



(21) 申请号 201880039298.3

(22) 申请日 2018.06.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110740808 A

(43) 申请公布日 2020.01.31

(30) 优先权数据
62/520,792 2017.06.16 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.12.12

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2018/054312 2018.06.13

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/229677 EN 2018.12.20

(73) 专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 M·S·文德兰德 M·W·科贝

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

专利代理师 李勇 徐一琨

(51) Int.Cl.
B01J 20/26 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 105829366 A, 2016.08.03
CN 103119436 A, 2013.05.22
US 5174938 A, 1992.12.29
WO 2011088185 A2, 2011.07.21
CN 105829365 A, 2016.08.03
US 2016311996 A1, 2016.10.27
US 2003144421 A1, 2003.07.31
WO 2016081226 A1, 2016.05.26
US 6540936 B1, 2003.04.01

审查员 秦晨晨

权利要求书3页 说明书32页

(54) 发明名称

醛的聚合物吸附剂

(57) 摘要

本发明提供了包括甲醛在内的醛的聚合物吸附剂。更具体地,所述聚合物吸附剂为具有羧酸基团的水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料与具有至少两个伯氨基团和/或仲氨基团的含氮化合物的反应产物。所述含氮化合物离子地附接到所述聚合物吸附剂内的所述水解二乙烯基苯/马来酸酐上,并且具有可用于与醛反应的至少一个伯氨基团和/或仲氨基团。此外,本发明提供了制备所述聚合物吸附剂的方法、在所述聚合物吸附剂上吸附醛(即,在使用条件下为挥发性的醛)的方法、由所述聚合物吸附剂上的醛吸附产生的组合物、包含所述聚合物吸附剂的复合颗粒、制备所述复合颗粒的方法、以及在所述复合颗粒上吸附醛的方法。

1. 一种在聚合物吸附剂上吸附甲醛的方法,所述方法包括:
提供聚合物吸附剂,所述聚合物吸附剂包含下列物质的反应产物:
 - a) 具有羧酸基团的水解二乙烯基苯-马来酸酐聚合物材料;以及
 - b) 具有至少两个式-NHR的氨基基团的含氮化合物,其中R为氢或烷基,并且其中所述含氮化合物以离子键附接到所述水解二乙烯基苯-马来酸酐聚合物材料上;
 将所述醛吸附在所述聚合物吸附剂上,所述醛由式(I)表示

$$\text{R}_2 - (\text{CO}) - \text{H}$$
 (I)
 其中 R_2 为氢、烷基、乙烯基或芳基,并且其中式(I)的所述醛的分子量不大于200。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中 R_2 为氢或甲基。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中基于所述聚合物吸附剂的重量计,所述聚合物吸附剂吸附0.5毫摩尔至15毫摩尔/克范围内的醛的量。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中所述聚合物吸附剂包含酸碱染料,并且其中当达到或快要达到所述聚合物吸附剂的醛吸附容量时,所述酸碱染料改变颜色。
5. 一种组合物,其包含:
 - (a) 聚合物吸附剂,所述聚合物吸附剂包含下列物质的反应产物:
具有羧酸基团的水解二乙烯基苯-马来酸酐聚合物材料;以及
具有至少两个式-NHR的氨基基团的含氮化合物,其中R为氢或烷基,并且其中所述含氮化合物以离子键附接到所述水解二乙烯基苯-马来酸酐聚合物材料上;以及
 - (b) 吸附在所述聚合物吸附剂上的醛,所述醛由式(I)表示

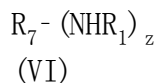
$$\text{R}_2 - (\text{CO}) - \text{H}$$
 (I)
 其中 R_2 为氢、烷基、乙烯基或芳基,并且其中式(I)的所述醛的分子量不大于200。
6. 根据权利要求5所述的组合物,其中所述水解二乙烯基苯-马来酸酐聚合物材料为二乙烯基苯-马来酸酐前体材料的水解产物,所述二乙烯基苯-马来酸酐前体材料由可聚合的组合物形成,所述可聚合的组合物包含
 - 1) 基于所述可聚合的组合物中单体的总重量计8重量%至65重量%的马来酸酐;
 - 2) 基于所述可聚合的组合物中单体的总重量计30重量%至85重量%的二乙烯基苯;以及
 - 3) 基于所述可聚合的组合物中单体的总重量计0重量%至40重量%的苯乙烯类单体,其中所述苯乙烯类单体为苯乙烯、烷基取代的苯乙烯或它们的组合。
7. 根据权利要求5所述的组合物,其中所述含氮化合物由式(V)表示

$$\text{R}_4\text{NHR}_1$$
 (V)
 其中
 R_1 为氢或烷基;
 R_4 为式- R_5 -NHR₆或-(C=NH)-NH₂的基团;
 R_5 为亚烷基、亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基、杂亚芳烷基、具有一个或多个-O-基团的杂亚烷基、或具有一个或多个-NH-基团的杂亚烷基,其中所述亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基和杂

亚芳烷基任选地被伯氨基团和/或仲氨基团取代;以及

R_6 为氢、烷基或 $-(C=NH)-NH_2$ 。

8. 根据权利要求5所述的组合物,其中所述含氮化合物由式(VI)表示



其中

R_1 为氢或烷基;

R_7 为烷烃的 z 价基团或杂烷烃的 z 价基团;以及

z 为在3至10范围内的整数。

9. 根据权利要求5至8中任一项所述的组合物,其中所述含氮化合物具有不大于2000道尔顿的分子量。

10. 根据权利要求5所述的组合物,其中所述聚合物吸附剂还包含酸碱染料。

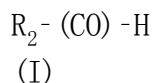
11. 一种在复合颗粒上吸附甲醛的方法,所述方法包括:

a) 提供复合颗粒,所述复合颗粒包含(a) 聚合物吸附剂和(b) 粘结剂,所述聚合物吸附剂包含下列物质的反应产物:

具有羧酸基团的水解二乙烯基苯-马来酸酐聚合物材料;以及

具有至少两个式 $-NHR$ 的氨基基团的含氮化合物,其中 R 为氢或烷基,并且其中所述含氮化合物以离子键附接到所述水解二乙烯基苯-马来酸酐聚合物材料上;

将所述醛吸附在所述聚合物吸附剂上,所述醛由式(I)表示



其中 R_2 为氢、烷基、乙烯基或芳基,并且其中式(I)的所述醛的分子量不大于200。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述水解二乙烯基苯-马来酸酐聚合物材料为二乙烯基苯-马来酸酐前体材料的水解产物,所述二乙烯基苯-马来酸酐前体材料由可聚合的组合物形成,所述可聚合的组合物包含

1) 基于所述可聚合的组合物中单体的总重量计8重量%至65重量%的马来酸酐;

2) 基于所述可聚合的组合物中单体的总重量计30重量%至85重量%的二乙烯基苯;以及

3) 基于所述可聚合的组合物中单体的总重量计0重量%至40重量%的苯乙烯类单体,其中所述苯乙烯类单体为苯乙烯、烷基取代的苯乙烯或它们的组合。

13. 根据权利要求11所述的方法,其中所述含氮化合物由式(V)表示



其中

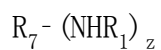
R_1 为氢或烷基;

R_4 为式 $-R_5-NHR_6$ 或 $-(C=NH)-NH_2$ 的基团;

R_5 为亚烷基、亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基、杂亚芳烷基、具有一个或多个 $-O-$ 基团的杂亚烷基、或具有一个或多个 $-NH-$ 基团的杂亚烷基,其中所述亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基和杂亚芳烷基任选地被伯氨基团和/或仲氨基团取代;以及

R_6 为氢、烷基或 $-(C=NH)-NH_2$ 。

14. 根据权利要求11所述的方法, 其中所述含氮化合物由式 (VI) 表示



(VI)

其中

R_1 为氢或烷基;

R_7 为烷烃的 z 价基团或杂烷烃的 z 价基团; 以及

z 为在3至10范围内的整数。

15. 根据权利要求11所述的方法, 其中所述含氮化合物具有不大于2000道尔顿的分子量。

醛的聚合物吸附剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年6月16日提交的美国临时专利申请62/520792的权益,该专利申请的公开内容以引用方式全文并入本文。

技术领域

[0003] 提供了醛的聚合物吸附剂、在聚合物吸附剂上吸附醛的方法、包含所述聚合物吸附剂的复合颗粒、以及由在所述聚合物吸附剂上吸附醛所产生的组合物。

背景技术

[0004] 甲醛为已知的致癌物和过敏原。因此,美国职业安全 and 卫生管理局 (OSHA) 规定,对于甲醛蒸气的八小时暴露极限值为每百万份0.75份,并且15分钟暴露极限值为每百万份2份。甲醛尽管具有毒性,但却是一种大量的工业化合物。例如,其用来制备广泛应用于各种建筑材料中的聚合物材料,所述建筑材料包括泡沫绝缘物、刨花板、地毯、油漆和清漆。残余甲醛从这些建筑材料中释气使甲醛成为最普遍的室内空气污染物之一。甲醛也是有机材料燃烧的副产物。因此,甲醛也是由汽车废气、甲烷燃烧、森林火灾和香烟烟雾引起的常见户外污染物。

[0005] 虽然在北美对建筑材料实行严格的甲醛释气限制,但在世界各地情况却并非如此。例如,在一些亚洲国家,对建筑材料实行的限制很少。加之更多地使用生物燃料来为家庭供暖和运行汽车,室内和室外的空气中都可能出现危险水平的甲醛蒸气。因此,迫切需要减轻人类对同时作为室内和室外空气污染物的甲醛蒸气的暴露的解决方案。

[0006] 甲醛的高挥发性(其在室温下为气体)使其极难单独通过物理吸附机理来捕获。然而,由于甲醛是反应性的,其可更容易通过化学吸附来捕获。采用化学吸附时,甲醛蒸气通过与吸附剂本身或与浸渍在吸附剂中的化学物质发生化学反应而被捕获。因此,制备甲醛的高容量吸附剂的关键是提供具有许多对甲醛的反应性位点的吸附剂。

[0007] 已用于捕获甲醛的一种典型的吸附剂材料是基于活性炭骨架。然而,活性炭的骨架是相对非活性的,并且这种非活性使得难以将高密度的反应性基团掺入到活性炭骨架自身中。出于这个原因,制备甲醛的吸附剂的大部分努力都集中在寻找可与甲醛反应的浸渍化学物质。因此,活性炭骨架通常用与甲醛反应的各种化学物质浸渍。用于甲醛捕获的两种最常见的浸渍化学物质是与磷酸共浸渍的氨基磺酸的钠盐和亚乙基脲。也已使用各种其他金属盐。

[0008] 一般来讲,浸渍对制备吸附剂而言有一些缺点。首先,浸渍化学物质可迁移,如果在同一产品中使用其他吸附剂,这尤其成问题。浸渍的另一个缺点在于它除去了活性炭对于吸附挥发性有机化合物(VOC)的能力。浸渍化学物质占据活性炭的孔,因此减少了可用于捕获仅由物理吸附捕获的非反应性蒸气的表面积。

