

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02815160.7

C08J 9/232

C08F 8/30

C08F 8/36

C08F 8/44

C08F255/00

C08F291/18

[43] 公开日 2005 年 6 月 22 日

[11] 公开号 CN 1630683A

[22] 申请日 2002. 8. 1 [21] 申请号 02815160. 7

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 2 [33] JP [31] 234813/2001

[32] 2001. 12. 11 [33] JP [31] 377694/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/007864 2002. 8. 1

[87] 国际公布 WO2003/014205 日 2003. 2. 20

[85] 进入国家阶段日期 2004. 2. 2

[71] 申请人 旭化成化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 小泉洋介 大柳初代

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 5 页 说明书 33 页 附图 2 页
按照条约第 19 条的修改 5 页

[54] 发明名称 烧结体、树脂粒子及其生产方法

[57] 摘要

本发明提供一种吸附体，其具有高的透水率和透气率，可吸附、浓缩、分离和去除液体或气体中的极少量组分，而不使杂质溶解。本发明涉及一种烧结体，其包括如下的混合物：没有吸附性官能团的热塑性树脂粒子，和在表面上通过接枝聚合物链结合的具有吸附性官能团的树脂粒子。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种热塑性树脂粒子的多孔烧结体，在其表面含有通过接枝聚合物链结合的具有吸附性的官能团。

5

2、如权利要求 1 的烧结体，其中所述的孔是由热塑性树脂粒子熔接形成的间隙，平均孔径为 1 μm 或以上，小于 100 μm 。蠓

10

3、如权利要求 1 的烧结体，其中烧结体的孔隙率为 20%或以上，小于 60%。

4、如权利要求 1 的烧结体，其中烧结体中具有吸附性官能团的浓度为 0.3 mmol/g 或以上，小于 10 mmol/g。

15

5、如权利要求 1 的烧结体，其中具有吸附性的官能团固定于构成烧结体的热塑性树脂粒子的表面上。

6、如权利要求 1 的烧结体，其中热塑性树脂是聚烯烃树脂。

20

7、如权利要求 1 的烧结体，其中具有吸附性的官能团是离子交换基团。

8、一种多孔烧结体，包括热塑性树脂粒子和树脂粒子的混合物，所述的树脂粒子包括在表面上通过接枝聚合物链结合的具有吸附性的官能团。

25

9、如权利要求 8 的烧结体，其中所述的孔是构成烧结体的粒子熔接形成的间隙，平均孔径为 1 μm 或以上，小于 100 μm 。

30

10、如权利要求 8 的烧结体，其中烧结体的孔隙率为 20%或以上，

小于 60%。

11、如权利要求 8 的烧结体，其中热塑性树脂包括聚烯烃。

5 12、如权利要求 8 的烧结体，其中烧结体中具有吸附性官能团的浓度为 0.3 mmol/g 或以上，小于 10 mmol/g。

13、如权利要求 8 的烧结体，其中在整个烧结体中通过接枝聚合物链结合的具有吸附性官能团的比例为 10wt%或以上，小于 70wt%。

10

14、如权利要求 8 的烧结体，其中具有吸附性的官能团固定于树脂粒子的表面上。

15 15、如权利要求 8 的烧结体，其中包括表面上通过接枝聚合物链结合的具有吸附性官能团的树脂粒子，是包括在表面上通过接枝聚合物链结合的具有吸附性官能团的聚烯烃树脂粒子。

16、如权利要求 8 的烧结体，其中具有吸附性的官能团是离子交换基团。

20

17、一种树脂粒子，包括通过接枝聚合物链结合的具有吸附性的官能团。

25 18、如权利要求 17 的树脂粒子，其中具有吸附性的官能团固定于树脂粒子的表面上。

19、如权利要求 17 的树脂粒子，其中树脂粒子包括聚烯烃。

30 20、如权利要求 17 的树脂粒子，其中具有吸附性官能团的浓度为 0.3 mmol/g 或以上，小于 10 mmol/g。

21、如权利要求 17 的树脂粒子，其中具有吸附性的官能团为离子交换基团。

5 22、如权利要求 17 的树脂粒子，其中树脂粒子的粒径为 300 μm 或以上。

23、一种生产烧结体的方法，包括：

10 烧结粒径为 300 μm 或以下的热塑性树脂粒子及粒径为 300 μm 或以下的其上可结合有具有吸附性官能团的交联树脂粒子，以制备多孔树脂基质，及

将具有吸附性的官能团结合到树脂基质上。

15 24、如权利要求 23 的方法，其中相对于混合物的总重量，具有吸附性的官能团可结合到其上的交联树脂粒子的混合比例为 10wt%或以上，小于 70wt%。

25、如权利要求 23 的方法，其中热塑性树脂粒子包括聚烯烃。

20 26、如权利要求 23 的方法，其中交联的树脂粒子是具有通过接枝反应形成的交联层的树脂粒子。

27、如权利要求 23 的方法，其中交联的树脂粒子是其上形成有交联层的聚烯烃树脂粒子。

25

28、如权利要求 23 的方法，其中具有吸附性的官能团是离子交换基团。

29、一种生产烧结体的方法，包括：

30 烧结粒径为 300 μm 或以下的热塑性树脂粒子及粒径为 300 μm 或

以下的其上通过接枝聚合物链可结合具有吸附性官能团的树脂粒子。

30、如权利要求 29 的方法，其中相对于混合物的总重量，具有
5 吸附性的官能团通过接枝聚合物链可结合到其上的树脂粒子的混合比
例为 10wt%或以上，小于 70wt%。

31、如权利要求 29 的方法，其中热塑性树脂粒子包括聚烯烃。

32、如权利要求 29 的方法，其中具有吸附性的官能团通过接枝
10 聚合物链结合到其上的树脂粒子，是具有吸附性的官能团通过接枝聚
合物链结合到其上的聚烯烃树脂粒子。

33、如权利要求 29 的方法，其中具有吸附性的官能团固定于树
脂粒子的表面上。

15

34、如权利要求 29 的方法，进一步包括：
在烧结前，将具有吸附性的官能团转化为金属盐。

35、如权利要求 29 的方法，其中具有吸附性的官能团是离子交
20 换基团。

36、一种生产具有吸附性的官能团结合到其表面上的烧结体的方
法，包括：

25 在热塑性树脂粒子的烧结体表面上形成交联层，及
使具有吸附性并能够反应的官能团与交联层进行反应。

37、如权利要求 36 的方法，其中构成热塑性树脂粒子烧结体的
热塑性树脂粒子的粒径为 300 μm 或以下。

30 38、如权利要求 36 的方法，其中热塑性树脂粒子包括聚烯烃。

39、如权利要求 36 的方法，其中交联层是这样形成的，即用辐射辐照热塑性树脂粒子的烧结体，并使烧结体在不使热塑性树脂粒子膨胀的溶剂中，搅拌下与反应性单体接触，具有吸附性并能够反应的官能团在液相中与交联层进行反应。

40、如权利要求 36 的方法，其中具有吸附性的官能团是离子交换基团。

41、一种生产具有吸附性的官能团结合到其表面上的树脂粒子的方法，包括：

在树脂粒子的表面上形成交联层，及
使交联层与具有吸附性并能够反应的官能团与交联层进行反应。

42、如权利要求 41 的方法，其中树脂粒子的粒径为 300 μm 或以下。

43、如权利要求 41 的方法，其中树脂粒子包括聚烯烃。

44、如权利要求 41 的方法，其中交联层是这样形成的，即用辐射辐照树脂粒子，并使树脂粒子在不使树脂粒子膨胀的溶剂中，搅拌下与反应性单体接触，具有吸附性并能够反应的官能团在液相中与交联层进行反应。

45、如权利要求 41 的方法，其中具有吸附性的官能团是离子交换基团。

烧结体、树脂粒子及其生产方法

5 技术领域

本发明的目的是提供一种吸附体，可用于在液体例如水、各种水溶液或有机溶剂的处理或气体混合物的处理中，吸附、浓缩、分离和去除包含在液体或气体中的杂质等。

10 特别是，本发明的目的是提供一种多孔吸附体，用于这样的工艺中，其中将微粒、胶态物质或金属离子吸附去除到极低的含量是必要的，以制备超纯水。

背景技术

15 近来，为减少对环境的影响，已经开始使工业过程转化为其中各种废物尽可能少的产品，而且对杂质去除的关注不断增长。结果，一种与日俱增的需求是开发一种能够吸附、浓缩、分离并去除在液体或气体中含量的痕量物质的介质。

20 例如，迄今为止，离子交换树脂已经被主要用于在水处理过程中去除水中的离子。通常的离子交换树脂一般的粒径为 300~1200 μm 。当这样的树脂装填在树脂柱中，要处理的水通过树脂，要处理水中的离子与树脂表面接触的可能性很小，因为树脂粒子间有大的间隙（水的流路）。因此，特别是从含有低浓度的水例如超纯水中去除离子的

25 效果明显低。而且，在使用超纯水的领域中，例如半导体工业中，在离子交换树脂聚合期间包含在树脂中的有机杂质（在超纯水的情况下检测作为 TOC）在很长的时间洗提出来，因此杂质被带入了处理的水中。

30 试图使用烧结体作为吸附、去除和分离的介质已经公开于 JP-A-

51-23492、JP-A-7-204429 等中。

5 JP-A-51-23492 中公开了一种技术，其中硅胶或氧化铝与树脂粉末例如聚烯烃树脂混合以制备淤浆，该淤浆涂抹在载体上，加热得到烧结体。但是，由于无机吸附剂例如硅胶和氧化铝，在接触部分不能彼此粘结，而且，与热塑性树脂的粘合力低，吸附粒子从树脂烧结体剥落。因此这种烧结体在实际中从未使用过。

10 JP-A-51-23492 及 JP-A-7-204429 公开了一种技术，其中离子交换树脂与热塑性树脂混合并烧结，烧结的混合物作为介质。但是，由于使用了离子交换树脂，从树脂中 TOC 等洗出引起的包含杂质的本质问题仍然没有得到解决。

15 JP-A-57-109837 提出了一种包括用磺化剂，例如发烟硫酸磺化烧结多孔体的方法，以使烧结多孔体具有亲水性。但是，由于烧结树脂本身被磺化，交换容量小。除此之外，提出包括用例如发烟硫酸或热浓缩的硫酸磺化的生产方法，由于杂质的洗出而存在反污染，即，在使用离子交换树脂的情况下仍然没有解决由氧化、脱水等大量产生的副产品的产生问题。另外，存在这样的问题微粒材料从由于副反应例如氧化和脱水变脆的树脂上剥落，并带入处理的水中。

