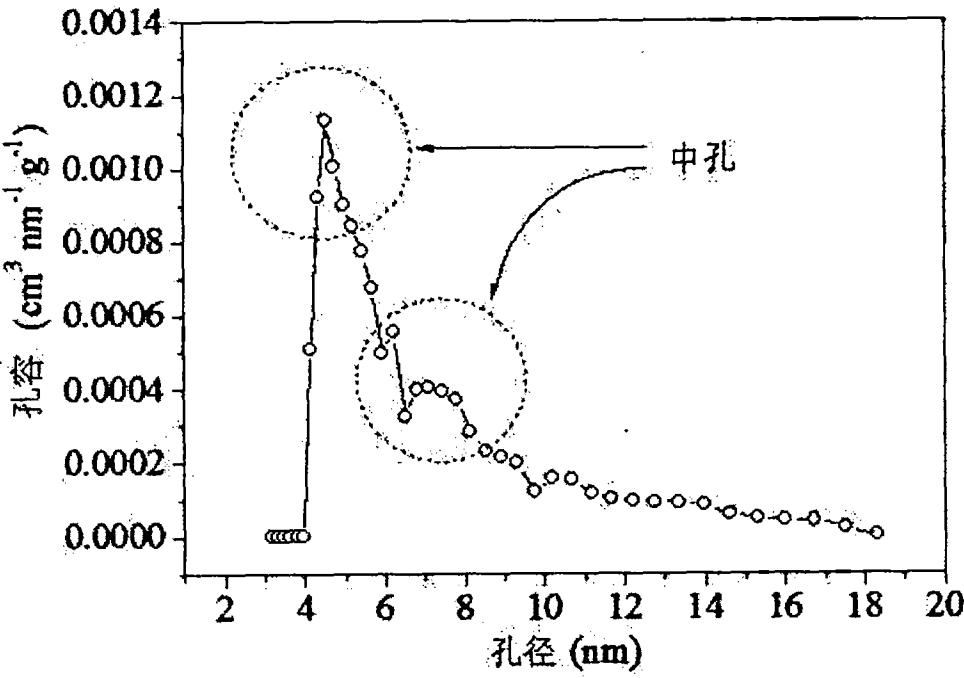


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/083882**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08F 220/14 (2006.01) i; C08F 212/36 (2006.01) i; C08F 8/30 (2006.01) i; B01J 20/26 (2006.01) i; B01J 20/30 (2006.01) i; C02F 1/28 (2006.01) i; C02F 1/62 (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; B01J; 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)

VEN, CNKI: methacrylate, hydroxamic acid, chelat+, acrylate, divinyl benzene, divinylbenzene, hydroxamic

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104177536 A (UNIV NANJING), 03 December 2014 (03.12.2014), the whole document	1-5
A	WO 2009013142 A2 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH et al.), 29 January 2009 (29.01.2009), the whole document	1-5
A	US 2013053460 A1 (HARRIS, W.I.), 28 February 2013 (28.02.2013), the whole document	1-5

☐ 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
14 September 2015 (14.09.2015)

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 SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/083882

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104177536 A	03 December 2014	None	
WO 2009013142 A2	29 January 2009	CN 101778671 B	10 April 2013
		CN 101778671 A	14 July 2010
		US 2010307979 A1	09 December 2010
		US 2013245140 A1	19 September 2013
		WO 2009013142 A3	25 June 2009
		EP 2175994 A2	21 April 2010
		DE 102007034731 A1	29 January 2009
		IN 20100047 P1	30 July 2010
US 2013053460 A1	28 February 2013	EP 2564926 A1	06 March 2013
		JP 2013053300 A	21 March 2013
		JP 5631363 B2	26 November 2014
		US 8686055 B2	01 April 2014
		CN 102964470 A	13 March 2013
		IN 201202339 I1	31 January 2014

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/083882

A. 主题的分类

C08F 220/14(2006.01)i; C08F 212/36(2006.01)i; C08F 8/30(2006.01)i; B01J 20/26(2006.01)i; B01J 20/30(2006.01)i; C02F 1/28(2006.01)i; C02F 1/62(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; B01J; 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))

VEN, CNKI, 整合, 丙烯酸(甲)酯, 二乙烯(基)苯, 异羟肟酸, chelat+, acrylate, divinyl benzene, divinylbenzene, hydroxamic

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 104177536 A (UNIV NANJING) 2014年 12月 3日 (2014 - 12 - 03) 全文	1-5
A	WO 2009013142 A2 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH等) 2009年 1月 29日 (2009 - 01 - 29) 全文	1-5
A	US 2013053460 A1 (HARRIS WILLIAM I) 2013年 2月 28日 (2013 - 02 - 28) 全文	1-5

☐ 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

2015年 9月 14日

国际检索报告邮寄日期

2015年 9月 25日

ISA/CN的名称和邮寄地址

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

传真号 (86-10)62019451

授权官员

肖刚

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/CN2015/083882

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	104177536	A	2014年 12月 3日	无			
WO	2009013142	A2	2009年 1月 29日	CN	101778671	B	2013年 4月 10日
				CN	101778671	A	2010年 7月 14日
				US	2010307979	A1	2010年 12月 9日
				US	2013245140	A1	2013年 9月 19日
				WO	2009013142	A3	2009年 6月 25日
				EP	2175994	A2	2010年 4月 21日
				DE	102007034731	A1	2009年 1月 29日
				IN	20100047	P1	2010年 7月 30日
US	2013053460	A1	2013年 2月 28日	EP	2564926	A1	2013年 3月 6日
				JP	2013053300	A	2013年 3月 21日
				JP	5631363	B2	2014年 11月 26日
				US	8686055	B2	2014年 4月 1日
				CN	102964470	A	2013年 3月 13日
				IN	201202339	I1	2014年 1月 31日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)