发明内容

[0009] 提供了醛(包括甲醛)的聚合物吸附剂。更特别地,聚合物吸附剂为具有离子键合的含氮基团的离子聚合物材料。该聚合物吸附剂具有可与醛反应的伯氨基团和/或仲氨基团。此外,还提供了包含聚合物吸附剂的颗粒复合物,在聚合物吸附剂上吸附醛(即,在使用条件下有挥发性的醛)的方法,以及由醛在聚合物吸附剂上的吸附产生的组合物。

[0010] 在第一方面,提供了聚合物吸附剂。所述聚合物吸附剂为以下的反应产物:a)具有羧酸基团的水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料;b)具有至少两个式-NHR的氨基基团的含氮化合物,其中R为氢或烷基,并且其中所述含氮化合物以离子键附接到所述水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料上。

[0011] 在第二方面,提供了一种在聚合物吸附剂上吸附醛的方法。该方法包括提供如上所述的聚合物吸附剂,然后在聚合物吸附剂上吸附醛。所述醛由式(I)表示

[0012] $R_2 - (CO) - H$

[0013] (I)

[0014] 其中 R_2 为氢、烷基、乙烯基或芳基。式(I)醛的分子量通常不超过200克/摩尔。

[0015] 在第三方面,提供了一种组合物,其包括(a)如上所述的聚合物吸附剂和(b)在聚合物吸附剂上吸附的醛。所述醛由式(I)表示

[0016] $R_2 - (CO) - H$

[0017] (I)

[0018] 其中 R_2 为氢、烷基、乙烯基或芳基。式(I)醛的分子量通常不超过200克/摩尔。

[0019] 在第四方面,提供了一种制备聚合物吸附剂的方法。所述方法包括提供二乙烯基苯/马来酸酐前体聚合物材料。该方法还包括水解二乙烯基苯/马来酸酐前体聚合物材料以形成具有羧酸基团(-COOH基团)的水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料。该方法还包括使水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料与具有至少两个式-NHR的氨基的含氮化合物反应,其中R为氢或烷基。所述反应导致形成具有离子附接的含氮基团的聚合物吸附剂。

[0020] 在第五方面,提供了复合颗粒,其包括(a)如上所述的聚合物吸附剂和(b)粘结剂。

[0021] 在第六方面,提供了制备复合颗粒的方法,所述方法包括制备如上所述的聚合物吸附剂。所述方法还包括将所述聚合物吸附剂与粘结剂共混以形成共混材料,并由所述共混材料制备所述复合颗粒。

[0022] 在第七方面,提供了一种在复合颗粒上吸附(即捕获)醛的方法。所述方法包括提供如上所述的包含聚合物吸附剂和粘结剂的复合颗粒。该方法还包括将复合颗粒暴露于醛并在聚合物吸附剂上吸附醛。所述醛由式(I)表示

[0023] $R_2 - (CO) - H$

[0024] (I)

[0025] 其中 R_2 为氢、烷基、乙烯基或芳基。式(I)醛的分子量不超过200克/摩尔。

具体实施方式

[0026] 提供了聚合物吸附剂。此外,提供了制备聚合物吸附剂的方法,在聚合物吸附剂上吸附醛的方法,由聚合物吸附剂上的醛吸附产生的组合物,包含聚合物吸附剂的复合颗粒,制备复合颗粒的方法,以及在复合颗粒上吸附醛的方法。聚合物吸附剂通常为多孔的,其中

孔通常处于中孔和/或微孔的尺寸范围内。

[0027] 更具体地,聚合物吸附剂为具有羧酸基团(-COOH基团)的水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料与具有两个伯氨基团和/或仲氨基团的含氮化合物的反应产物。含氮化合物具有离子附接到聚合物吸附剂中的水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料上的第一伯氨基团和/或仲氨基团。此外,含氮化合物具有可与醛反应的至少一个第二伯氨基团和/或仲氨基团。

[0028] 聚合物吸附剂可用于吸附在室温或使用条件下有挥发性的醛。适宜的醛通常由式(I)表示

[0029] $R_2 - (CO) - H$

[0030] (I)

[0031] 其中 R_2 为氢、烷基、乙烯基或芳基。式(I)醛的分子量通常不超过200克/摩尔。在一些实施方案中,所述醛为甲醛(R_2 为氢)或乙醛(R_2 为甲基)。

[0032] 术语“一个”、“一种”和“该”可与“至少一个(种)”互换使用,是指一个(种)或多个(种)所述要素。

[0033] 术语“和/或”意指任一者或两者。例如,“A和/或B”意指仅A、仅B、或A和B两者。

[0034] 术语“烷基”是指烷烃的一价基团,该烷烃为饱和烃。该烷基可具有至少1个碳原子,至少2个碳原子,或至少3个碳原子,并且可具有至多20个碳原子,至多18个碳原子,至多16个碳原子,至多12个碳原子,至多10个碳原子,至多6个碳原子或至多4个碳原子。

[0035] 术语“(杂)亚烷基”是指杂亚烷基和/或亚烷基。

[0036] 术语“亚烷基”是指烷烃的二价基团。该亚烷基可具有至少1个碳原子,至少2个碳原子,或至少3个碳原子,并且可具有至多20个碳原子,至多18个碳原子,至多16个碳原子,至多12个碳原子,至多10个碳原子,至多6个碳原子或至多4个碳原子。

[0037] 术语“杂亚烷基”是指杂烷基的二价基团。该杂亚烷基具有一个或多个式 $-R_b-O-R_b-$ 或 $-R_b-NH-R_b-$ 的基团,其中 R_b 为如上文所定义的亚烷基。每个 R_b 通常具有1至10个碳原子、1至6个碳原子、1至4个碳原子、1至3个碳原子或1至2个碳原子。

[0038] 术语“(杂)芳基”是指杂芳基和/或芳基。

[0039] 术语“芳基”是指碳环芳族环化合物的一价基团。该芳基可具有至少5个碳原子,或至少6个碳原子,并且可具有至多20个碳原子,至多18个碳原子,至多16个碳原子,至多12个碳原子或至多10个碳原子。芳基可具有一个以上或更多的碳环芳族环。多个碳环芳族环可通过单键键合或稠合在一起。

[0040] 术语“杂芳基”是指杂环芳族环化合物的一价基团。杂芳基包含一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子。杂芳基可具有至少2个碳原子,至少3个碳原子,至少4个碳原子,或至少5个碳原子,并且可具有至少1个杂原子,至少2个杂原子或至少3个杂原子。杂芳基通常具有2至10个碳原子和1至5个杂原子,2至6个碳原子和1至3个杂原子,或2至4个碳原子和1至3个杂原子。杂芳基可具有一个或多个杂芳族环。所述一个或多个杂芳族环可稠合或以单键连接到另一个为碳环或杂环的芳族环上。

[0041] 术语“(杂)亚芳基”是指杂亚芳基和/或亚芳基。

[0042] 术语“亚芳基”是指碳环芳族环化合物的二价基团。该亚芳基可具有至少5个碳原子,或至少6个碳原子,并且可具有至多20个碳原子,至多18个碳原子,至多16个碳原子,至

多12个碳原子或至多10个碳原子。碳环亚芳基可具有一个以上或更多的碳环芳族环。多个碳环芳族环可通过单键键合或稠合在一起。

[0043] 术语“杂亚芳基”是指杂环芳族环化合物的二价基团。杂亚芳基包含一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子。杂亚芳基可具有至少2个碳原子,至少3个碳原子,至少4个碳原子,或至少5个碳原子,并且可具有至少1个杂原子,至少2个杂原子或至少3个杂原子。杂亚芳基通常具有2至10个碳原子和1至5个杂原子,2至6个碳原子和1至3个杂原子,或2至4个碳原子和1至3个杂原子。杂亚芳基可具有一个或多个杂芳族环。所述一个或多个杂芳族环可稠合或以单键连接到另一个为碳环或杂环的芳族环上。

[0044] 术语“(杂)亚芳烷基”是指杂亚芳烷基和/或亚芳烷基。

[0045] 术语“亚芳烷基”是指作为被芳基基团取代的亚烷基,被烷基基团取代的亚芳基或与亚烷基基团键合的亚芳基的二价基团。芳基、亚芳基和烷基基团与上文所定义的相同。

[0046] 术语“杂亚芳烷基”是指作为被杂芳基取代的亚烷基,被烷基基团取代的杂亚芳基,或键合到亚烷基基团上的杂亚芳基的二价基团。杂芳基、杂亚芳基和烷基基团与上文所定义的相同。

[0047] 术语“乙烯基”是指式 $\text{CHR}_8=\text{CR}_8$ -的基团,其中每个 R_8 独立地为氢或烷基(例如甲基)。

[0048] 术语“伯氨基团”是指式 $-\text{NHR}$ 的基团,其中 R 等于氢,并且术语“仲氨基团”是指式 $-\text{NHR}$ 的基团,其中 R 等于烷基。

[0049] 术语“聚合物”和“聚合物材料”可互换使用,并且是指使一种或多种单体反应而形成的材料。这些术语包括均聚物、共聚物、三元共聚物等。同样地,术语“聚合”和“使……聚合”是指制备聚合物材料的过程,所述聚合物材料可以是均聚物、共聚物、三元共聚物等。

[0050] 当涉及聚合物材料时,术语“多孔的”意指聚合物材料具有孔并且可吸附气体物质,诸如例如醛。在大多数实施方案中,聚合物吸附剂为多孔的。多孔材料诸如聚合物吸附剂可基于其孔的尺寸来表征。术语“微孔”是指直径小于2纳米的孔。术语“中孔”是指直径在2至50纳米范围内的孔。术语“大孔”是指直径大于50纳米的孔。聚合物材料的孔隙率可以由低温条件(例如,77K下的液氮)下聚合物材料吸附惰性气体如氮或氩的吸附等温线来表征。吸附等温线通常通过在约 10^{-6} 至约 0.98 ± 0.01 范围内的多种相对压力(p/p°)下测量聚合物材料对惰性气体诸如氮或氩的吸附而获得。然后使用各种方法分析等温线,诸如使用BET(布鲁诺尔-艾米特-泰勒(Brunauer-Emmett-Teller))法计算比表面积,以及使用密度泛函理论(DFT)表征孔隙率和孔径分布。

[0051] 术语“吸附着”以及诸如“吸附”、“被吸附”和“吸收”的类似词语是指通过吸附、吸收或两者向第二物质(例如聚合物材料,诸如聚合物吸附剂)添加第一物质(例如,诸如醛的气体)。同样,术语“吸附剂”是指通过吸附、吸收或两者吸附第一物质的第二物质。

[0052] 术语“表面积”是指材料表面(包括可触及的孔的内表面在内)的总面积。表面积通常由通过测量在一系列相对压力内在低温条件(即,77K下的液氮)下吸附在材料表面上的惰性气体如氮气或氩气的量所获得的吸附等温线来计算。术语“BET比表面积”是每克材料的表面积(通常, $\text{m}^2/\text{克}$),通常采用BET法在0.05至0.30的相对压力范围内由惰性气体的吸附等温线数据计算得出。