20

因此，在水处理领域，已经研究使用离子吸附膜的超纯水生产系统，并作为新的去离子化技术进行开发以满足生产超纯水的需求，所述的超纯水洗出的 TOC 更少具有高的纯度（JP-A-5-209071 和 JP-A-7-
25 41574）。与离子交换树脂相比，离子吸附膜具有高离子去除效率和更少的 TOC 洗出的优点，可以平面膜、纤维、空心纤维等的形式使用。但是，从分离作用、透水性和机械强度平衡的观点看，要使用的孔径范围和膜厚度受到了限制。为增加膜的表面积，例如当膜为平面膜的形式时，其不得不折叠成皱折形装入滤筒中，当其为空心纤维的形式时，其不得不扎成束成为模件。尽管吸附体主要要求具有高的吸
30

附性能，但由于它们用于出处理水或气体，它们在实际中没有用除非它们具有高的透水率和透气率。在这一方面，优选具有大的厚度和大的孔径的膜。但通过上述的生产离子吸附膜的技术很难生产这样的树脂。

5

本发明提供一种吸附构造，其几乎不产生杂质例如 TOC，不污染处理的水或气体，能够除去甚至极低浓度的杂质。

发明公开

10

根据本发明，已经发现洗出杂质更少的吸附体可以通过使用由接枝聚合物链使具有吸附性的官能团结合到其上的树脂粒子得到，因此对具有所述的吸附性的多孔烧结体进行了大量的研究，发现了一种可满足高吸附性、高透水率和高透气率及低的杂质洗出所有性能的材料。因此实现了本发明。

15

即，本发明如下。

(1) 一种热塑性树脂粒子的多孔烧结体，在其表面含有通过接枝聚合物链结合的具有吸附性的官能团。

20

(2) 如(1)的烧结体，其中所述的孔是由热塑性树脂粒子熔接形成的间隙，平均孔径为 1 μm 或以上，小于 100 μm 。

(3) 如(1)的烧结体，其中烧结体的孔隙率为 20%或以上，小于 60%。

(4) 如(1)的烧结体，其中烧结体中具有吸附性官能团的浓度为 0.3 mmol/g 或以上，小于 10 mmol/g。

25

(5) 如(1)的烧结体，其中具有吸附性的官能团固定于构成烧结体的热塑性树脂粒子的表面上。

(6) 如(1)的烧结体，其中热塑性树脂是聚烯烃树脂。

(7) 如(1)的烧结体，其中具有吸附性的官能团是离子交换树脂。

30

(8) 一种多孔烧结体，包括热塑性树脂粒子和树脂粒子的混合

物，所述的树脂粒子包括在表面上通过接枝聚合物链结合的吸附性官能团。

(9) 如(8)的烧结体，其中所述的孔是构成烧结体的粒子熔接形成的间隙，平均孔径为 $1\ \mu\text{m}$ 或以上，小于 $100\ \mu\text{m}$ 。螺

5 (10) 如(8)的烧结体，其中烧结体的孔隙率为 20%或以上，小于 60%。

(11) 如(8)的烧结体，其中热塑性树脂包括聚烯烃。

(12) 如(8)的烧结体，其中烧结体中具有吸附性官能团的浓度为 $0.3\ \text{mmol/g}$ 或以上，小于 $10\ \text{mmol/g}$ 。

10 (13) 如(8)的烧结体，其中在整个烧结体中通过接枝聚合物链结合的具有吸附性官能团的比例为 10wt%或以上，小于 70wt%。

(14) 如(8)的烧结体，其中具有吸附性的官能团固定于树脂粒子的表面上。

15 (15) 如(8)的烧结体，其中包括表面上通过接枝聚合物链结合的具有吸附性官能团的树脂粒子，是包括在表面上通过接枝聚合物链结合的吸附性官能团的聚烯烃。

(16) 如(8)的烧结体，其中具有吸附性的官能团是离子交换基团。

20 (17) 一种树脂粒子，包括通过接枝聚合物链结合的具有吸附性的官能团。

(18) 如(17)的树脂粒子，其中具有吸附性的官能团固定于树脂粒子的表面上。

(19) 如(17)的树脂粒子，其中树脂粒子包括聚烯烃。

25 (20) 如(17)的树脂粒子，其中具有吸附性官能团的浓度为 $0.3\ \text{mmol/g}$ 或以上，小于 $10\ \text{mmol/g}$ 。

(21) 如(17)的树脂粒子，其中具有吸附性的官能团为离子交换基团。

(22) 如(17)的树脂粒子，其中树脂粒子的粒径为 $300\ \mu\text{m}$ 或以上。

30 (23) 一种生产烧结体的方法，包括：

烧结粒径为 300 μm 或以下的热塑性树脂粒子及粒径为 300 μm 或以下的其上结合有具有吸附性的官能团的交联树脂粒子，以制备多孔的树脂基质，及

将具有吸附性的官能团结合到树脂基质上。

5 (24) 如 (23) 的方法，其中相对于混合物的总重量，具有吸附性官能团结合到其上的交联树脂粒子的混合比例为 10wt%或以上，小于 70wt%。

(25) 如 (23) 的方法，其中热塑性树脂粒子包括聚烯烃。

10 (26) 如 (23) 的方法，其中交联的树脂粒子是具有通过接枝反应形成的交联层的树脂粒子。

(27) 如 (23) 的方法，其中交联的树脂粒子是其上形成有交联层的聚烯烃树脂粒子。

(28) 如 (23) 的方法，其中具有吸附性的官能团是离子交换基团。

15 (29) 一种生产烧结体的方法，包括：

烧结粒径为 300 μm 或以下的热塑性树脂粒子，及粒径为 300 μm 或以下的通过接枝聚合物链其上可结合具有吸附性官能团的树脂粒子。

20 (30) 如 (29) 的方法，其中相对于混合物的总重量，具有吸附性的官能团结合到其上的树脂粒子的混合比例为 10wt%或以上，小于 70wt%。

(31) 如 (29) 的方法，其中热塑性树脂粒子包括聚烯烃。

25 (32) 如 (29) 的方法，其中具有吸附性官能团通过接枝聚合物链结合到其上的树脂粒子，是具有吸附性的官能团通过接枝聚合物链结合到其上的聚烯烃树脂粒子。

(33) 如 (29) 的方法，其中具有吸附性的官能团固定于树脂粒子的表面上。

(34) 如 (29) 的方法，进一步包括：

在烧结前，将具有吸附性的官能团转化为金属盐。

30 (35) 如 (29) 的方法，其中具有吸附性的官能团是离子交换基

团。

(36) 一种生产具有吸附性的官能团结合到其表面上的烧结体的方法，包括：

5 在热塑性树脂粒子的烧结体表面上形成交联层，及
使具有吸附性并能够反应的官能团与交联层进行反应。

(37) 如(36)的方法，其中构成热塑性树脂粒子烧结体的热塑性树脂粒子的粒径为 300 μm 或以下。

(38) 如(36)的方法，其中热塑性树脂粒子包括聚烯烃。

10 (39) 如(36)的方法，其中交联层是这样形成的，即用辐射辐照热塑性树脂粒子的烧结体，并在不使热塑性树脂粒子膨胀的溶剂中搅拌下与反应性单体接触，具有吸附性并能够反应的官能团在液相中与交联层进行反应。

(40) 如(36)的方法，其中具有吸附性的官能团是离子交换基团。

15 (41) 一种生产具有吸附性的官能团结合到其表面上的树脂粒子的方法，包括：

在树脂粒子的表面上形成交联层，及
使交联层与具有吸附性并能够与交联层反应的官能团进行反应。

(42) 如(41)的方法，其中树脂粒子的粒径为 300 μm 或以下。

20 (43) 如(41)的方法，其中树脂粒子包括聚烯烃。

(44) 如(41)的方法，其中交联层是这样形成的，即用辐射辐照树脂粒子，并使树脂粒子在不使树脂粒子膨胀的溶剂中，搅拌下与反应性单体接触，具有吸附性并能够反应的官能团在液相中与交联层进行反应。

25 (45) 如(41)的方法，其中具有吸附性的官能团是离子交换基团。

附图简述

图 1 是生产本发明吸附烧结体的流程示意图。

30 图 2 是使用本发明吸附烧结体的滤筒型过滤器的示意图。

实施本发明的最佳方式

在本发明中，吸附官能团被引入烧结体本身中，因此吸附官能团存在于烧结体的表面上。因此，得到具有优异吸附性及少量杂质洗出的吸附体。

在本发明的烧结体中，烧结体的孔径通过要烧结的吸附官能团引入其中的热塑性树脂和树脂粒子的粒径控制，及烧结体的厚度通过粒子装填其中的金属模间的间隙控制。因此，可以容易地成型具有大孔径的烧结体，甚至到大量的吸附官能团引入时，微孔没有被堵塞，因此可保持烧结体的孔隙率。因此，不仅可以增加吸附容量而且可增加水和气体的渗透量。

以下更详细地描述本发明。

<热塑性树脂粒子>

本发明的热塑性树脂粒子（以下称“热塑性树脂粒子”）包括含有聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯等的氯乙烯树脂的粒料；聚烯烃树脂例如聚乙烯和聚丙烯；聚酯树脂例如聚对苯二甲酸乙二醇酯；所谓的工程塑料例如聚苯乙烯、聚酰胺、聚缩醛、聚碳酸酯、聚砷、聚醚砷、聚苯硫醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醚醚酮等；及碳氟化合物树脂例如聚偏氟乙烯和乙烯-四氟乙烯的共聚物。

在本发明中，在烧结成型步骤中，热塑性树脂粒子加热到约熔点并熔融，粒子与具有吸附性的官能团通过接枝聚合物链结合到其上的树脂粒子（以下称“吸附树脂粒子”）在粒子的接触点熔接在一起，以形成具有通过粒子间间隙组成的孔的烧结体的构造。

因此，重要的是根据吸附树脂粒子的官能团的耐热性，选择具有适当熔点热塑性树脂。特别是，在 180°C 或以上的高温下，官能团剧

烈地进行热溶解，因此优选使用这样的树脂，其粒子在 180°C 或更低的温度下熔接。

而且，如果热塑性树脂的熔融流动特性很强，其在烧结成型步骤中经历流动变形引起了这样的问题，例如堵塞了孔及覆盖了官能团结合到其上的表面。因此，优选几乎不流动的热塑性树脂。至于熔融热塑性树脂的流动性指数，例如，根据 ASTM D1238 测量的 MI 值（熔融指数），优选为 0.5 g/10 min 或以下，更优选为 0.1 g/10 min 或以下。热塑性树脂可以是几乎不流动到不能测量 MI 值程度的那些。

10

在热塑性树脂中，聚烯烃树脂例如聚乙烯和聚丙烯，及在氟碳化合物树脂中的熔点相对低的聚偏氟乙烯，是优选的，因为它们不昂贵，具有优异的耐化学性和可加工性，及低的水蒸气吸附和水吸附。作为聚烯烃树脂，可以提及的是聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯-1 共聚物、乙烯-己烯-1 共聚物、乙烯-戊烯-1 共聚物、乙烯-辛烯-1 共聚物、乙烯-4-甲基戊烯-1 共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物、乙烯-（甲基）丙烯酸酯共聚物等。其中，聚乙烯适合的理由是可以容易地烧结成型粒子，容易地进行烧结和成型，其具有优异的耐化学性。从在烧结成型步骤中流动性的观点看，重均分子量为 100,000 或以上的高分子量聚乙烯是优选的，因为流动性低，通过形成粒子间的间隙可形成孔。更优选重均分子量为 1,000,000 超高分子量的聚乙烯。

20

用于本发明的热塑性树脂粒子的形状没有特别的限制。粒子可以是真球形或无定形，可包括初级粒子、其中许多的初级粒子聚集和结合的二级粒子，或可进一步被造粒的二级粒子。

25

粒径优选为 300 μm 或以下，更优选为 10 μm 或以上但小于 100 μm 。本发明的粒径是平均粒径，由树脂粒子放大照片中的 50 个或以上的树脂粒子测量的短轴和长轴的平均值表示。如果粒径大于 300

30

μm ，那么得到的烧结体的孔径也将大，而且要吸附材料与吸附官能团匹配的频率降低，导致吸附效率的减少。相反，如果粒径小于 $10\ \mu\text{m}$ ，那么烧结体的孔径也将小，透水率和透气率减少，这是不实际的。

5 <交联粒子和吸附树脂粒子>

作为用作本发明的吸附树脂的树脂，可使用天然树脂例如纤维素树脂，及另外，热固性树脂例如酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯树脂、烯丙基树脂和环氧树脂；及热塑性树脂例如氯乙烯树脂，例如聚氯乙烯和聚偏二氯乙烯；聚烯烃树脂例如聚乙烯和聚丙烯；聚酯树脂例如聚对苯二甲酸乙二醇酯；所谓的工程塑料包括聚苯乙烯、聚酰胺、聚缩醛、聚碳酸酯、聚砒、聚醚砒、聚苯硫醚、聚甲基丙烯酸甲酯和聚醚醚酮等；及氟树脂例如聚偏氟乙烯和乙烯-四氟乙烯的共聚物。

15 在这些树脂中，聚烯烃树脂例如聚乙烯和聚丙烯，及在氟碳化合物树脂中熔点相对低的聚偏氟乙烯，是优选的，因为它们不昂贵，具有优异的耐化学性和具有更少的洗出物质，及低的水蒸气吸附和水吸附。另外，官能团可被容易地引入到树脂粒子的表面上，它们具有相对低的熔点，在烧结期间很少发生吸附官能团的热分解。作为聚烯烃树脂，可以提及的是聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯-1 共聚物、乙烯-己烯-1 共聚物、乙烯-戊烯-1 共聚物、乙烯-辛烯-1 共聚物、乙烯-4-甲基戊烯-1 共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物、乙烯-（甲基）丙烯酸酯共聚物等。其中，聚
20 乙烯适合的理由是其可容易地以粒子形式得到，具有优异的耐化学性，及通过用于将吸附官能团引入的辐射进行的接枝聚合物期间具有
25 优异的基团保留性。

如在热塑性树脂粒子的情况下，如果树脂在使用中的熔融流动很大，其在烧结成型步骤中经历流动变形引起了这样的问题，例如将其
30 上形成的吸附官能团掩藏于树脂本身中，堵塞了烧结体的孔。因此，

优选几乎不流动的热塑性树脂。

例如，从流动性指示的 MI 值看，树脂的 MI 值优选为 0.5 g/10 min 或以下，更优选为 0.1 g/10 min 或以下。树脂可以是几乎不流动到不能测量 MI 值程度的那些。重均分子量为 100,000 或以上的高分子量聚乙烯是优选的，因为它们流动性低不引起上述的问题。更优选重均分子量为 1,000,000 的超高分子量的聚乙烯。

本发明的吸附树脂粒子是包含上述作为基质的树脂粒子的粒料，向基质中引入具有吸附性的官能团（以下称“吸附官能团”）。

用于引入吸附官能团的方法优选是可将基团均一地引入到树脂粒子表面的方法。例如，适当的方法包括在基质中均一地产生自由基，即，使用自由基作为起点，接枝聚合单体和交联剂以形成交联层，然后引入吸附官能团。或者，使用这样的方法，直接接枝聚合具有吸附性的官能团的单体以使吸附官能团和交联层结合在一起。

在整个表面上均一地产生自由基的方法包括其中使用等离子体的方法，其中使用光的方法，其中使用辐射的方法，其中使用任何不同的自由基引发剂的方法。特别是，当意欲保证均一性时，通过多余的辐射产生自由基的方法是最适当的。

用于引入大量吸附官能团的辐射接枝聚合的离子化辐射包括 α 、 β 、 γ 射线，电子射线、紫外射线等，可以使用任何上述的射线。其中 γ 射线适合于更均一地产生自由基。可以提供足够量的自由基进行接枝聚合的经济的优选的、不引起不必要的交联或部分溶解的照射剂量为 10~300 kGy，优选为 50~100 kGy。

树脂粒子的辐射接枝可以通过同时辐射的方法进行，所述的方法包括辐射树脂粒子和单体的混合物，可以通过预辐射的方法进行，所

述的方法包括事先辐射树脂粒子然后使树脂粒子与单体接触。由于产生的单体的单组分聚合物更少，优选预辐射方法。

5 通过接枝聚合形成的交联层包括，例如，由苯乙烯和二乙烯苯作为单体的形成的共聚物层，由甲基丙烯酸缩水甘油酯形成的聚合物，由甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯腈形成的共聚物层，和由甲基丙烯酸缩水甘油酯和二乙烯苯形成的共聚物等。其中，苯乙烯和二乙烯苯的共聚物是适当的，因为反应可以被容易地控制。

10 由接枝聚合形成的交联层比例优选为相对作为基质的树脂粒子重量的 50wt%或以上，但小于 150wt%。如果比例小于 50wt%，不可能引入大量的吸附官能团。如果比例为 150wt%或以上，交联产物的粒径太大，其往往增加烧结体的孔径导致更少的吸附性。比例优选为大于 60wt%或以上但小于 120wt%。

15

以这样的方法，可以得到其中引入吸附官能团的交联粒子（以下称交联粒子）。

20 为将吸附官能团均一地引入到树脂粒子的表面上，优选在溶剂中进行接枝聚合反应和官能团引入反应，即，在液相中进行。而且，为仅在树脂粒子的表面附近诱导反应，优选使用在使用中几乎不使树脂膨胀的溶剂。具体地说，优选对于使用作为基质的树脂的膨胀率为 10%或以下的溶剂，例如，醇例如优选甲醇、乙醇和异丙醇，而且，也可以使用通过将单体分散到水中制备的分散体。如本发明使用的膨胀率
25 是通过用浸渍前树脂粒子的粒径，除以在溶剂中浸渍 1 小时的树脂粒子的粒径与浸渍前树脂粒子粒径的差得到的值。

30

因此，得到了吸附官能团固定到粒子表面上的吸附粒子，可以提供具有更少洗出物质的吸附材料，而不象通用的离子交换树脂。

本发明申请中使用的术语“表面”包括从粒子表面起的高达 5 μm 深度的表面层部分。

5 在表面上吸附官能团的固定度通过如下方法测量的吸附官能团分布的表征进行表示。

10 在将吸附树脂粒子嵌入树脂中后，通过显微镜用薄片切片机等切割样品以使粒子的断面露出。具有暴露断面的样品固定于扫描电子显微镜上，放大到适当的倍数，然后通过能量色散型 X-射线分析仪（EDX）将样品从粒子的表面到中心进行线分析以确定吸附官能团特定的元素。在表面部分和中心部分的强度可以从谱线分析的谱线轮廓中读出。作为谱线轮廓得到的强度正比于样品中元素的量。吸附官能团的分布的表征通过由粒子表面部分的 EDX 谱线轮廓的强度（峰高）除以粒子中心部分的 EDX 谱线轮廓的强度（峰高）得到的值表示。
15 即，当吸附官能团从表面到中心均一存在时，EDX 谱线轮廓的强度相等，而且该值接近 1，当吸附官能团在表面上以较大的量分布时，表面部分处的强度较高，该值小于 1。

20 本发明的吸附粒子的值优选小于 0.9，更优选小于 0.8。

25 吸附官能团特定的元素是指不包含在基础树脂中的元素，例如 S（硫），在吸附官能团是磺酸基的情况。在吸附官能团具有与树脂几乎相同的元素构造时，在金属离子等吸附到吸附官能团上后，以如上所述相同的方式进行分析。

30 引入的吸附官能团的浓度相对包括树脂的总重量优选为 0.3 mmol/g 或以上，但小于 10 mmol/g，更优选为 0.5 mmol/g 或以上但小于 5 mmol/g。如果浓度小于 0.3 mmol/g，浓度太低，在实际使用中的吸附性不够。

例如，在浓度为 1 ppt，（即，浓度为 10^{-10} mol/L 的水平）含有质子的一价的选择性低的离子例如 Na 离子的情况，离子受在离子交换中与离子竞争的质子浓度（约 10^{-7} mol/L）的影响，离子交换基团的利用效率明显下降。因此，在离子交换容量小于 0.3 mmol/g 的情况，
5 离子去除效果几乎没有施加除非使用相当大量的离子吸附树脂。另一方面，如果吸附官能团引入量大于 10 mmol/g，反应不仅在树脂的表面上进行，而且也在树脂的内部进行，由反应产生的副产品保留在其中，其作为杂质不希望地洗出，例如，在水处理中。

10 吸附官能团的例子包括如下。

适当的吸附官能团包括磺酸基、羧酸基和磷酸基作为阳离子交换基团；季铵盐基、吡啶翁盐基和叔-仲氨基作为阴离子基；及氨基二乙酸基、巯基和亚乙基二胺基作为螯合基。

15

作为基团，特定的亲核性吸附基团，可以提及 Cibacron 蓝 F3G-A、蛋白质 A、伴刀豆球蛋白 A、肝磷脂、丹宁酸、金属螯合基等。

作为亲核性的吸附基团，也可以引入抗原或抗体。

20

这些基团可以每一个单独结合或以组合方式结合，或这些基团可以与其他官能团例如羟基等以组合方式结合而且被引入。

25 从在烧结成型中吸附官能团的热稳定性和在实际使用环境中其热化学的稳定性观点看，优选离子交换基团是强酸的磺酸型，而且阴离子交换基团优选为强碱的季铵盐型或吡啶翁盐型。