[0053] 术语“可聚合组合物”包含用来形成聚合物材料的反应混合物中含有的所有材料。

可聚合组合物包含(例如)单体混合物、有机溶剂、引发剂和其它任选组分。可聚合组合物中的一些组分(诸如有机溶剂)可能不发生化学反应,但可影响该化学反应以及所得的聚合物材料。

[0054] 术语“单体混合物”是指可聚合组合物中包含单体的那部分。更具体地,如本文所用,单体混合物包含至少二乙烯基苯和马来酸酐。

[0055] 术语“二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料”和“二乙烯基苯/马来酸酐前体聚合物材料”以及“前体聚合物材料”和“前体聚合物”可互换使用并且是指由二乙烯基苯、马来酸酐和任选的苯乙烯类单体制备的聚合物材料。该聚合物材料为水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料的前体。

[0056] 术语“水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料”和“水解聚合物材料”和“水解聚合物”可互换使用,并且是指通过用水解剂和任选的酸处理二乙烯基苯/马来酸酐前体聚合物材料形成的聚合物材料,使得水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料具有羧酸基团($-COOH$)。羧酸基团可与具有伯氨基团和/或仲氨基团的含氮化合物形成离子键。

[0057] 术语“苯乙烯类单体”是指苯乙烯、烷基取代的苯乙烯(例如,乙基苯乙烯)或它们的混合物。这些单体通常作为杂质存在于二乙烯基苯中。

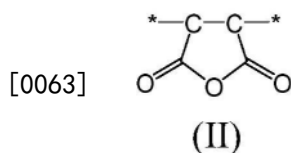
[0058] 术语“室温”是指在 $20^{\circ}C$ 至 $30^{\circ}C$ 的范围内、在 $20^{\circ}C$ 至 $25^{\circ}C$ 的范围内、在接近并包括 $25^{\circ}C$ 的范围内、或 $25^{\circ}C$ 的温度。

[0059] 在一个方面,提供了一种聚合物吸附剂。在另一方面,提供了一种制备聚合物吸附剂的方法。聚合物吸附剂通过使具有羧酸基团的水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料与具有至少两个式 $-NHR$ 的氨基基团的含氮化合物反应而形成,其中 R 为氢或烷基。所述至少两个氨基基团中的一个与水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料中的羧酸基团形成离子键。即,含氮化合物变成聚合物吸附剂的一部分。

[0060] 水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料由二乙烯基苯/马来酸酐前体聚合物材料形成。通常选择用来合成前体聚合物材料的条件使得该材料的BET比表面积等于至少 $100m^2/克$ 。

[0061] 前体聚合物材料(即,二乙烯基苯/马来酸酐前体聚合物材料)通常是由包含含有马来酸酐、二乙烯基苯和任选的苯乙烯类单体的单体混合物的可聚合的组合物合成。前体聚合物材料通常由单体混合物形成,该单体混合物包含:1) 8重量%至65重量%的马来酸酐、2) 30重量%至85重量%的二乙烯基苯和3) 0至40重量%的苯乙烯类单体,其中苯乙烯类单体是苯乙烯、烷基取代的苯乙烯或它们的组合。该量基于单体混合物中单体的总重量,其等于可聚合组合物中单体的总重量。当前体聚合物材料用于形成对吸附醛特别有效的聚合物吸附剂时,单体混合物通常含有:1) 15重量%至65重量%的马来酸酐,2) 30重量%至85重量%的二乙烯基苯,和3) 0重量%至40重量%的苯乙烯类单体,其中苯乙烯类单体是苯乙烯、烷基取代的苯乙烯或它们的组合。

[0062] 包含在单体混合物中的马来酸酐导致在前体聚合物材料内形成式(II)的马来酸酐单体单元。



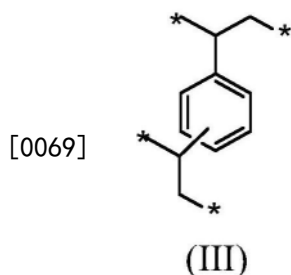
[0064] 该式和本文所含的其它式中的星号表示单体单元与另一单体单元或末端基团的连接位置。

[0065] 用于形成前体聚合物材料的马来酸酐的量影响可与前体聚合物材料反应以形成聚合物吸附剂的含氮化合物的量。含氮化合物与酸酐基团反应,以变成离子地附接到作为聚合物吸附剂的聚合物材料上。

[0066] 在一些实施方案中,包含在单体混合物中的马来酸酐的量为至少8重量%、至少10重量%、至少12重量%、至少15重量%或至少20重量%。马来酸酐的量可为至多65重量%、至多60重量%、至多55重量%、至多50重量%、至多45重量%、至多40重量%、至多35重量%、至多30重量%或至多25重量%。例如,马来酸酐可在下列范围内存在:8重量%至65重量%、15重量%至65重量%、15重量%至60重量%、15重量%至50重量%、15重量%至40重量%、20重量%至65重量%、20重量%至60重量%、20重量%至50重量%、20重量%至40重量%、30重量%至65重量%、30重量%至60重量%、30重量%至50重量%、40重量%至65重量%、或40重量%至60重量%。该量基于用于形成前体聚合物材料的可聚合组合物中所含的单体混合物中单体的总重量。

[0067] 换句话说,前体聚合物材料含有式(II)的单体单元,其范围为8重量%至65重量%、15重量%至65重量%、15重量%至60重量%、15重量%至50重量%、15重量%至40重量%、20重量%至65重量%、20重量%至60重量%、20重量%至50重量%、20重量%至40重量%、30重量%至65重量%、30重量%至60重量%、30重量%至50重量%、40重量%至65重量%、或者40重量%至60重量%。这些量基于前体聚合物材料中单体单元的总重量。

[0068] 包含在单体混合物中的二乙烯基苯导致在前体聚合物材料内形成式(III)的二乙烯基苯单体单元。



[0070] 连接到苯环的两个基团可以处于彼此的邻位、间位或对位。式(III)的单体单元有助于高交联密度和形成具有微孔和/或中孔的刚性聚合物材料。

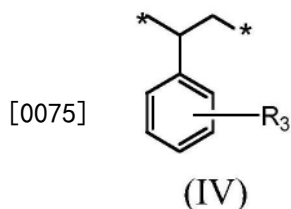
[0071] 用以形成前体聚合物材料的二乙烯基苯的量对前体聚合物材料和聚合物吸附剂两者的BET比表面积均可有很强影响。随着用于形成前体聚合物材料的单体混合物中二乙烯基苯的量的增加以及聚合物吸附剂中所得的式(III)单体单元的量的增加,BET比表面积趋于增加。如果二乙烯基苯的量小于30重量%,则聚合物吸附剂可能具有不够高的BET比表面积。另一方面,如果二乙烯基苯的量大于85重量%,则吸附的醛的量可能会减损,因为聚合物吸附剂中的含氮基团较少。在一些实施方案中,包含在单体混合物中的二乙烯基苯

的量为至少30重量%、至少35重量%、至少40重量%或至少45重量%。二乙烯基苯的量可为至多85重量%、至多80重量%、至多75重量%、至多70重量%、至多65重量%、至多60重量%、或至多50重量%。例如,该量可在下列范围内:30重量%至85重量%、30重量%至80重量%、30重量%至75重量%、30重量%至70重量%、30重量%至65重量%、30重量%至60重量%、30重量%至55重量%、30重量%至50重量%、35重量%至80重量%、35重量%至70重量%、35重量%至60重量%、40重量%至85重量%、40重量%至80重量%、40重量%至70重量%、或40重量%至60重量%。该量基于用于形成前体聚合物材料的可聚合组合物中所含的单体混合物中单体的总重量。

[0072] 换句话说,前体聚合物材料含有式(III)的单体单元,其范围为30重量%至85重量%、30重量%至80重量%、30重量%至75重量%、30重量%至70重量%、30重量%至65重量%、30重量%至60重量%、30重量%至55重量%、30重量%至50重量%、35重量%至80重量%、35重量%至70重量%、35重量%至60重量%、40重量%至85重量%、40重量%至80重量%、40重量%至70重量%、或者40重量%至60重量%。这些量基于前体聚合物材料中单体单元的总重量。

[0073] 纯的二乙烯基苯可能难以获得。例如,可商购获得的二乙烯基苯的纯度通常低至55重量%。获得纯度高于约80重量%的二乙烯基苯可能难度很大并且/或者为昂贵的。二乙烯基苯夹杂的杂质通常为苯乙烯类单体,诸如苯乙烯、烷基取代的苯乙烯(例如,乙基苯乙烯)或它们的混合物。因此,苯乙烯类单体通常与二乙烯基苯和马来酸酐一起存在于用于形成前体聚合物材料的可聚合组合物中所含的单体混合物中。单体混合物通常含有基于单体混合物中单体的总重量计0重量%至40重量%的苯乙烯类单体。如果苯乙烯类单体的含量大于40重量%,则交联密度可能太低和/或交联之间的距离可能太大而不能提供BET比表面积等于至少 $100\text{m}^2/\text{克}$ 的二乙烯基苯/马来酸酐前体聚合物材料。随着交联密度减小,聚合物吸附剂的刚性往往降低,孔隙率往往减小。通常,纯度为55重量%的二乙烯基苯由于苯乙烯类单体杂质的含量过高而不适合用于用以形成前体聚合物材料的单体混合物中。如果单体混合物包含过多的苯乙烯类单体,则二乙烯基苯的量可不期望地低。使用纯度低于约80重量%的二乙烯基苯可导致形成具有不期望地低的BET比表面积的前体聚合物材料和/或聚合物吸附剂。

[0074] 包含在单体混合物中的苯乙烯类单体导致在前体聚合物材料中存在式(IV)的苯乙烯类单体单元。



[0076] 基团 R_3 为氢或烷基(例如,具有1至10个碳原子、1至6个碳原子、或1至4个碳原子的烷基)。

[0077] 在一些实施方案中,用于形成前体聚合物材料的苯乙烯类单体的量为至少1重量%、至少2重量%或至少5重量%。苯乙烯类单体的量可为至多40重量%、至多30重量%、至多20重量%、或至多10重量%。例如,该量可在下列范围内:0重量%至40重量%、1重量%

至40重量%、5重量%至40重量%、10重量%至40重量%、0重量%至30重量%、1重量%至30重量%、5重量%至30重量%、10重量%至30重量%、0重量%至20重量%、1重量%至20重量%、5重量%至20重量%、或10重量%至20重量%。该量基于用于形成前体聚合物材料的可聚合组合物中所含的单体混合物中单体的总重量。

[0078] 换句话说,前体聚合物材料含有式(IV)的单体单元,其范围为0重量%至40重量%、1重量%至40重量%、5重量%至40重量%、10重量%至40重量%、0重量%至30重量%、1重量%至30重量%、5重量%至30重量%、10重量%至30重量%、0重量%至20重量%、1重量%至20重量%、5重量%至20重量%、或者10重量%至20重量%。这些量基于前体聚合物材料中单体单元的总重量。

[0079] 总之,前体聚合物材料由含有单体混合物的可聚合组合物形成,该单体混合物包含8重量%至65重量%的马来酸酐、30重量%至85重量%的二乙烯基苯和0重量%至40重量%的苯乙烯类单体。在一些实施方案中,单体混合物含有15重量%至65重量%的马来酸酐、30重量%至85重量%的二乙烯基苯和0重量%至40重量%(或5重量%至40重量%)的苯乙烯类单体。一些实施方案含有25重量%至65重量%的马来酸酐、30重量%至75重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%(或5重量%至20重量%)的苯乙烯类单体。一些实施方案含有25重量%至60重量%的马来酸酐、30重量%至75重量%的二乙烯基苯和1重量%至30重量%(或5重量%至30重量%或10重量%至30重量%)的苯乙烯类单体。在其它实施方案中,单体混合物含有30重量%至65重量%的马来酸酐、30重量%至70重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%(或5重量%至20重量%或10重量%至20重量%)的苯乙烯类单体。在其他实施方案中,单体混合物含有30重量%至60重量%的马来酸酐、30重量%至65重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%(或5重量%至20重量%或10重量%至20重量%)的苯乙烯类单体。在另外的实施方案中,单体混合物含有40重量%至60重量%的马来酸酐、30重量%至55重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%(或5重量%至20重量%或10重量%至20重量%)的苯乙烯类单体。在其它实施方案中,单体混合物含有20重量%至40重量%的马来酸酐、50重量%至70重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%(或5重量%至20重量%或10重量%至20重量%)的苯乙烯类单体。重量百分比值基于用于形成前体聚合物材料的单体组合物中单体的总重量。

[0080] 包含在用于形成前体聚合物材料的可聚合组合物中的单体混合物通常含有至少95重量%的选自马来酸酐、二乙烯基苯和苯乙烯类单体的单体。例如,单体混合物中至少97重量%、至少98重量%、至少99重量%、至少99.5重量%、至少99.9重量%或100重量%的单体选自马来酸酐、二乙烯基苯和苯乙烯类单体。在使用高纯度二乙烯基苯的一些实施方案中,单体混合物仅含有二乙烯基苯和马来酸酐。也就是说,二乙烯基苯和马来酸酐的量的总和为100重量%。

[0081] 除了单体混合物之外,用于形成前体聚合物材料的可聚合组合物包含有机溶剂。可聚合组合物在聚合前为单相。换句话说,可聚合组合物在聚合之前不是悬浮液。有机溶剂经过选择,以溶解单体混合物中包含的单体,并在前体聚合物材料开始形成时将其溶解。有机溶剂通常包括酮、酯、乙腈或它们的混合物。

[0082] 在形成前体聚合物材料期间,有机溶剂可用作致孔剂。对有机溶剂的选择可强烈地影响BET比表面积以及前体聚合物材料中形成的孔的尺寸。使用与单体和正在形成的聚

合物混溶的有机溶剂倾向于导致在前体聚合物材料内形成微孔和中孔。对于单体和正在形成的聚合物良好的溶剂倾向于导致前体聚合物材料的更大部分的孔隙为微孔和中孔的形式。

[0083] 尤其适于制备具有微孔和中孔的前体聚合物材料的有机溶剂包括酮、酯、乙腈、以及它们的混合物。有机溶剂可影响前体聚合物材料的BET比表面积。通常,希望前体聚合物材料具有等于至少 $100\text{m}^2/\text{克}$ 的BET表面积。如果所得前体聚合物材料的BET比表面积等于至少 $100\text{m}^2/\text{克}$,则可连同上文所列的有机溶剂中的一种或多种一起添加其他有机溶剂。合适的酮的示例包括但不限于烷基酮,诸如甲基乙基酮和甲基异丁基酮。合适的酯的示例包括但不限于乙酸酯,诸如乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯和乙酸叔丁酯。

[0084] 有机溶剂可以任意所需的量使用。可聚合组合物通常具有在1重量%至75重量%范围内的固体百分比(即,可聚合组合物含有25重量%至99重量%的有机溶剂)。如果固体百分比太低,则聚合时间可能变得不期望地长。固体百分比通常为至少1重量%、至少2重量%、至少5重量%、至少10重量%或至少15重量%。然而,如果固体重量百分比太大,则单体不与有机溶剂形成单相。另外,增加固体百分比往往导致形成BET比表面积较低的前体聚合物材料。固体百分比通常能够为最多至75重量%、最多至70重量%、最多至60重量%、最多至50重量%、最多至40重量%、最多至30重量%、或最多至25重量%。例如,固体百分比可在5重量%至75重量%、5重量%至70重量%、5重量%至60重量%、5重量%至50重量%、5重量%至40重量%、5重量%至30重量%、或5重量%至25重量%的范围内。

[0085] 除了单体混合物和有机溶剂外,用于形成前体聚合物材料的可聚合组合物通常还包含用于自由基聚合反应的引发剂。可使用任何合适的自由基引发剂。合适的自由基引发剂通常选择为可与可聚合组合物中包含的单体混溶。在一些实施方案中,自由基引发剂为可在高于室温的温度下活化的热引发剂。在其它实施方案中,自由基引发剂为氧化还原引发剂。由于聚合反应是一种自由基反应,所以将可聚合组合物中的氧量降至最低是有利的。

[0086] 引发剂的类型和量均可影响聚合速率。通常,增加引发剂的量往往会降低BET比表面积;然而,如果引发剂的量太低,则可能难以实现单体向聚合物材料的高转化率。自由基引发剂通常以下列范围内的量存在:0.05重量%至10重量%、0.05重量%至8重量%、0.05重量%至5重量%、0.1重量%至10重量%、0.1重量%至8重量%、0.1重量%至5重量%、0.5重量%至10重量%、0.5重量%至8重量%、0.5重量%至5重量%、1重量%至10重量%、1重量%至8重量%、或1重量%至5重量%。重量百分比基于可聚合组合物中单体的总重量计。

[0087] 合适的热引发剂包括有机过氧化物和偶氮化合物。示例性偶氮化合物包括但不限于可以商品名VAZO商购自特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE)的那些,例如VAZO 64(2,2'-偶氮双(异丁腈),其常被称为AIBN)和VAZO 52(2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈))。其它偶氮化合物可商购自美国弗吉尼亚州里士满的和光化工美国公司(Wako Chemicals USA, Inc., Richmond, VA),诸如V-601(二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯))、V-65(2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈))和V-59(2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈))。有机过氧化物包括但不限于双(1-氧代芳基)过氧化物诸如过氧化苯甲酰(BPO)、双(1-氧代烷基)过氧化物诸如过氧化月桂酰、和二烷基过氧化物诸如过氧化二异丙苯或二叔丁基过氧化物,以及它们的混合物。活化热引发剂所需的温度通常在 25°C 至 160°C 的范围内、在 30°C 至 150°C 的范围内、在 40°C 至 150°C 的范围内、在 50°C 至 150°C 的范围内、在 50°C 至

120℃的范围内、或在50℃至110℃的范围内。

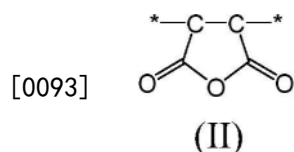
[0088] 合适的氧化还原引发剂包括芳基亚磺酸盐、三芳基硫鎓盐,或N,N-二烷基苯胺(例如N,N-二甲基苯胺)与呈氧化态的金属、过氧化物或过硫酸盐的组合。具体的芳基亚磺酸盐包括四烷基铵芳基亚磺酸盐如四丁基铵4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐、四丁基铵4-三氟甲基苯亚磺酸盐和四丁基铵3-三氟甲基苯亚磺酸盐。具体的三芳基硫鎓盐包括带有三苯基硫阳离子和带有选自 PF_6^- 、 AsF_6^- 和 SbF_6^- 的阴离子的那些。合适的金属离子包括例如第III族金属、过渡金属和镧系金属的离子。具体的金属离子包括但不限于Fe(III)、Co(III)、Ag(I)、Ag(II)、Cu(II)、Ce(III)、Al(III)、Mo(VI)和Zn(II)。合适的过氧化物包括过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰等。合适的过硫酸盐包括例如过硫酸铵、四烷基过硫酸铵(例如,四丁基过硫酸铵)等。

[0089] 可聚合组合物通常不含或基本上不含表面活性剂。如本文所用,有关表面活性剂的术语“基本上不含”意指没有故意向该可聚合组合物中加入表面活性剂,可能存在的任一种表面活性剂均是可聚合组合物的组分之一的杂质(例如,有机溶剂或某一种单体中的杂质)。可聚合组合物通常含有基于该可聚合组合物的总重量计小于0.5重量%、小于0.3重量%、小于0.2重量%、小于0.1重量%、小于0.05重量%或小于0.01重量%的表面活性剂。不存在表面活性剂是有利的,因为这些材料往往会限制触及前体聚合物材料中的微孔和中孔,并且在一些情况下甚至会填充前体聚合物材料中的微孔和中孔。

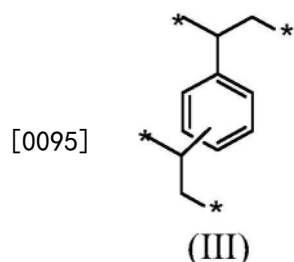
[0090] 在存在自由基引发剂的情况下加热可聚合组合物时,单体混合物中的单体发生聚合。通过均衡单体混合物中每种单体的量并且通过选择可使所有单体溶解且使聚合物材料在其早期形成阶段期间生长的有机溶剂,可制备具有等于至少 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积的前体聚合物材料。前体聚合物材料的BET比表面积可为至少 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $200\text{m}^2/\text{g}$ 或至少 $300\text{m}^2/\text{g}$ 。该BET比表面积可为(例如)至多 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 或更高、至多 $900\text{m}^2/\text{g}$ 、至多 $800\text{m}^2/\text{g}$ 、至多 $750\text{m}^2/\text{g}$ 、或至多 $700\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0091] 二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料的结构特别适合作为多孔聚合物吸附剂的前体聚合物材料。假定来自苯乙烯类单体的式(IV)的单体单元的含量低,则二乙烯基苯/马来酸酐前体聚合物材料具有来自二乙烯基苯和马来酸酐的交替单体单元。这种结构导致高交联并且有助于形成多孔聚合物材料,特别是具有高含量微孔和/或中孔的多孔聚合物材料。

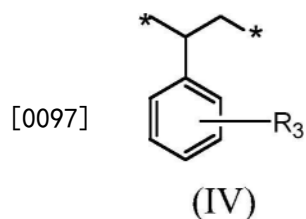
[0092] 前体聚合物材料为可聚合组合物的反应产物。前体聚合物材料通常由可聚合组合物形成,该可聚合组合物含有(a)8重量%至65重量%的式(II)的第一单体单元,