而且，使用一种方法，根据该方法在烧结体成型后官能团转化为金属盐，金属用质子取代。一般地说，通过转化为金属盐，官能团的
30 耐热性得以改进这样可使用条件的范围扩展到比在不进行取代情况的

烧结温度更高的烧结温度。而且，可以使用类似的方法，其中用卤素例如氯进行取代。具体地说，通过与 NaOH 水溶液接触砷基可以磺酸钠的形式被利用。

5 引入吸附官能团的方法没有特别的限制，例如，通过如下的方法可引入离子交换基团。

10 在阳离子交换基团的情况，包括这样的方法，用磺化剂通过取代反应将磺酸基引入芳香化合物，加入亚硫酸盐的方法等。例如，苯乙烯或甲基丙烯酸缩水甘油酯和交联剂通过 γ 射线的辐射接枝聚合在树脂粒子上，之后苯乙烯与氯磺酸反应，或甲基丙烯酸缩水甘油酯与亚硫酸钠水溶液反应以引入砷基。有另外的一种方法，其中具有磺酸基的单体例如苯乙烯磺酸盐通过直接的接枝聚合被引入。

15 在阴离子交换基团的情况，例如，用 γ 射线辐射将氯甲基苯乙烯或甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚合到树脂粒子上，之后，引入季铵基团。在氯代甲基苯乙烯的情况，使用三甲胺进行处理。在甲基丙烯酸缩水甘油酯的情况，通过与氯化三甲胺进行反应引入季铵基团。而且，有一种直接的接枝聚合含有季铵基单体的方法，例如乙烯基苯甲基三
20 甲铵盐。

25 在螯合交换基团的情况下，例如，包括这样的方法，该方法包括用 γ 射线辐射利用树脂粒子接枝聚合含有溶解在乙醇中的甲基丙烯酸缩水甘油酯和二乙烯苯的溶液，随后，与二甲亚砷和含有氨基二乙酸钠的水 1:1 的混合溶液反应，以引入螯合交换基团。

30 在本发明中，由于吸附官能团没有直接结合到树脂粒子上，但引入到其中形成接枝聚合链的层中，本发明优点在于，与例如使用热的浓硫酸等将砷基引入到聚烯烃上的直接方法相比，反应温和可以溶液地控制，而且由副反应形成的产物更少。

5 这样得到的吸附树脂粒子的形状没有特别的限制。粒子可以是真球形或可以是无定形，可以有基础粒子组成，或可以是包括聚集和结合的初级粒子的二级粒子，或进一步被研磨的二级粒子。粒径优选为300 μm 或以下，更优选为10 μm 或以上，但小于100 μm ，而且要吸附材料与吸附官能团匹配的频率降低，导致吸附效率的低下。另一方面，如果粒径小于10 μm ，那么烧结体的孔径也将小，透水率和透气率减少，这是不实际的。

10 <吸附烧结体的生产方法>

本发明的具有吸附性的烧结体（以下称“吸附烧结体”）可以通过如下的方法得到。

15 第一种方法包括烧结热塑性树脂粒子和树脂粒子的混合物，其上形成交联层，将吸附官能团引入到交联层中，由此生产多孔树脂基质，然后使吸附官能团与基质反应。

第二种方法包括烧结由热塑性树脂粒子和树脂粒子混合得到的混合物，在其上通过接枝聚合物链引入具有吸附性的官能团。

20

第三种方法包括烧结热塑性树脂粒子以产生烧结体，然后在烧结体的表面形成交联层，随后使交联层与能够与交联层反应的具有吸附性的官能团进行反应。

25

图1显示了这些方法的流程图。

30 根据第一种方法，由于吸附官能团被引入到烧结体中，其中交联层已经在烧结步骤后形成，吸附官能团在烧结步骤中没有置于高温下。因此，第一种方法的优点是即使当使用热稳定性相对低的吸附官能团时，对吸附官能团的溶解和由于热分解引起的杂质产生的任何担

心是不必要的。

第二种方法的优点在于在液相中通过接枝聚合将吸附官能团事先引入树脂粒子上，由此容易将吸附官能团均一地引入到表面上。

5

第三种方法的优点是步骤最简单。

如图 1 可见，吸附烧结体的生产包括：粒子的混合、将粒子装填入金属模中、烧结、形成交联层及引入吸附官能团。其中，形成交联层的方法和引入吸附官能团的方法如上所述。混合粒子的方法、将粒子装填入金属模中的方法及烧结它们的方法在以下进行解释。

10

混合热塑性树脂粒子和吸附树脂粒子，混合热塑性树脂粒子和树脂粒子，其中形成交联层，并将吸附官能团引入交联层，上述可在转鼓式混合器、Lehdige 混合器、高速流动型混合器、双筒混合器等中进行，优选选择设备和混合条件以在混合期间不在粒料上引起静电荷。如果粒料带静电荷，粒子将易于彼此聚集使粒子均一地混合变得困难。优选适当地研磨混合器并在提供进入粒子混合器和从中取出期间，通过吹气型静电消除器等消除静电。

15

20

吸附树脂粒子或树脂粒子，其上形成交联层，并将吸附官能团引入交联层，与热塑性树脂粒子的混合比例是这样的以使前者的比例相对两种粒子总重量优选为 10wt%或以上但小于 70wt%，更优选 30wt%或以上但小于 60wt%。为得到实际上足够的吸附性，吸附树脂粒子的比例为 10wt%或以上是有必要的。如果大于 70wt%，热塑性树脂粒子的比例小，粒子的熔接是如此的不完全以致于不能得到强度足够的吸附烧结体。

25

为将粒子混合物装填入金属模中，可以使用振动型装填设备例如振动装填机等。

30

5 尽管取决于振动装填的振幅对粒子的影响相对小，但优选取决于装填设备，震动装填进行必要的最短的时间。这是因为长期的施加振动会引起粒子的再分布，即，粒子的沉降，更小的粒子进入底部，这破坏了先前进行的均一混合的效果。

金属模的材料没有特别限制，包括铁、不锈钢、黄铜、铝等。优选铝，因为其具有高的耐久性、热容小、重量轻及容易处理。

10 金属模的形状没有特征限制，只要粒子可装填其中即可，可以例如是这样的一种形成片产品的模，其包括提供的彼此平行的两个平片，可以是这样的形成柱状产品的模，其包括同心布置的具有不同直径的两个圆筒。

15 在金属模中粒子混合物的加热可以任何可控制的加热装置进行。有使用热空气干燥器、电阻率加热、介电加热等的方法。

20 加热温度选自树脂熔点附近的温度，在该温度下粒子充分地彼此熔接但热塑性树脂不能流动并堵塞粒子间的空隙。例如，在聚乙烯的情况下，优选 110°C 或更高但低于 180°C，更优选 120°C 或更高但低于 150°C。在高温下特别是在 180°C 下或更高的高温下吸附官能团容易发生分解。因此，成型烧结体的加热温度希望低于 180°C。

25 本发明的吸附烧结体的形状没有特别的限制，可以是任何的形状例如片、块、管、柱和球形。

30 本发明烧结体的平均孔径优选为 1 μm 或以上但小于 100 μm 。如果孔径小于 1 μm ，不能得到足够的透水率和透气率。如果大于 100 μm ，要吸附的物质与吸附官能团的匹配频率减少，从开始使用起吸附性不够引起要吸附杂质的洗出。以如下的方式得到平均孔径。即，测量烧

结体表面和断面放大照片中的 50 个或以上相邻的孔的短轴和长轴，平均孔径由短轴和长轴的平均值表示。

5 本发明的烧结体的孔隙率优选为 20%或以上但小于 60%，更优选为 30%或以上但小于 50%。如果孔隙率小于 20%，透水性和透气量很小，是不实际的。如果大于 60%，烧结体的强度不够。孔隙率由以下的方法得到，其基于用水浸渍状态的烧结体与其在干态之间的质量差。

10 本发明提供在其表面上具有高浓度的不同吸附官能团的树脂粒子，及含有大量的所述粒子具有可控制孔径的用常规膜材料不能得到的吸附烧结体。因此，可以得到一种介质，其可吸附、浓缩及经分离去除液体或气体中存在痕量的组分。

15 特别是，吸附官能团引入其中的吸附烧结体，可将微粒、阳离子组分、阴离子组分、碱金属、碱土金属及过渡金属去除到极低的浓度。由于上述的理由及其高的透水率，其可适当地用于超纯水等的制备领域中。

20 参考实施例以下详细地描述本发明，在实施例中离子交换基团用作吸附官能团。

<测量的方法>

在实施例中的测量方法如下。

25

(1) 热塑性树脂的熔体流动

根据 ASTM D1238 的方法测量 MI（熔体指数）。

(2) 粒径

30 测量粒子放大照片中的 50 个或以上粒子的短轴和长轴，计算其

平均值。

(3) 引入交联层的量

5 事先测量其上要引入交联层的树脂粒子的量。得到的交联粒子的量减去树脂粒子的量，用树脂粒子的量除以差减后的值得到引入的交联层的量。

(4) 吸附官能团的分布指数

10 在将吸附树脂粒子嵌入树脂中后，通过显微镜用薄片切片机等切割样品以使粒子的断面露出。具有暴露断面的样品固定于扫描电子显微镜上，放大到适当的倍数。然后通过能量色散型 X-射线分析仪 (EDX) 将样品从粒子的表面到中心进行谱线分析以确定吸附官能团特定的元素。在表面部分和中心部分的强度可以从谱线分析的谱线轮廓中读出。作为谱线轮廓得到的强度正比于样品中元素的量。为比较
15 表面部分和中心部分的分布，吸附官能团的分布指数通过由粒子表面部分的 EDX 谱线轮廓的强度 (峰高) 除以粒子中心部分的 EDX 谱线轮廓的强度 (峰高) 得到的值表示。

(5) 引入的阳离子交换基团的量

20 称量其中要引入阳离子交换基团的树脂粒子的量，然后浸渍于纯水中。然后，将树脂装填到由玻璃制造的色谱柱中，用 1N NaOH 溶液、纯水、1N 硝酸溶液、纯水，以这样的顺序连续洗涤。之后，1N NaCl 溶液通过柱，得到的透过的水用 1N NaOH 滴定以得到离子交换容量。之后，将吸附树脂用乙醇进行取代，在 50°C 下干燥 2 小时以得到其
25 干重。因此计算每单位重量引入的阳离子交换基团的量。