[0094] (b) 30重量%至85重量%的式(III)的第二单体单元,以及



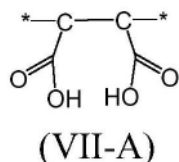
[0096] (c) 0重量%至40重量%的式(IV)的第三单体单元,其中 R_3 为氢或烷基(例如,具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子的烷基)。



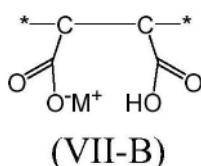
[0098] 在许多实施方案中,为了特别有效地作为醛的聚合物吸附剂,前体聚合物材料含有(a) 15重量%至65重量%的式(II)的第一单体单元,(b) 30重量%至85重量%的式(III)的第二单体单元,和(c) 0重量%至40重量%(或5重量%至40重量%)的式(IV)的第三单体单元。每个重量%值均是基于前体聚合物材料中的单体单元的总重量。

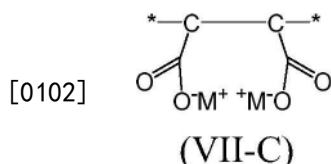
[0099] 前体聚合物材料的一些实施方案含有25重量%至65重量%的式(II)的第一单体单元、30重量%至75重量%的式(III)的第二单体单元、和1重量%至20重量%(或5重量%至20重量%)的式(IV)的第三单体单元。一些实施方案含有25重量%至60重量%的式(II)的第一单体单元、30重量%至75重量%的式(III)的第二单体单元、和1重量%至30重量%(或5重量%至30重量%或者10重量%至30重量%)的式(IV)的第三单体单元。在其他实施方案中,单体混合物含有30重量%至65重量%的式(II)的第一单体单元、30重量%至70重量%的式(III)的第二单体单元、和1重量%至20重量%(或5重量%至20重量%、或10重量%至20重量%)式(IV)的第三单体单元。在其他实施方案中,单体混合物含有30重量%至60重量%的式(II)的第一单体单元、30重量%至65重量%的式(III)的第二单体单元、和1重量%至20重量%(或5重量%至20重量%、或10重量%至20重量%)式(IV)的第三单体单元。在另外的实施方案中,单体混合物含有40重量%至60重量%的式(II)的第一单体单元、30重量%至55重量%的式(III)的第二单体单元、和1重量%至20重量%(或5重量%至20重量%、或10重量%至20重量%)式(IV)的第三单体单元。在另外的实施方案中,单体混合物含有20重量%至40重量%的式(II)的第一单体单元、50重量%至70重量%的式(III)的第二单体单元、和1重量%至20重量%(或5重量%至20重量%、或10重量%至20重量%)式(IV)的第三单体单元。重量%值基于前体聚合物材料使用的单体单元的总重量。

[0100] 前体聚合物材料被水解以形成水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料。水解导致前体聚合物材料中式(II)的基团的开环。即,水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料包括一种或多种下列类型的基团(VII-A、VII-B和VII-C),这取决于所选择的pH条件和特定的水解剂。



[0101]





[0103] 式(VII-A)的基团具有两个羧酸基团。式(VII-B)的基团具有羧酸基团和羧酸根阴离子两者。式(VII-C)的基团具有两个羧酸根阴离子。在式(VII-B)和(VII-C)的基团中, M^+ 可为任何适宜的阳离子,但通常为碱金属阳离子,诸如钠或钾。水解反应通常将至少70摩尔%,至少75摩尔%,至少80摩尔%,至少85摩尔%,至少90摩尔%,至少95摩尔%,至少97摩尔%,至少98摩尔%,至少99摩尔%,或100摩尔%的酸酐基团转化成羧酸和/或羧酸根基团。

[0104] 水解反应通常在室温或接近室温下通过将前体聚合物材料与碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐或它们的组合的溶液混合来进行。具体示例包括但不限于氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸钠、碳酸氢钠或它们的混合物。所述溶液通常为水基的、醇基的或两者。

[0105] 另选地,水解反应可通过在高温(例如,25℃至120℃)下在水中简单加热前体聚合物来进行。

[0106] 水解后,通常用稀酸处理水解产物以将任何羧酸根基团转化成羧酸基团。即,式(VII-B)和/或(VII-C)的基团通常在用含氮化合物处理之前转化成式(VII-A)的基团。即,与含氮化合物反应的水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料具有羧酸基团。

[0107] 水解的(例如,完全水解的)二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料通常具有等于至少50m²/g或至少100m²/g的BET比表面积。在一些实施方案中,BET比表面积为至少150m²/g、至少175m²/g、至少200m²/g、至少225m²/g、至少250m²/g、或至少300m²/g。BET比表面积可为至多600m²/g或更高、至多500m²/g、或至多400m²/g。在一些实施方案中,BET比表面积在50至600m²/g的范围内、在75至600m²/g的范围内、在100至600m²/g的范围内或在200至600m²/g的范围内。

[0108] 聚合物吸附剂通过使具有羧酸基团的水解聚合物材料与含氮化合物反应以形成离子键而形成。通常为碱性的含氮化合物包含与水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料中的羧酸基团反应的第一伯氨基团和/或仲氨基团。即,含氮化合物内的第一伯氨基团和/或仲氨基团与水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料内的式(VII-A)单体单元中的羧酸基团反应。该反应导致形成将含氮化合物连接到聚合物吸附剂中的聚合物材料上的离子键。离子键合的含氮化合物具有至少一个可与醛反应的第二伯氨基团和/或仲氨基团。

[0109] 含氮化合物具有两个或更多个式-NHR基团,其中R为氢或烷基。该化合物可具有两个或更多个伯氨基团(其中R等于氢),可具有两个或更多个仲氨基团(其中R等于烷基),或可具有至少一个伯氨基团加上至少一个仲氨基团。适宜的烷基R基团通常具有1至20个碳原子。例如,该烷基可具有至少1个碳原子、至少2个碳原子、或至少4个碳原子,并且可具有至多20个碳原子、至多18个碳原子、至多16个碳原子、至多10个碳原子、至多6个碳原子或至多4个碳原子。在一些实施方案中,该烷基具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子。

[0110] 许多适宜的含氮化合物具有式(V)。

[0111] R_4NHR_1

[0112] (V)

[0113] 在式(V)中,基团 R_1 为氢或烷基。基团 R_4 为式 $-R_5-NHR_6$ 或 $-(C=NH)-NH_2$ 的基团。基团 R_5 为亚烷基、(杂)亚芳基、(杂)亚芳烷基、具有一个或多个氧基(-O-)基团的杂亚烷基、或具有一个或多个-NH-基团的杂亚烷基。(杂)亚芳基和(杂)亚芳烷基 R_5 基团可任选地被伯氨基团和/或仲氨基团取代。基团 R_6 为氢、烷基、或 $-(C=NH)-NH_2$ 。

[0114] 式(V)中的 R_1 的适宜的烷基可具有至少1个碳原子、至少2个碳原子、或至少4个碳原子,并且可具有至多20个碳原子、至多18个碳原子、至多12个碳原子、至多10个碳原子、或至多6个碳原子。在一些实施方案中,该烷基具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子。

[0115] 在一些实施方案中,式(V)中的 R_4 为式 $-R_5-NHR_6$ 的基团,并且含氮化合物由式(V-1)表示。

[0116] $R_6HN-R_5-NHR_1$

[0117] (V-1)

[0118] 此类化合物具有至少两个式-NHR的氨基基团。式(V-1)中的 R_6 的合适的烷基可具有至少1个碳原子、至少2个碳原子、或至少4个碳原子,并且可具有至多20个碳原子、至多18个碳原子、至多12个碳原子、至多10个碳原子、或至多6个碳原子。在一些实施方案中,该烷基具有1至10个碳原子、1至6个碳原子或1至4个碳原子。基团 R_5 可为亚烷基、(杂)亚芳基、(杂)亚芳烷基、具有一个或多个氧基(-O-)基团的杂亚烷基、或具有一个或多个-NH-基团的杂亚烷基。(杂)亚芳基和(杂)亚芳烷基 R_5 基团可任选地被伯氨基团和/或仲氨基团取代。

[0119] 式(V-1)中的适宜的亚烷基 R_5 基团通常具有至少1个碳原子、至少2个碳原子、至少3个碳原子或至少4个碳原子并且可具有至多20个碳原子、至多16个碳原子、至多12个碳原子、至多10个碳原子、或至多6个碳原子。一些含氮化合物由式(V-1)表示,其中 R_1 为氢, R_5 为亚烷基,并且 R_6 为氢。这种含氮化合物的示例是亚烷基二胺,例如亚甲基二胺、乙二胺、丙二胺和丁二胺。 R_1 和 R_6 两者均等于烷基的式(V-1)的含氮化合物包括N,N'-二甲基乙二胺。

[0120] 在式(V-1)化合物的其他实施方案中,基团 R_5 为具有至少一个链-O-或-NH-基团的杂亚烷基(即杂亚烷基是杂烷烃的二价基团,杂烷烃是具有链中杂原子的烷烃)。换句话说,杂亚烷基 R_5 基团具有一个或多个式 $-R_a-[O-R_b]_n-$ 或 $-R_a-[NH-R_b]_n-$ 的基团,其中每个 R_a 和每个 R_b 独立地为亚烷基并且n为在1至50、1至40、1至30、1至20、1至10、1至6、或1至4范围内的整数。适宜的 R_a 和 R_b 亚烷基基团通常具有1至10个碳原子、1至6个碳原子、1至4个碳原子、或1至3个碳原子。亚杂烷基通常具有至多30个碳原子和至多16个杂原子,至多20个碳原子和至多11个杂原子,或至多10个碳原子和至多6个杂原子。此类含氮化合物可由式(V-2)和(V-3)表示。

[0121] $R_6HN-R_a-[O-R_b]_n-NHR_1$

[0122] (V-2)

[0123] $R_6HN-R_a-[NH-R_b]_n-NHR_1$

[0124] (V-3)

[0125] 一些含氮化合物由式(V-2)表示,其中 R_1 为氢, R_5 为带有-O-基团的杂亚烷基,并且 R_6 为氢。这种含氮化合物的示例是聚(环氧烷)二胺,例如聚乙二醇二胺和聚丙二醇二胺。另

外的含氮化合物由式 (V-3) 表示, 其中 R_1 为氢, R_5 为带有 $-NH-$ 基团的杂亚烷基, 并且 R_6 为氢。这种含氮化合物可以是, 例如, 式 $H_2N-[(CH_2)_xNH]_y-(CH_2)_xNH_2$ 的化合物, 其中 x 是在 1 至 4 范围内的整数, 并且 y 在 1 至 10 范围。示例包括二乙烯三胺、三乙烯四胺和四乙烯五胺。

[0126] 式 (V-1) 中的 R_5 基团也可 (杂) 亚芳基或 (杂) 亚芳烷基。(杂) 亚芳基或 (杂) 亚芳烷基可任选地被伯氨基团和/或仲氨基团取代。适宜的亚芳基 R_5 基团通常具有 6 至 12 个碳原子并且通常为亚苯基或二亚苯基。适宜的杂亚芳基 R_5 基团通常具有 2 至 10 个碳原子和 1 至 5 个选自氮、氧和硫的杂原子。适宜的 (杂) 亚芳烷基 R_5 基团通常具有亚烷基或烷基部分, 其具有 1 至 10 个碳原子, 1 至 6 个碳原子或 1 至 4 个碳原子。亚芳烷基的芳基或亚芳基部分通常具有 6 至 12 个碳原子, 并且经常是苯基或亚苯基。杂亚芳烷基的杂芳基或杂亚芳基部分通常具有 2 至 10 个碳原子和 1 至 5 个选自氮、氧和硫的杂原子。在许多实施方案中, 杂原子为氮。

[0127] R_1 和 R_6 两者均为氢且 R_5 为亚芳基的式 (V-1) 的示例性含氮化合物包括但不限于苯二胺。 R^1 和 R^6 两者均为氢且 R_5 为杂亚芳基的式 (V-1) 的示例性含氮化合物为三聚氰胺 (即, 三聚氰胺为具有三个氮杂原子的杂亚芳基, 其中杂亚芳基被伯氨基团取代)。

[0128] 其他含氮化合物具有式 (V-1), 其中 R_6 为

[0129] 如式 (V-4) 中所示的 $-(C=NH)-NH_2$ 。

[0130] $NH_2-(C=NH)-HN-R_5-NHR_1$

[0131] (V-4)

[0132] 此类化合物具有至少两个式 $-NHR$ 的氨基基团。在一些式 (V-4) 的化合物中, R_1 为氢, 并且 R_5 为亚烷基。一种此类化合物为胍丁胺。胍丁胺也可由其他共振结构表示, 但被认为是式 (V-1) 和 (V-4) 的范围内。

[0133] 在式 (V) 的其他实施方案中, R_4 为基团 $-(C=NH)-NH_2$ 。所得化合物由式 (V-5) 表示。

[0134] $H_2N-(C=NH)-NHR_1$

[0135] (V-5)

[0136] 此类化合物具有至少两个式 $-NHR$ 的氨基基团。当 R_1 为氢时, 式 (V-5) 的化合物为胍。

[0137] 其他适宜的含氮化合物为具有至少三个式 $-NHR_1$ 基团的多胺, 其中 R_1 为氢或烷基。此类化合物可由式 (VI) 表示。

[0138] $R_7-(NHR_1)_z$

[0139] (VI)

[0140] 在式 (VI) 中, R_1 如上定义, 并且变量 z 等于至少 3 并且可高达 10、高达 8、高达 6 或高达 4。 R_7 基团通常是烷烃的 z 价基团或杂烷烃的 z 价基团。烷烃的合适 z 价基团通常具有支化碳原子, 四个相邻基团中的至少三个为 $-CH_2-$ 。杂烷烃的合适 z 价基团通常具有带有三个相邻碳原子 (例如, 三个相邻基团为亚烷基或烷基基团) 的支化氮原子, 或支化碳原子, 其中四个相邻原子中的至少三个是碳 (例如, 三个相邻基团为亚烷基或烷基基团)。杂烷烃的这些 z 价基团通常包括一个或多个式 $-R_c-[NH-R_d]_p-$ 的基团, 其中每个 R_c 和每个 R_d 独立地为亚烷基, 并且 p 为在 1 至 50、1 至 40、1 至 30、1 至 20、1 至 10、1 至 6、或 1 至 4 范围内的整数。合适的 R_c 和 R_d 亚烷基基团通常具有 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子或 1 至 3 个碳原子。烷烃的 z 价基团通常具有至少 2 个碳原子、至少 3 个碳原子、至少 4 个碳原子或至少 5 个碳原子, 并且可具有至多 20 个碳原子、至多 16 个碳原子、至多 12 个碳原子或至多 8 个碳原子。杂烷烃的 z 价基

团通常具有至多30个碳原子和至多16个杂原子,至多20个碳原子和至多11个杂原子,或至多10个碳原子和至多6个杂原子。

[0141] 式 $R_7-(NHR_1)_z$ 的具体多胺包括各种聚亚胺。一些聚亚胺包含一个或多个支化氮原子,其中每个氮支化原子与三个式 $-R_c-[NH-R_d]_p$ -基团连接。每个支化链段的末端基团通常为下式的基团:

[0142] $-NHR_1$ 诸如 $-NH_2$ 。示例包括各种支化聚乙烯亚胺。另一种特定的多胺是2-(氨基甲基)-2-甲基-1,3-丙二胺,其中 R_7 是烷烃的三价基团(即,碳支化原子与四个碳原子连接,具有三个相邻的亚烷基基团和一个相邻的甲基基团),每个 R_1 为氢,并且 z 等于3。

[0143] 在许多实施方案中,含氮化合物诸如式(V)(包括式V-1至V-5)和式(VI)的那些具有不大于2000道尔顿(Da)的分子量(或重均分子量)。例如,分子量(或重均分子量)不大于1500Da,不大于1000Da,不大于750Da,不大于500Da,或不大于250Da。

[0144] 每摩尔存在于水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料中的羧酸可添加至多一摩尔的含氮化合物。即,基于羧酸的总摩尔数,至多100摩尔%的含氮化合物可与水解聚合物材料反应。在一些实施方案中,基于所述羧酸的总摩尔数,所加入的含氮化合物的量为至多95摩尔%或更高,至多90摩尔%,至多85摩尔%,至多80摩尔%,至多70摩尔%,至多60摩尔%,或至多50摩尔%。基于前体聚合物材料中式(II)的单体单元的总摩尔数,含氮化合物的量可为至少1摩尔%、至少2摩尔%、至少5摩尔%、至少10摩尔%、至少20摩尔%、至少30摩尔%、至少40摩尔%、至少50摩尔%、至少60摩尔%、或至少80摩尔%。在一些实施方案中,基于羧酸的总摩尔数,含氮化合物的量在1摩尔%至100摩尔%的范围内、在10摩尔%至100摩尔%的范围内、在20摩尔%至100摩尔%的范围内、在30摩尔%至100摩尔%的范围内、在40摩尔%至100摩尔%的范围内、在50摩尔%至100摩尔%的范围内、在60摩尔%至100摩尔%的范围内、或在80摩尔%至100摩尔%的范围内。

[0145] 为了使含氮化合物与水解聚合物材料反应而形成离子键,含氮化合物通常溶解在水和/或适宜的有机溶剂中。合适的有机溶剂是溶解含氮化合物但不与含氮化合物反应的那些。示例性有机溶剂包括但不限于醇类、醚类如四氢呋喃和乙醚、以及各种氯化溶剂如二氯甲烷和氯仿。含氮化合物在水和/或有机溶剂中的浓度可以是任何合适的量,这取决于含氮化合物的溶解度。在一些实施方案中,含氮化合物在水和/或有机溶剂中的浓度在1重量%至40重量%的范围内、在1重量%至30重量%的范围内、在1重量%至20重量%的范围内、或在1重量%至10重量%的范围内。

[0146] 将含氮化合物的溶液与水解聚合物材料混合。反应可在室温下进行,或者可通过将混合物加热至高于室温的温度来进行。例如,可将混合物在30℃至120℃的温度下加热若干小时至若干天。在一些实施方案中,将悬浮液在30℃至100℃、40℃至90℃、50℃至90℃、或60℃至80℃下加热12小时至24小时。

[0147] 聚合物吸附剂通常具有比前体聚合物材料低的BET比表面积。使酸酐基团断开形成水解聚合物材料可充分提高主链中的构象自由度,使得孔隙率降低。此外,聚合物吸附剂中的含氮基团之间的氢键合可能限制或阻止进入孔。由于这种降低,所以通常希望制备具有可能最高的BET比表面积但具有足够的酸酐基团以与含氮化合物反应的前体聚合物材料。聚合物吸附剂的BET比表面积通常为至少25m²/克。

[0148] 在一些实施方案中,聚合物吸附剂还包含酸碱指示剂。酸碱比色指示剂(即,在经

历从酸性形式至碱性形式的转变时改变颜色的染料(通常为有机染料))通常与含氮化合物同时添加,或者可以在添加含氮化合物之后添加。通常选择酸碱比色指示剂以具有小于含氮化合物的 pK_b 的 pK_b 。即,选择酸碱比色指示剂以在聚合物吸附剂上的所有或大部分可用的含氮基团已与醛反应时从第一颜色变为第二颜色。颜色的变化表明已达到或快要达到聚合物吸附剂吸附醛的容量。如本文所用,术语“快要达到”意味着已达到容量的至少60%或更多(即,至少60%或更多的可用吸附位点已用于吸附醛)。例如,至少70%、至少80%、至少90%、或至少95%的吸附位点已用于吸附醛。

[0149] 已知含氮化合物的 pK_b ,本领域技术人员可以容易地选择具有较低 pK_b 值的酸碱比色指示剂。在一些应用中,含氮化合物的 pK_b 值与酸碱比色指示剂的 pK_b 之间的差值为至少1、至少2、至少3或至少4。酸碱比色指示剂的 pK_b 通常在3至10的范围内。

[0150] 示例性酸碱比色指示剂包括但不限于甲基红、溴酚蓝、副品红、柯衣定、百里酚蓝、甲基黄、溴苯基蓝、刚果红、甲基橙、溴甲酚绿、石蕊精、溴甲酚紫、溴百里酚蓝、酚红、中性红、萘酚酞、甲酚红、酚酞以及百里酚酞。

[0151] 可使用任何合适的方法向聚合物吸附剂中加入酸碱比色指示剂。在一些实施方案中,将聚合物吸附剂在酸碱比色指示剂的溶液中浸泡至少10分钟、至少20分钟、至少30分钟、至少1小时、至少2小时、至少4小时、或至少8小时。酸碱比色指示剂的溶液通常在5毫克/毫升至10毫克/毫升的浓度范围内。通常,将约0.5克的聚合物吸附剂浸泡在约10毫升的溶液中。

[0152] 在另一方面,提供了包含粘结剂和用于捕获醛诸如甲醛的聚合物吸附剂材料的复合颗粒。聚合物吸附剂材料与上文所述的相同。

[0153] 包含在复合颗粒中的聚合物吸附剂和/或聚合物吸附剂的前体通常在加压反应器中作为单个聚合物材料块制备。然后将该聚合物材料块破碎并用旋转锤磨机粉碎成细粒子。典型的研磨机包括筛,该筛有助于通过保持所有压碎的粒子小于筛网中孔的尺寸来控制粒度。在聚合物材料的粉碎和研磨期间,产生显著量的细粒子,这些细粒子可能太小而不能用于某些应用,诸如过滤应用。例如,多达三分之一的粉碎并研磨的聚合物材料可能太小而不能用于某些过滤应用。被认为太小的尺寸可以根据具体应用和可允许的压降而变化。