(6) 引入的阴离子交换基团的量

称量其中要引入阴离子交换基团的吸附树脂的量，然后足量的 1N 氢氧化钠溶液通过树脂以使阴离子交换基团转化为 OH 型。之后，1N
30 NaCl 水溶液通过树脂以使 Cl 离子吸附，然后足量的 1N 硝酸钾溶液

通过其中，得到的透过的液体进行沉淀滴定以得到吸附的 Cl⁻ 离子的量。之后，将吸附树脂用乙醇进行取代，在 50°C 下干燥 2 小时以得到其干重。因此计算每单位重量引入的阴离子交换基团的量。

5 (7) 引入的螯合交换基团的量

用 1N 的盐酸将其中要引入螯合交换基团的烧结体转化为 H-型，然后 100 ppm 的硫酸铜溶液通过烧结体以使 Cu 离子吸附。用 1N 盐酸使吸附的 Cu 离子脱附以通过原子吸收光谱得到脱附的铜离子浓度。然后，将吸附树脂用乙醇进行取代，在 50°C 下干燥 2 小时以得到其干重。因此计算每单位重量引入的螯合交换基团的量。原子吸收光谱仪为 Seiko Denshi Kogyo Co., Ltd.制造的 SAS-727 型。

15 (8) 平均孔径

测量表面和断面放大照片中的 50 个或以上相邻孔的短轴和长轴，并计算其平均值，得到平均孔径。

(9) 孔隙率

将烧结体浸渍在乙醇中 1 小时，然后浸渍在纯水中 20 分钟×5 次。在将水从表面上除去后，测量烧结体的质量。之后，将烧结体再次浸渍于乙醇中并在 50°C 下干燥 10 小时。然后，在干燥后测量烧结体的质量，质量差“a”以单位 cm³ 得到。另外，测量烧结体的大小，表观体积“b”以单位 cm³ 得到。由 a/b 计算得到孔隙率。

25 (10) TOC

将样品水引入 Anatel Co., Ltd.制造的 A1000XP TOC 仪中，得到的测量值作为 TOC。ΔTOC 是这样得到的：当超纯水通过其中引入吸附官能团的吸附烧结体（或装填有吸附树脂的柱）时，在入口和出口处测量样品水，出口 TOC 与入口 TOC 的差记为 ΔTOC。

30 (11) 微粒的数量

将样品水引入到 PMS Co., Ltd.制造的微粒记数仪 ULTRA DI-50 中，以测量数量，小于 0.1 μm 的粒子总数量作为指数。 Δ 微粒是这样得到的：测量吸附烧结体在入口和出口处样品水中的微粒总数量，出口微粒数量与入口微粒数量的差记为 Δ 微粒。

5

(12) 透水率的测量

以 9.8 N/cm^2 的压差将纯水透过其中引入离子交换基团的烧结体，通过测量透过的水得到透水率。

10

(13) 水中金属离子的含量

在清洁的室中样品水浓缩 10~100 倍，通过 Yokokawa Analytical System Co., Ltd.制造的 ICP-MS 测量金属离子的含量。

(14) 处理的水的电阻率

15

使用由 Toa DKK Co., Ltd.制造的 AQ-11 型直接测量处理水的电阻率。

<吸附树脂粒子的实施例>

实施例 1

20

Asahi Kasei Kabushiki Kaisha 制造的重均分子量为 3,500,000 的聚乙烯粉末“SUNFINE UH901”（商标）用 200 目的金属网进行筛分以得到粒径为 83 μm 粒径的聚乙烯粉末。树脂的 MI 值几乎接近 0。250 g 粉末引入具有铝蒸气沉积的聚乙烯袋中用氮气密封，其然后用 100 kGy 的 γ 射线辐射。在 1L 的异丙醇中溶解 300 g 的苯乙烯和 43.6 g 的二乙烯苯（纯度为 55%），溶液加热到 50 $^{\circ}\text{C}$ ，并用氮气鼓泡 30 分钟以除去溶解的氧。在用氮气鼓泡下利用 γ 射线向得到的单体溶液从引入“SUNFINE UH901”。混合物搅拌 3 小时，反应淤浆用布氏漏斗进行过滤，用 3L 的二氯甲烷洗涤，真空干燥。得到的接枝的产品产量为 410 g，形成的交联层的重量为 64%。200 g 接枝的产品引入到通过将 71 g 氯磺酸溶解在 1L 二氯甲烷中得到的反应溶液中，随后搅拌 3 小时。

30

向该反应溶液引入 500 ml 的异丙醇，之后搅拌一会儿，用布氏漏斗进行过滤，用 1L 的异丙醇和 10L 的水进行洗涤，真空干燥。得到的阳离子型吸附树脂的产量为约 240 g。树脂的粒径为 84 μm ，及离子吸附容量为 2.4 mmol/g。通过 EDX 测量 S（硫）的吸附官能团的分布指数为 0.7。

实施例 2

在实施例 1 中得到的 100 mL 离子吸附树脂装填到 15mm \varnothing 的玻璃柱中，用 1N 的硝酸再生。然后，80 $^{\circ}\text{C}$ 热的超纯水以 100 mL/min 的流速通过树脂 48 小时，得到 ΔTOC 。

在洗涤开始时， ΔTOC 为约 500 ppb，但在洗涤 24 小时后，其稳定到约 20 ppb。之后，当室温下超纯水通过树脂时， ΔTOC 下降到 1 ppb 或以下。

而且， Δ 微粒为 0.05/mL。

对比实施例 1

以如实施例 2 相同的方式评价 ΔTOC 的离子交换树脂，不同之处在于使用 Mitsubishi Chemical Co., Ltd.制造的离子交换树脂“DIAION PK212”（商标）代替实施例 2 中的离子交换树脂。当热的超纯水通过树脂时，即使在水通过 48 小时后 ΔTOC 为 120~150 ppb，室温下超纯水随后通过树脂时， ΔTOC 为 10~15 ppb。而且， Δ 微粒为 0.3/mL，其比实施例 1 大一位数。

实施例 3

以入实施例 1 相同的方式，250 g Asahi Kasei Kabushiki Kaisha 制造的重均分子量为 200,000 的聚乙烯粉末“SUNFINE SH801”（商标）用 100 kGy 的 γ 射线辐射。树脂的 MI 值为 0.08/10 min，粒径为 86 μm 。1L 的异丙醇中溶解 300 g 氯甲基苯乙烯和 43.6 g 二乙烯苯得到的溶液

在 50°C 用氮气鼓泡 30 分钟，并利用 γ 射线向得到的溶液中引入 250 g 聚乙烯粉末。3 小时过后，混合物通过布氏漏斗进行过滤，用 1L 的二氯甲烷洗涤，真空干燥。产量为 480 g，形成的交联层的重量为 92%。得到的交联粒子浸渍于其中溶解 30%三甲胺的异丙醇溶液中，随后在 5
35°C 下使反应进行 50 小时以使交联粒子转化为季铵型。得到的阴离子型离子交换树脂用乙醇和水进行洗涤，之后用乙醇进行取代，用真空干燥器干燥。测量的阴离子型离子交换树脂的离子交换容量为 3.26 mmol/g。得到的粒子的粒径为 88 μm 。在用 Cl（氯）取代交换基团后测量的吸附官能团的分布指数为 0.6。

10

以入实施例 2 相同的方式评价来自阴离子型离子交换树脂的 TOC 的溶解，发现在用 80°C 热的超纯水洗涤 48 小时后的 ΔTOC 为 1 ppb 或以下。

15

而且， Δ 微粒的量为 0.07/mL。

实施例 4

以入实施例 1 相同的方式，250 g Asahi Kasei Kabushiki Kaisha 制造的聚乙烯粉末“SUNFINE SH801”（商标）用 100 kGy 的 γ 射线辐射。树脂的 MI 值为 0.08/10 min，粒径为 86 μm 。1L 的异丙醇中溶解 20
300 g 甲基丙烯酸缩水甘油酯和 43.6 g 二乙烯苯得到的溶液在 30°C 用氮气鼓泡以除去溶解氧，并利用 γ 射线向得到的溶液中引入 250 g 聚乙烯粉末。反应进行 0.5 小时后，取出接枝的树脂粉末用异丙醇进行洗涤。将得到的接枝共聚物引入其中含有溶解的 10wt%氨基二乙酸钠的体积比为 1:1 的二甲亚砷和水的混合物中，随后在 80°C 下进行反应 72
25 小时。这样得到的螯合型离子吸附树脂的离子交换容量为 0.86 mmol/g。

以入实施例 2 相同的方式评价来自该螯合型离子交换树脂的 TOC 的溶解，发现在用 80°C 热的超纯水洗涤 48 小时后的 ΔTOC 为 1 ppb
30

或以下。 Δ 微粒的量为 0.05/mL。

<烧结体的实施例（通过烧结其中引入吸附官能团的粒子和热塑性树脂粒子的混合物得到）

5

实施例 5

在实施例 1 中的合成的阳离子型离子吸附树脂和聚乙烯粉末（由 200 目的金属网筛分的“SUNFINE SH 801”，粒径为 84 μm ），以 50/50 的质量比混合。具有外/内径为 60 mm \varnothing /50 mm \varnothing 的铝挤出管同心地置于具有外/内径为 80 mm \varnothing /70 mm \varnothing 的铝挤出管内。使用这样的双管作为金属模，将上述的粉末混合物通过振动装填机装填于这些管的空间中，使其在 150°C 的热空气干燥器下保持 20 分钟进行烧结。得到的烧结体的平均孔径为 22 μm 及孔隙率为 42%。

15

在得到的筒状烧结体的底部和顶部上分别提供由聚乙烯制造的板和透水口，以制造如图 2 示意的筒状过滤器。将该过滤器置于商业可获得的由 PFA 制造的筒状过滤器室中，1N 的硝酸通过以进行再生。之后，以入实施例 2 相同的方式评价 TOC 的溶解。水通道的方向是所谓的外部压力过滤的方向，其为图 2 中从筒的外部到内部的方向。

20

用 80°C 热的超纯水洗涤 48 小时后的 Δ TOC 为 1 ppb 或以下。离子交换容量为 0.72 mmol/g。 Δ 微粒的量为-0.3/mL，意味着微粒的数量在处理的水中更少。透水率为 21,000,000 L/m² · hr · MPa。

25

实施例 6

如实施例 5 相同的方式得到阴离子型烧结体，不同之处在于使用在实施例 3 中合成的阴离子型离子交换树脂取代实施例 1 中合成的阳离子型离子交换树脂。得到的烧结体的平均孔径为 21 μm 及孔隙率为 40%。以入实施例 5 相同的方式评价 TOC 的溶解，结果用 80°C 热的超纯水洗涤 48 小时后的 Δ TOC 为 1 ppb 或以下。 Δ 微粒的量为-0.04/mL，