[0154] 聚合物材料的细粒子可以通过与粘结剂组合形成较大的粒子(即,复合颗粒)。复合颗粒通常具有适合用于过滤应用的尺寸。因此,复合颗粒的形成允许充分利用反应器内形成的所有聚合物材料,从而降低聚合物吸附剂的总生产成本。

[0155] 另外,制造含有聚合物吸附剂的制品(例如,过滤制品)的一些方法可导致形成另外的细粒子。例如,制造载有聚合物吸附剂的网,装载呼吸器筒以及超声焊接呼吸器和呼吸器筒可导致聚合物吸附剂材料的粉碎,从而形成细粒子。从加工的角度来看,以减少粉碎的形式提供聚合物吸附剂可能是有益的。已经发现,与不存在粘结剂的聚合物吸附剂相比,将聚合物吸附剂与粘结剂组合可以导致形成具有改善的韧性(例如,不太可能碎裂)的复合颗粒。此外,可生产本公开的复合颗粒而不会不利地影响聚合物吸附剂吸附醛化合物至使得复合颗粒不能用作吸附剂的程度的能力。

[0156] 包括在复合颗粒中的粘结剂可以是有机材料(诸如,聚合物材料)、无机材料(诸如例如,金属硅酸盐)或它们的组合(具有无机部分和有机部分的化合物,诸如例如金属羧酸盐)。在许多实施方案中,粘结剂为盐或聚合物材料,诸如,例如纤维素树脂。

[0157] 在某些实施方案中, 粘结剂包括聚电解质材料。可以使用任何合适的聚电解质材料, 其包括具有有机或无机抗衡离子的那些。一些合适的聚电解质材料衍生自天然聚合物或改性的天然聚合物。聚电解质的示例包括但不限于多胺、聚酰胺、多元醇、多糖、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸酯、腐殖酸、蛋白质、聚二烯丙基二甲基铵盐如聚二烯丙基二甲基氯化铵、多胺-聚二烯丙基二甲基氯化铵共混物、聚四胺、无机-多胺共混物、无机-聚二烯丙基二甲基氯化铵共混物、阳离子淀粉、阳离子聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯基咪唑氯甲烷和乙烯基吡咯烷酮的共聚物、季铵化乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯共聚物、聚乙烯亚胺、以及它们的混合物。在某些实施方案中, 聚电解质材料包括阳离子淀粉。

[0158] 在某些实施方案中, 粘结剂包括金属氢氧化物、金属氧化物、金属盐、有机金属化合物或它们的组合。一些合适的金属氧化物、金属氢氧化物和金属盐粘结剂衍生自铝、钙、镁或铁(包括聚硫酸铝和聚氯化铝)。其它示例性粘结剂是聚有机锆酸盐、聚有机铝酸盐、聚硅氧烷、聚硅烷、聚硅氮烷、聚碳硅烷、聚硼硅烷、二甲基丙烯酸锆、四甲基丙烯酸锆、2-乙基己酸锆、丁醇铝、二异丙醇乙基乙酰乙酸铝、四甲基二硅氧烷、三三甲基甲硅烷基磷酸盐、三三甲基硅氧基硼以及它们的组合。一些示例性金属盐是金属羧酸盐, 诸如具有10至20个碳原子的金属羧酸盐(例如, 硬脂酸镁)。其它示例性无机粘结剂是硅酸盐(例如, 金属硅酸盐)。示例性金属硅酸盐包括硅酸钠(例如, 偏硅酸钠)、硅酸钾、硅酸钙、硅酸镁以及它们的组合。在某些实施方案中, 硅酸盐是偏硅酸钠。

[0159] 其它示例性粘结剂包括热塑性聚合物。热塑性聚合物可选自, 例如, 聚酰胺(诸如, 尼龙)、聚烯烃(诸如, 聚乙烯, 例如LDPE、LLDPE、HDPE、具有其它聚烯烃的聚乙烯共聚物、以及聚丙烯)、聚氯乙烯(增塑和未增塑的)、氟碳树脂(例如, 聚四氟乙烯)、聚苯乙烯、丙烯酸树脂(诸如, 聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯)、苯乙烯共聚物(诸如, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯和丙烯腈-苯乙烯)、聚碳酸酯、聚乙酸乙烯酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯醇、聚甲醛(polyoxymethylene)、聚甲醛(polyformaldehyde)、聚缩醛、聚酯(诸如, 聚对苯二甲酸乙二醇酯)、聚醚醚酮和酚醛树脂(诸如, 甲阶酚醛树脂和酚醛清漆树脂)、以及它们的组合。

[0160] 其它示例性粘结剂包括热固性聚合物。例如, 热固性聚合物选自聚氨酯、硅氧烷、氟硅氧烷、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、三聚氰胺甲醛树脂和脲甲醛树脂。

[0161] 其它示例性粘结剂包括弹性体。在某些实施方案中, 弹性体选自天然橡胶、合成橡胶(诸如, 苯乙烯-丁二烯橡胶、聚氯丁二烯(氯丁橡胶)、丁腈橡胶和丁基橡胶)、硅氧烷、聚氨酯、烷基化氯磺化聚乙烯、聚烯烃、氯磺化聚乙烯、全氟弹性体、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、氯化聚乙烯、含氟弹性体、以及它们的混合物。

[0162] 在某些实施方案中, 粘结剂包括天然存在的聚合物。示例性天然存在的聚合物可选自纤维素、胶原、有机酸以及它们的组合。例如, 天然存在的聚合物可以是生物可降解的聚合物。合适的生物可降解的聚合物可选自聚乙二醇、聚乳酸、聚乙烯醇、纤维素树脂(诸如, 乙酸丁酸纤维素、羧甲基纤维素和纤维素醚如羟丙基甲基纤维素)、海藻酸、从海藻中分离的角叉菜胶、多糖、果胶、黄原胶、淀粉、聚交酯乙交酯的共聚物、以及它们的组合。在一些实施方案中, 生物可降解的聚合物选自聚乙二醇、聚乳酸、聚乙烯醇、聚交酯乙交酯的共聚物、以及它们的混合物。

[0163] 在某些实施方案中, 粘结剂包括导电聚合物。示例性导电聚合物可选自掺杂的聚苯胺和聚噻吩。

[0164] 在某些实施方案中,粘结剂包括胶凝材料、吸收材料或者它们的组合。示例性吸收性粘结剂材料可以是超吸收性材料,诸如聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、多元醇、多胺、聚环氧乙烷、纤维素如羧甲基纤维素、甲壳素、明胶、淀粉、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯腈、海藻酸、从海藻中分离的角叉菜胶、多糖、果胶、黄原胶、聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚乙烯基吡啶、聚乙烯基苄基三甲基铵盐、聚乙酸乙烯酯、聚乳酸以及它们的组合。

[0165] 复合颗粒通常含有以基于复合颗粒的总重量计至少1重量%、至少2重量%、至少5重量%或至少10重量%的量的粘结剂。在某些实施方案中,基于复合颗粒的总重量计,粘结剂以至多30重量%、至多25重量%、或至多20重量%的量存在于复合颗粒中。

[0166] 复合颗粒通常含有以基于复合颗粒的总重量计至少70重量%、至少75重量%或至少80重量%的量的聚合物吸附剂。在某些实施方案中,基于复合颗粒的总重量计,聚合物吸附剂以至多90重量%、至多95重量%、至多98重量%、或至多99重量%的量存在于复合颗粒中。

[0167] 在一些实施方案中,基于复合颗粒的总重量计,复合颗粒含有1重量%至30重量%的粘结剂和70重量%至99重量%的聚合物吸附剂。例如,复合颗粒可含有5重量%至30重量%的粘结剂和70重量%至95重量%的聚合物吸附剂,10重量%至30重量%的粘结剂和70重量%至90重量%的聚合物吸附剂,1重量%至25重量%的粘结剂和75重量%至99重量%的聚合物吸附剂,5重量%至25重量%的粘结剂和75重量%至95重量%的聚合物吸附剂,10重量%至25重量%的粘结剂和75重量%至90重量%的聚合物吸附剂,1重量%至20重量%的粘结剂和80重量%至99重量%的聚合物吸附剂,5重量%至20重量%的粘结剂和80重量%至95重量%的聚合物吸附剂,或10重量%至20重量%的粘结剂和80重量%至90重量%的聚合物吸附剂。

[0168] 聚合物吸附剂和粘结剂通常在不使用任何液体如水或有机溶剂的情况下共混在一起。然后可以将共混的材料压成粒料或圆盘,随后碾磨或研磨,然后筛分,以获得所需尺寸的复合颗粒(例如,所需尺寸的复合颗粒保留在筛上)。穿过筛的任何材料都可以通过压成另外的粒料或圆盘来收集和再循环。

[0169] 可使用任何合适的压力以形成粒料或圆盘。在形成粒料或圆盘的过程期间,可任选地加热共混的材料。在一些实施方案中,可以将共混的材料加热至接近(但通常低于)粘结剂熔点的温度。选择压力和温度以提供在破碎时不会碎裂(或经历最小碎裂)的粒料或圆盘。粒料或圆盘可具有任何合适的尺寸,诸如例如0.5厘米至3厘米、1厘米至3厘米、或2厘米至3厘米。

[0170] 选择用于形成粒料或圆盘的壓力通常在6,000磅/平方英寸(psi)至60,000psi或甚至更高的范围内。例如,压力通常为至少6,000psi、至少6,400psi、至少6,500psi、至少10,000psi、至少20,000psi、或至少25,000psi,并且可以为至多60,000psi、至多50,000psi、至多40,000psi、或至多30,000psi。停留时间(施加力的时间)可以从几秒至数分钟变化。例如,停留时间可在1秒至10分钟的范围内。

[0171] 聚合物吸附剂提供优于基于捕获剂浸渍的吸附剂的明显优势。捕获剂通常简单地吸附在例如活性碳的基质材料上。即,捕获剂通常不与基质材料离子地附接并且可以迁移。相比之下,本文所述的聚合物吸附剂具有离子附接的含氮基团,其与醛相互作用并且不迁移。

[0172] 在另一方面,提供了一种在聚合物吸附剂上吸附醛的方法。该方法包括提供聚合物吸附剂,然后在聚合物吸附剂上吸附醛。聚合物吸附剂为以下两者的反应产物:(a)具有羧酸基团的水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料和(b)具有至少两个式-NHR的氨基的含氮化合物,其中R为氢或烷基。可以使用上文描述的任何一种聚合物吸附剂。如果需要,聚合物吸附剂可为复合颗粒的一部分。

[0173] 聚合物吸附剂吸附醛。适宜的醛由式(I)表示

[0174] $R_2-(CO)-H$

[0175] (I)

[0176] 其中 R_2 为氢、烷基、乙烯基、芳基或被烷基取代的芳基。适宜的烷基基团典型地具有1至10个碳原子、1至6个碳原子、1至4个碳原子、1至3个碳原子或1个碳原子。芳基基团可具有至多12个碳原子或至多6个碳原子。芳基基团通常为苯基。芳基基团可被烷基基团取代,诸如具有1至4个碳原子或1至3个碳原子的烷基基团。