30

近乎接近于 0。而且得到的阴离子型多孔离子吸附烧结体的离子交换容量为 0.96 mmol/g。透水量为 20,800,000 L/m² · hr · MPa。

实施例 7

5 如实施例 5 相同的方式得到螯合型多孔离子吸附体，不同之处在于使用在实施例 4 中合成的螯合型离子吸附树脂取代实施例 1 中合成的阳离子型离子吸附树脂。得到的离子吸附体的平均孔径为 23 μm 及孔隙率为 42%。

10 以入实施例 5 相同的方式评价来自该螯合型多孔离子吸附体的 TOC 的溶解，结果用 80°C 热的超纯水洗涤 48 小时后的 ΔTOC 为 1 ppb 或以下。Δ微粒的量为 -0.2/mL，即，出口的微粒数量更小。而且得到的多孔离子吸附体的离子交换容量为 0.36 mmol/g。

15 实施例 8

为测量过滤通过实施例 5 和 7 的过滤器之前和之后水的质量，含有极低量金属离子的模型纯水通过过滤器，分析提供水中的金属离子和通过过滤器的处理的水中的金属离子。以 20 L/min 的速度通过实施例 5 和 7 过滤器的水的流通进行 50 天。结果列于表 1 中。

20

表 1

	过滤前的水	通过实施例 5 的阳离子型的烧结体的过滤水	通过实施例 7 的螯合型的烧结体的过滤水
Zn 离子的浓度 (ppb)	0.2	ND	ND
Na 离子的浓度 (ppt)	0.97	0.45	

在使用阴离子型多孔吸附体和螯合型多孔离子吸附体的情况下，可以清楚地识别超纯水中的 Zn 浓度的减少。在阳离子吸附体的情况，
25 也可以识别 Na 浓度的减少。即，金属离子吸附到离子吸附烧结体上。

<烧结体的实施例（在将官能团转化为金属盐后烧结）>

实施例 9

5 在实施例 1 中的合成的阳离子型离子吸附树脂浸渍于 1N 的 NaOH 水溶液中，之后用水过滤洗涤使其转化为 Na 型。通过真空干燥器干燥的该 Na 型阳离子吸附树脂和聚乙烯粉末（利用 200 目的金属网筛分“SUNFINE UH901”得到，粒径为 83 μm ），以 50/50 的质量比混合。具有外/内径为 60 mm \varnothing /50 mm \varnothing 的铝挤出管同心地置于具有外/内径为 80 mm \varnothing /70 mm \varnothing 的铝挤出管内。使用这样的双管作为金属模，
10 将上述的粉末混合物通过施加一些振动装填于这些管之间形成的空间中。使粉末混合物在 180 $^{\circ}\text{C}$ 的热空气干燥器中保持 20 分钟进行烧结。得到的烧结体的平均孔径为 23 μm 及孔隙率为 43%。

15 在得到的筒状烧结体的底部和顶部上分别提供由聚乙烯制造的片和滤水孔，以制造如图 2 示意的筒状过滤器。将该过滤器置于商业可获得的由 PFA 制造的筒状过滤器室中，1N 的硝酸通过以进行再生。之后，评价 TOC 的溶解，结果用 80 $^{\circ}\text{C}$ 热的超纯水洗涤 48 小时后的 ΔTOC 为 1 ppb 或以下。多孔离子吸附体的离子交换容量为 0.93 mmol/g。即，
20 尽管可以在相对高温下进行烧结，但没有观察到吸附官能团的分解，也没有观察到由于热溶解引起的 TOC 组分的增加。 Δ 微粒的量为 0.1/mL，微粒的数量在处理的水中一定程度上更少。透水率为 22,000,000 L/m 2 · hr · MPa。

<烧结体的实施例（在官能团卤化后烧结）>

25 实施例 10

在实施例 3 中合成的阴离子型离子吸附树脂浸渍于 1N 的盐酸水溶液中，之后用水过滤洗涤使其转化为 Cl 型。通过真空干燥器干燥该 Cl 型阴离子吸附树脂，以如实施例 9 相同的方式得到阴离子型多孔离子吸附体。得到的吸附体的平均孔径为 21 μm 及孔隙率为 39%。

30

评价来自阴离子型多孔吸附体的 TOC 的溶解，结果用 80°C 热的超纯水洗涤 48 小时后的 Δ TOC 为 1 ppb 或以下。离子吸附体的离子交换容量为 0.65 mmol/g。 Δ 微粒的量为-0.04/mL，即从烧结体中没有产生微粒。透水率为 19,500,000 L/m² · hr · MPa。

5

<烧结体的实施例（在烧结交联的树脂粒子和热塑性树脂的混合物后，引入官能团）>

实施例 11

Asahi Kasei Kabushiki Kaisha 制造的聚乙烯粉末 SUNFINE UH901 用 200 目的金属网进行筛分以得到粒径为 86 μ m 粒径的聚乙烯粒子。250 g 得到的粒子引入具有铝蒸气沉积的聚乙烯袋中用氮气密封，其然后用 100 kGy 的 γ 射线辐射。在 1L 的异丙醇中溶解 375 g 的苯乙烯和 54.5 g 的二乙烯苯（纯度为 55%），溶液加热到 50°C，并用氮气鼓泡 30 分钟以除去溶解的氧。在用氮气鼓泡下利用 γ 射线向得到的溶液引入上述的 SUNFINE UH901。混合物搅拌 3 小时，反应淤浆用布氏漏斗进行过滤，用 3L 的二氯甲烷洗涤，真空干燥。得到的接枝共聚物的产量为 410 g，形成的交联层的重量为 64%。共聚物的粒径为 87 μ m。

15

实施例 12

在实施例 11 中的合成的交联粒子和利用 200 目的金属网筛分 SUNFINE UH901 得到的粒径为 85 μ m 的聚乙烯粒子，以 50/50 的重量比混合。得到的粒子混合物装填入具有通道形式为 25 mm \varnothing ×3 mmt 盘片的铝金属模中，通过在热空气干燥器中于 180°C 下加热 30 分钟进行烧结。得到的烧结体的平均孔径为 22 μ m 及孔隙率为 41%。

20

在 500 mL 另外的烧瓶中加入 200 mL 的二氯甲烷和上述制备的 25 mm \varnothing ×3 mmt 的烧结体，随后冷却到 5°C 或以下，然后加入 0.26 g 的氯磺酸并搅拌。在加入完成后，内容物加热到 30°C 并在此温度下保持 3 小时。之后，加入 20 mL 的乙醇，30 分钟后，取出烧结体用乙醇

25

和水进行洗涤，并真空干燥。

其中引入阴离子交换基团的烧结体的孔径为 21 μm 及孔隙率为 41%。离子交换容量为 0.87 mmol/g。将烧结体置于专用的夹持装置中
5 测量 ΔTOC ，其中通过纯水，为 1 ppb 或以下， Δ 微粒的量近乎接近 0/
mL。

对比实施例 2

在另外的烧瓶中加入实施例 11 得到的 50 g 交联的树脂粒子和 200
10 mL 二氯甲烷，随后冷却到 5°C，然后逐滴加入 17.5 g 氯磺酸并搅拌。
在加入完成后，内容物加热到 30°C 并在此温度下保持 3 小时。之后，
加入 50 mL 乙醇，内容物保持 30 分钟后，通过布氏漏斗进行过滤，
用乙醇和纯水进行洗涤，并真空干燥。得到磺化的树脂粒子，和通过
15 200 目金属网筛分 SUNFINE UH91 得到的粒径为 84 μm 的粒子以 50/50
的比例混合。得到的混合物的离子交换容量为 0.82 mmol/g。将该混合
物装填到如实施例 9 中使用的金属模中，利用热空气干燥器于 180°C
下加热 30 分钟进行烧结。得到的烧结体的离子交换容量为 0.55
mmol/g。即，离子交换容量降低到烧结前的约 70%。

20 实施例 13

以与实施例 11 相同的方式，250g 用 200 目金属网进行筛分(Asahi
Kasei Kabushiki Kaisha 制造的) SUNFINE UH901 得到的粒径为 86 μm
的聚乙烯粉末，用 100 kGy 的 γ 射线辐射。在 1L 的异丙醇中溶解 375 g
氯甲基苯乙烯和 54.5 g 二乙烯苯（纯度为 55%）制备的溶液在 50°C
25 并用氮气鼓泡 30 分钟，利用 γ 射线辐射向得到的溶液中引入 250 g 聚
乙烯粒子。3 小时过后，混合物通过布氏漏斗进行过滤，用 1L 的丙酮
洗涤，真空干燥。得到的交联粒子的产量为 470 g。形成的交联层重
量为 88%。粒径为 87 μm 。

30 实施例 14

在实施例 13 中的合成的交联粒子和通过 200 目金属网筛分 SUNFINE UH901 得到的粒径为 85 μm 的聚乙烯粒子，以 50/50 的重量比混合。得到的粒子混合物装填入具有通道形式为 25 mm \varnothing ×3 mmt 盘片的铝金属模中，通过在热空气干燥器中于 180°C 下加热 30 分钟进行烧结。

在 500 mL 另外的烧瓶中加入 200 mL 的异丙醇和上述制备的 25 mm \varnothing ×3 mmt 的烧结体，在 35°C 下反应进行 50 小时以使其转化为季铵形式。在反应完成后，取出烧结体，用乙醇和水进行洗涤，并真空干燥。

得到的阴离子型多孔离子吸附体的离子交换容量为 0.95 mmol/g。

15 对比实施例 3

实施例 13 中得到的交联的粒子浸渍于其中含有溶解的 30%三甲胺的异丙醇中，在 35°C 下反应进行 50 小时，以使其转化为季铵形式。得到的阴离子型吸附树脂用乙醇和水进行洗涤，然后用乙醇进行取代，并利用真空干燥器进行干燥。

得到的季铵形式的树脂粒子和通过 200 目金属网筛分 SUNFINE UH901 得到的粒径为 85 μm 的聚乙烯粒子，以 50/50 的重量比混合。混合物的离子交换容量为 0.93 mmol/g。将得到的混合物装填入如实施例 9 中使用的相同的铝金属模中，通过在热空气干燥器中于 180°C 下加热 30 分钟进行烧结。得到的烧结体的离子交换容量为 0.28 mmol/g。即，离子交换容量降低到烧结前的约 30%。

实施例 15

以与实施例 11 相同的方式，250g（用 200 目金属网进行筛分 Asahi Kasei Kabushiki Kaisha 制造的 SUNFINE SH801 得到粒径为 84 μm 的

5 粒子) 聚乙烯粒子, 用 100 kGy 的 γ 射线辐射。在 1L 的异丙醇中溶解 300 g 甲基丙烯酸缩水甘油酯和 43.6 g 二乙烯苯制备的溶液在 30°C 下并用氮气鼓泡以除去溶解的氧, 利用 γ 射线辐射向得到的溶液中引入 250 g 上述的聚乙烯粒子。反应在 30°C 下进行 0.5 小时, 取出接枝交联产物, 用异丙醇进行洗涤。得到的接枝共聚物的产量为 395 g。得到的交联产品的产量为 58%, 粒径为 84 μm 。

10 得到的接枝共聚物和通过 200 目金属网筛分 SUNFINE UH901 得到的粒径为 85 μm 的聚乙烯粒子, 以 50/50 的重量比混合。得到的粒子混合物装填入具有通道形式为 25 mm \varnothing ×3 mm 的铝金属模中, 通过在热空气干燥器中于 180°C 下加热 30 分钟进行烧结。得到的烧结体的平均孔径为 20 μm 及孔隙率为 39%。

15 在 500 mL 另外的烧瓶中加入含有 10wt% 氨基二乙酸钠的二甲亚砷和水的混合溶液 (体积比 1:1) 和上述制备的 25 mm \varnothing ×3 mm 的烧结体, 在 80°C 下反应进行 72 小时。在反应完成后, 取出烧结体, 用水进行洗涤, 并真空干燥。在得到的螯合型多孔离子吸附体中, 引入的螯合交换基团的量为 1.75 mmol/g。

20 <烧结体的实施例 (通过辐射接枝向其中引入官能团) >
实施例 16

25 用 100 kGy 的 γ 射线辐射由 Asahi Kasei Kabushiki Kaisha 制造的 SUNFINE AQ-800 的片状聚乙烯粒子 (粒径为 20 μm , 膜厚为 2 mm, 及孔隙率为 35%) 烧结体。在 1L 的异丙醇中溶解 80 g 苯乙烯和 6 g 二乙烯苯 (纯度为 55%) 制备的溶液加热到 70°C, 并用氮气鼓泡 30 分钟以除去溶解的氧。利用 γ 射线辐射向得到的该单体溶液中引入一共 60 g 从上述的 SUNFINE AQ-80 切割的 47 mm \varnothing 的盘片。反应进行 5 小时并搅拌, 取出烧结体, 用异丙醇进行洗涤, 然后利用 50°C 的真空干燥器干燥 2 小时。干燥后的总重量为 109 g, 产生的交联层的量为 82%。得到的其中形成交联层的烧结体的孔径为 20 μm , 孔隙率为

30

34%。

将得到的烧结体浸渍于二氯甲烷，然后逐滴加入含有 10%溶解的氯磺酸的二氯甲烷溶液，随后，在冰冷却的温度下反应进行 1 小时，
5 然后在室温下进行另外 30 分钟以引入氯磺酸。

得到的阳离子型吸附体的离子交换容量为 1.87 mmol/g，透水量为 24,100,000 L/m² · hr · MPa。其平均孔径为 19 μm，及孔隙率为 33%。

10 切割一部分阳离子吸附体，分析构成烧结体的粒子的断面中磺酸基的分布以得到吸附官能团的分布指数为 0.8。

实施例 17

用 100 kGy 的γ射线辐射 AQ-800。在 1L 的异丙醇中溶解 120 g
15 氯甲基苯乙烯和 6 g 二乙烯苯（纯度为 55%）制备的溶液加热到 50°C，并用氮气鼓泡 30 分钟以除去溶解的氧。利用γ射线辐射向得到的该单体溶液中引入一共 60 g 从上述的 SUNFINE AQ-80 切割的 47 mm∅的盘片。反应进行 2 小时并搅拌，取出烧结体，用异丙醇进行洗涤，然后利用空干燥器干燥。干燥后的总重量为 105 g，形成的交联层的量为
20 75%。得到的其中形成交联层的烧结体的孔径为 19 μm，孔隙率为 30%。

将得到的烧结体浸渍于其中含有溶解的 30%三甲胺的异丙醇中，在 35°C 下反应进行 50 小时以使引入的氯甲基苯乙烯转化为季铵形式。
25 得到的阴离子型吸附体用乙醇和水进行洗涤，然后用乙醇进行取代，用真空干燥器进行干燥。

引入阴离子型吸附体中的阳离子交换基团的量（离子交换容量）为 3.26 mmol/g，透水量为 19,000,000 L/m² · hr · MPa。其平均孔径为
30 19 μm，及孔隙率为 30%。将烧结体浸渍于 NaCl 水溶液中以使 Cl 离

子吸附到阴离子离子交换基团中，然后构成烧结体的粒子的断面中经 EDX 分析以确定 Cl。结果，阴离子交换基团的分布指数为 0.75。

实施例 18

5 在实施例 16 和 17 中合成的含有阳离子和阴离子交换基团的烧结体置于专用的夹持装置中，超纯水通过其中，测量处理的水的电阻率和 TOC 浓度。

10 从开始通入水 24 小时过后的电阻率为对于阴离子吸附体为 18.2，阴离子吸附体为 18.1，而提供的水的其本身的电阻率为 18.1。对于提供的水的 TOC 为 2.0 ppb，对于阳离子吸附体为 2.0，对于阴离子吸附体为 1.9。因此，既没有离子杂质也没有 TOC 洗出。

实施例 19

15 以如实施例 8 相同的方式测量实施例 16 的阴离子吸附烧结体的 Zn 和 Na 的吸附性。结果列于表 2 中。

表 2

	过滤前的水	通过实施例 16 的阴离子型的烧结体过滤的水
Zn 离子的浓度 (ppb)	0.19	0.01
Na 离子的浓度 (ppt)	0.98	0.44

20 在模型纯水中的 Zn 和 Na 的浓度由于使用阳离子吸附体明显地减少，发现离子吸附性是优异的。

对比实施例 4

25 作为对比实施例，其中在没有交联层的情况下引入阴离子交换基团，实施例 17 中使用的 SUNFINE AQ-800 浸渍于 80°C 的浓缩的硫酸中 8 小时以得到磺化的烧结体。

得到的烧结体是整体上是棕色的，某些部分是烧焦的黑色。当烧结体用手接触时，其中有明显的粒子掉落。

5 从烧结体切割的 47 mm \varnothing 的盘片置于专用的夹持装置上，通过水以测量 Δ TOC 和 Δ 微粒。结果， Δ TOC 为 25 ppb，其为本发明烧结体的 25 倍。

Δ 微粒的量为 1.8/mL，其高出两位数。当处理的水用无纺布物过滤时，在无纺布物上过滤出具有明显尺寸的黑色材料。

10

工业的可应用性

15 本发明提供优异的吸附构造，其几乎不产生杂质例如 TOC，而且无污染处理的水或气体。其具有优异的透水率和透气率，可以去除甚至是极低浓度的杂质。特别是，本发明提供一种多孔吸附体，可将超纯水中的金属离子减少到极低的浓度。

生产具有吸附性烧结体的方法

图1

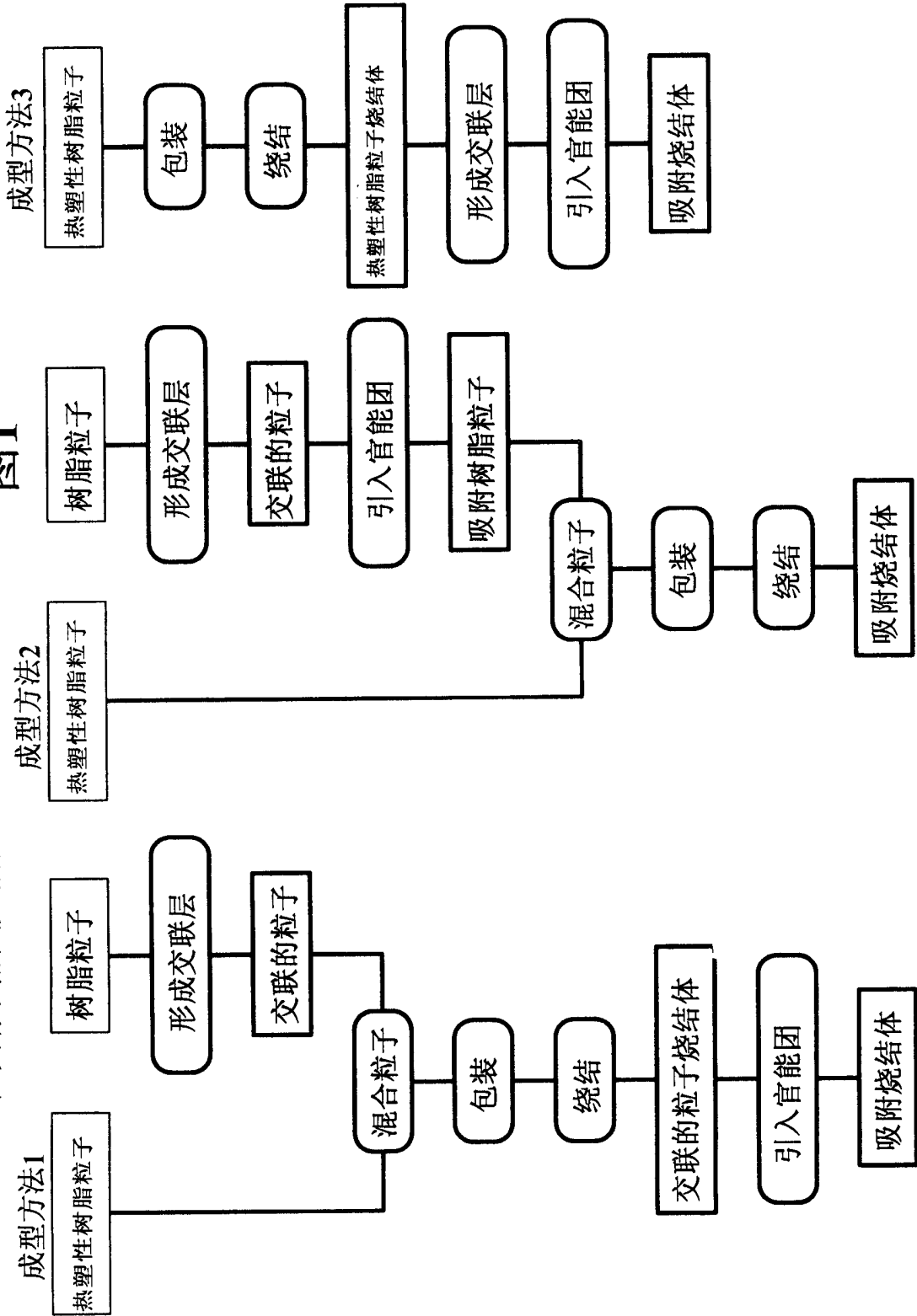
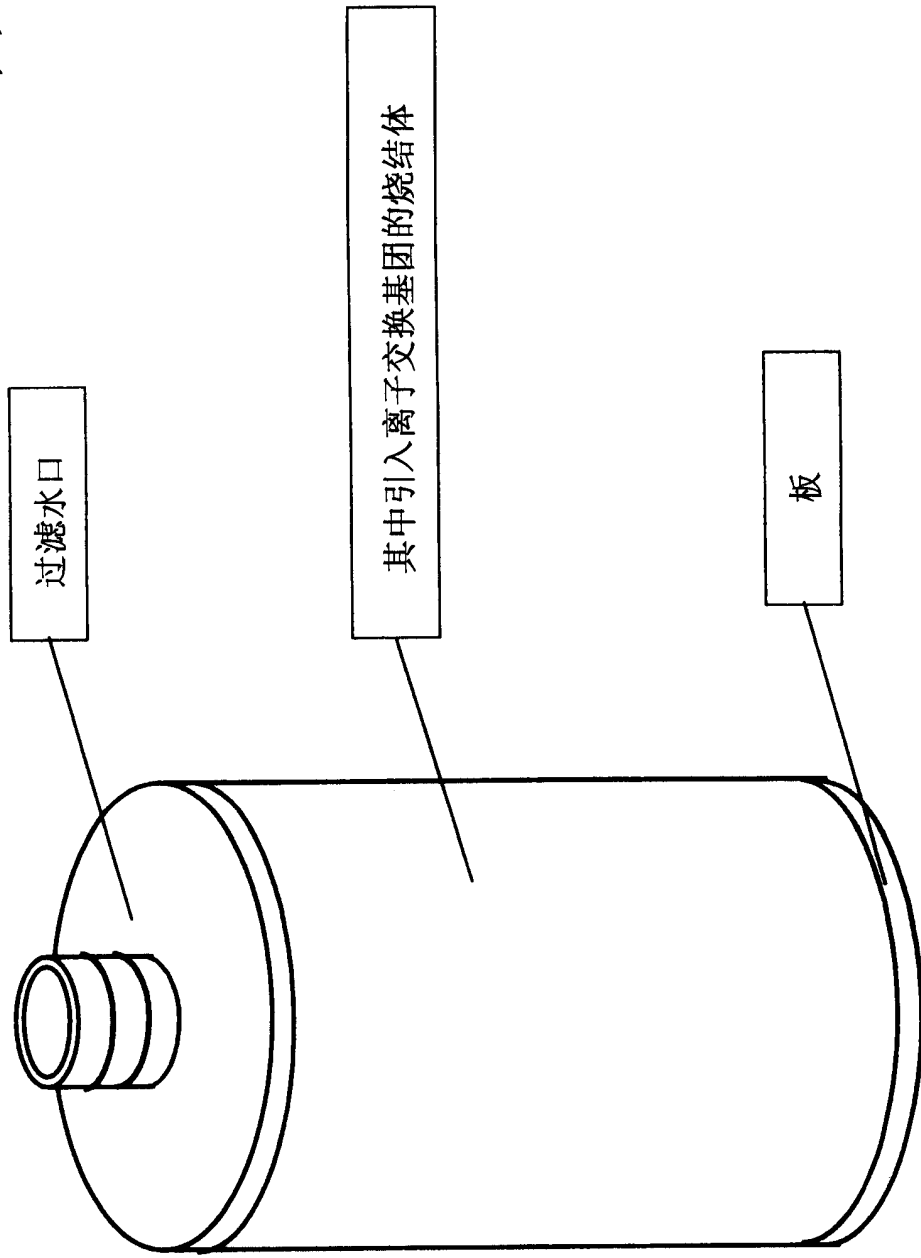


图2



1、一种聚烯烃树脂粒子的多孔烧结体，在其表面上包括通过接枝聚合物链结合的具有吸附性的官能团。

5

2、如权利要求 1 的烧结体，其中所述的孔是由热塑性树脂粒子熔接形成的间隙，平均孔径为 1 μm 或以上小于 100 μm 。

10

3、如权利要求 1 的烧结体，其中烧结体的孔隙率为 20%或以上小于 60%。

4、如权利要求 1 的烧结体，其中烧结体中具有吸附性官能团的浓度为 0.3 mmol/g 或以上，小于 10 mmol/g。

15

5、如权利要求 1 的烧结体，其中具有吸附性的官能团固定于构成烧结体的热塑性树脂粒子的表面上。

6、如权利要求 1 的烧结体，其中具有吸附性的官能团是离子交换基团。

20

7、一种多孔烧结体，包括热塑性树脂粒子和聚烯烃树脂粒子的混合物，所述的聚烯烃树脂粒子包括在表面上通过接枝聚合物链结合的具有吸附性的官能团。

25

8、如权利要求 7 的烧结体，其中所述的孔是构成烧结体的粒子熔接形成的间隙，平均孔径为 1 μm 或以上，小于 100 μm 。

9、如权利要求 7 的烧结体，其中烧结体的孔隙率为 20%或以上，小于 60%。

30

10、如权利要求 7 的烧结体，其中热塑性树脂包括聚烯烃。

11、如权利要求 7 的烧结体，其中烧结体中具有吸附性官能团的浓度为 0.3 mmol/g 或以上，小于 10 mmol/g。

5

12、如权利要求 7 的烧结体，其中在整个烧结体中通过接枝聚合物链结合的具有吸附性官能团的比例为 10wt%或以上，小于 70wt%。

13、如权利要求 7 的烧结体，其中具有吸附性的官能团固定于树脂粒子的表面上。

10

14、如权利要求 7 的烧结体，其中具有吸附性的官能团是离子交换基团。

15、一种聚烯烃树脂粒子，包括通过接枝聚合物链结合的具有吸附性的官能团，所述的聚烯烃选自聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯-1 共聚物、乙烯-己烯-1 共聚物、乙烯-戊烯-1 共聚物、乙烯-辛烯-1 共聚物、乙烯-4-甲基戊烯-1 共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物及乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物。

15

20

16、如权利要求 15 的树脂粒子，其中具有吸附性的官能团固定于树脂粒子的表面上。

17、如权利要求 15 的树脂粒子，其中具有吸附性官能团的浓度为 0.3 mmol/g 或以上，小于 10 mmol/g。

25

18、如权利要求 15 的树脂粒子，其中具有吸附性的官能团为离子交换基团。

19、如权利要求 15 的树脂粒子，其中树脂粒子的粒径为 300 μm

30

或以上。

20、一种生产烧结体的方法，包括：

5 烧结粒径为 300 μm 或以下的热塑性树脂粒子及粒径为 300 μm 或以下的其上结合有具有吸附性官能团的交联树脂粒子，以制备多孔的树脂基质，及

将具有吸附性的官能团结合到树脂基质上。

10 21、如权利要求 20 的方法，其中相对于混合物的总重量，具有吸附性官能团可结合到其上的交联树脂粒子的混合比例为 10wt%或以上，小于 70wt%。

22、如权利要求 20 的方法，其中热塑性树脂粒子包括聚烯烃。

15 23、如权利要求 20 的方法，其中交联的树脂粒子是具有通过接枝反应形成的交联层的树脂粒子。

24、如权利要求 20 的方法，其中交联的树脂粒子是其上形成有交联层的聚烯烃树脂粒子。

20

25、如权利要求 20 的方法，其中具有吸附性的官能团是离子交换基团。

26、一种生产烧结体的方法，包括：

25 烧结粒径为 300 μm 或以下的热塑性树脂粒子及粒径为 300 μm 或以下的其上通过接枝聚合物链结合有具有吸附性官能团的树脂粒子。

30 27、如权利要求 26 的方法，其中相对于混合物的总重量，具有吸附性的官能团通过接枝聚合物链可结合到其上的树脂粒子的混合比例为 10wt%或以上，小于 70wt%。

28、如权利要求 26 的方法，其中热塑性树脂粒子包括聚烯烃。

5 29、如权利要求 26 的方法，其中具有吸附性官能团通过接枝聚合物链结合到其上的树脂粒子，是具有吸附性的官能团通过接枝聚合物链结合到其上的聚烯烃树脂粒子。

30、如权利要求 26 的方法，其中具有吸附性的官能团固定于树脂粒子的表面上。

10

31、如权利要求 26 的方法，进一步包括：
在烧结前，将具有吸附性的官能团转化为金属盐。

15 32、如权利要求 26 的方法，其中具有吸附性的官能团是离子交换基团。

33、一种生产具有吸附性的官能团结合到其表面上的烧结体的方法，包括：

20 在热塑性树脂粒子的烧结体表面上形成交联层，及
使具有吸附性并能够反应的官能团与交联层进行反应。

34、如权利要求 33 的方法，其中构成热塑性树脂粒子烧结体的热塑性树脂粒子的粒径为 300 μm 或以下。

25 35、如权利要求 33 的方法，其中热塑性树脂粒子包括聚烯烃。

30 36、如权利要求 33 的方法，其中交联层是这样形成的，即用辐射辐照热塑性树脂粒子的烧结体，并使烧结体在不使热塑性树脂膨胀的溶剂中，搅拌下与反应性单体接触，具有吸附性并能够反应的官能团在液相中与交联层进行反应。

37、如权利要求 33 的方法，其中具有吸附性的官能团是离子交换基团。

5 38、一种生产具有吸附性的官能团结合到其表面上的树脂粒子的方法，包括：

 在聚烯烃树脂粒子的表面上形成交联层，所述的聚烯烃选自聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯-1 共聚物、乙烯-己烯-1 共聚物、乙烯-戊烯-1 共聚物、乙烯-辛烯-1 共聚物、乙烯-4-甲基戊烯-1
10 共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物及乙烯-（甲基）丙烯酸酯共聚物，及

 使交联层与具有吸附性并能够反应的官能团与交联层进行反应。

 39、如权利要求 38 的方法，其中树脂粒子的粒径为 300 μm 或以
15 下。

 40、如权利要求 38 的方法，其中交联层是这样形成的，即用辐射辐照树脂粒子，并使树脂粒子在不使树脂粒子膨胀的溶剂中，搅拌下与反应性单体接触，具有吸附性并能够反应的官能团在液相中与交
20 联层进行反应。

 41、如权利要求 38 的方法，其中具有吸附性的官能团是离子交换基团。