[0177] 当醛为蒸气的形式时,它被所述聚合物吸附剂吸附。因此,醛的分子量通常不大于200克/摩尔、不大于150克/摩尔、不大于100克/摩尔、不大于75克/摩尔或不大于50克/摩尔。适宜的醛包括但不限于甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛(正戊醛)、异戊醛、己醛、苯甲醛、2,5-二甲基苯甲醛、2,4-二甲基苯甲醛、2,3-二甲基苯甲醛、甲苯甲醛(邻甲基苯甲醛、间甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛、以及它们的混合物)、丙烯醛和丁烯醛。

[0178] 醛可在室温或任何所需温度下吸附,如在 -30°C 至 150°C 的范围内、在 -30°C 至 100°C 、或在 -20°C 至 50°C 的范围内。

[0179] 在另一方面,提供了包含聚合物吸附剂和吸附在聚合物吸附剂上的醛的组合物。聚合物吸附剂和醛与上文所述的相同。醛可与存在于聚合物吸附剂上的任何伯氨基团或仲氨基团反应。

[0180] 在一些实施方案中,使用式(V)化合物作为含氮化合物来形成聚合物吸附剂。

[0181] $R_4\text{NHR}_1$

[0182] (V)

[0183] 所得的聚合物吸附剂具有式 $-\text{COO}^-(\text{NH}_2\text{R}_1\text{R}_4)^+$ 的离子基团。阴离子($-\text{COO}^-$)来自水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料,并且阳离子($(\text{NH}_2\text{R}_1\text{R}_4)^+$)来自含氮化合物。基团 R_1 和 R_4 与上文所定义的相同。

[0184] 在一些实施方案中,使用式(V-1)化合物作为含氮化合物来形成聚合物吸附剂。

[0185] $\text{R}_6\text{HN}-\text{R}_5-\text{NHR}_1$

[0186] (V-1)

[0187] 所得的聚合物吸附剂可具有式 $-\text{COO}^-(\text{NH}_2\text{R}_6-\text{R}_5-\text{NHR}_1)^+$ 、

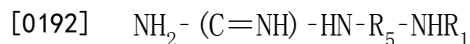
[0188] $-\text{COO}^-(\text{NH}_2\text{R}_1-\text{R}_5-\text{NHR}_6)^+$ 或两者的离子基团。如果式 $-\text{COO}^-(\text{NH}_2\text{R}_6-\text{R}_5-\text{NHR}_1)^+$ 的基团的末端 R_1 为氢,则聚合物吸附剂在暴露于醛 $\text{R}_2-(\text{CO})-H$ 之后可具有式

[0189] $-\text{COO}^-(\text{NH}_2\text{R}_6-\text{R}_5-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{OH})^+$ 、 $-\text{COO}^-(\text{NH}_2\text{R}_6-\text{R}_5-\text{N}(\text{CHR}_2-\text{OH})_2)^+$ 、 $-\text{COO}^-(\text{NH}_2\text{R}_6-\text{R}_5-\text{N}=\text{CR}_2\text{H})^+$ 、以及它们的混合物的基团。同样地,如果式 $-\text{COO}^-(\text{NH}_2\text{R}_1-\text{R}_5-\text{NHR}_6)^+$ 的基团的末端 R_6 为氢,则聚合物吸附剂在暴露于醛 $\text{R}_2-(\text{CO})-H$ 之后可具有式

[0190] $-\text{COO}^-(\text{NH}_2\text{R}_1-\text{R}_5-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{OH})^+$ 、 $-\text{COO}^-(\text{NH}_2\text{R}_1-\text{R}_5-\text{N}(\text{CHR}_2-\text{OH})_2)^+$ 、 $-\text{COO}^-(\text{NH}_2\text{R}_1-\text{R}_5-\text{N}=\text{CR}_2\text{H})^+$ 、以及它们的混合物的基团。如果式 $-\text{COO}^-(\text{NH}_2\text{R}_6-\text{R}_5-\text{NHR}_1)^+$ 的基团的末端 R_1 为烷基,则

聚合物吸附剂在暴露于醛 R_2 -(CO)-H之后可具有式 $-COO^-(NH_2R_6-R_5-NR_1-CHR_2-OH)^+$ 的基团。同样地,如果式 $-COO^-(NH_2R_1-R_5-NHR_6)^+$ 的基团的末端 R_6 为烷基,则聚合物吸附剂在暴露于醛 R_2 -(CO)-H之后可具有式 $-COO^-(NH_2R_1-R_5-NR_6-CHR_2-OH)^+$ 的基团。附加量的醛可与任何残余的伯氨基团或仲氨基团反应。

[0191] 在其他实施方案中,使用式(V-4)化合物作为含氮化合物来形成聚合物吸附剂。

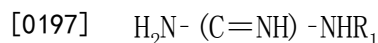


[0193] (V-4)

[0194] 所得的聚合物吸附剂可具有下式的含氮基团

[0195] $-COO^-(NH_3-(C=NH)-NH-R_5-NHR_1)^+$ 、 $-COO^-(NH_2R_1-R_5-NH-(C=NH)-NH_2)^+$ 或两者。如果式 $-COO^-(NH_3-(C=NH)-NH-R_5-NHR_1)^+$ 的基团的末端 R_1 为氢,则聚合物吸附剂在暴露于醛 R_2 -(CO)-H之后可具有式 $-COO^-(NH_3-(C=NH)-NH-R_5-NH-CHR_2-OH)^+$ 、 $-COO^-(NH_3-(C=NH)-NH-R_5-N(CHR_2-OH)_2)^+$ 、 $-COO^-(NH_3-(C=NH)-NH-R_5-N=CR_2H)^+$ 、或它们的混合物的基团。如果式 $-COO^-(NH_3-(C=NH)-NH-R_5-NHR_1)^+$ 的基团的末端 R_1 为烷基,则聚合物吸附剂在暴露于醛 R_2 -(CO)-H之后可具有式 $-COO^-(NH_3-(C=NH)-NH-R_5-NR_1-CHR_2-OH)^+$ 的基团。如果聚合物吸附剂具有式 $-COO^-(NH_2R_1-R_5-NH-(C=NH)-NH_2)^+$ 的基团,则聚合物吸附剂在暴露于醛 R_2 -(CO)-H之后可具有式 $-COO^-(NH_2R_1-R_5-NH-(C=NH)-NH-CHR_2-OH)^+$ 、 $-COO^-(NH_2R_1-R_5-NH-(C=NH)-N(CHR_2-OH)_2)^+$ 、 $-COO^-(NH_2R_1-R_5-NH-(C=NH)-N=CR_2H)^+$ 、或它们的混合物的基团。附加量的醛可与任何残余的伯氨基团或仲氨基团反应。

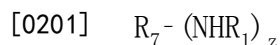
[0196] 在另一个实施方案中,使用式(V-5)



[0198] (V-5)

[0199] 的化合物作为含氮化合物来形成聚合物吸附剂。所得的聚合物吸附剂可具有式 $-COO^-(NH_3-(C=NH)-NHR_1)^+$ 、 $-COO^-(NH_2R_1-(C=NH)-NH_2)^+$ 、或两者的含氮基团。如果式 $-COO^-(NH_3-(C=NH)-NHR_1)^+$ 的基团的末端 R_1 为氢,则聚合物吸附剂在暴露于醛 R_2 -(CO)-H之后可具有式 $-COO^-(NH_3-(C=NH)-NH-CHR_2-OH)^+$ 、 $-COO^-(NH_3-(C=NH)-N(CHR_2-OH)_2)^+$ 、 $-COO^-(NH_3-(C=NH)-N=CR_2H)^+$ 、或它们的混合物的基团。如果式 $-COO^-(NH_3-(C=NH)-NHR_1)^+$ 的基团的末端 R_1 为烷基,则聚合物吸附剂在暴露于醛 R_2 -(CO)-H之后可具有式 $-COO^-(NH_3-(C=NH)-NR_1-CHR_2-OH)^+$ 的基团。如果聚合物吸附剂具有式 $-COO^-(NH_2R_1-(C=NH)-NH_2)^+$ 的基团,则聚合物吸附剂在暴露于醛 R_2 -(CO)-H之后可具有式 $-COO^-(NH_2R_1-(C=NH)-NH-CHR_2-OH)^+$ 、 $-COO^-(NH_2R_1-(C=NH)-N(CHR_2-OH)_2)^+$ 、 $-COO^-(NH_2R_1-(C=NH)-N=CR_2H)^+$ 、或它们的混合物的基团。附加量的醛可与任何残余的伯氨基团或仲氨基团反应。

[0200] 在另一个实施方案中,使用式(VI)化合物作为含氮化合物来形成聚合物吸附剂。



[0202] (VI)

[0203] 所得的聚合物吸附剂可具有式 $-COO^-(NH_2R_1-R_7-(NHR_1)_{z-1})^+$ 的含氮基团。如果式 $-COO^-(NH_2R_1-R_7-(NHR_1)_{z-1})^+$ 的基团的一个末端 R_1 为氢,则聚合物吸附剂在暴露于醛 R_2 -(CO)-H之后可具有式 $-COO^-(NH_2R_1-R_7-(NHR_1)_{z-2}(NH-CHR_2OH))^+$ 、 $-COO^-(NH_2R_1-R_7-(NHR_1)_{z-2}(N(CHR_2OH)_2))^+$ 、 $-COO^-(NH_2R_1-R_7-(NHR_1)_{z-2}(N=CR_2H))^+$ 或它们的混合物的基团。如果式 $-COO^-(NH_2R_1-R_7-(NHR_1)_{z-1})^+$ 的基团的一个末端 R_1 为烷基,则聚合物吸附剂在暴露于醛 R_2 -(CO)-H

之后可具有式 $\text{-COO}^-(\text{NH}_2\text{R}_1-\text{R}_7-(\text{NHR}_1)_{z-2}(\text{NR}_1-\text{CHR}_2\text{OH}))^+$ 的基团。在这些实施方案的一些中, 不止一个末端 -NHR_1 基团可与醛反应。除了末端基团之外, 醛还可与聚合物吸附剂上的任何其他伯氨基团和/或仲氨基团反应。

[0204] 在室温(例如, 25°C)和标准压力下由聚合物吸附剂吸附的醛的量通常为至少0.5毫摩尔/克(即, 每克聚合物吸附剂至少0.5毫摩尔醛)。例如, 所吸附的醛的量可为至少1毫摩尔/克, 至少1.5毫摩尔/克, 至少2毫摩尔/克, 至少2.5毫摩尔/克, 至少3毫摩尔/克, 至少3.5毫摩尔/克, 至少4毫摩尔/克, 至少4.5毫摩尔/克或至少5毫摩尔/克。吸附量可至多15毫摩尔/克、至多12毫摩尔/克甚至更高、至多10毫摩尔/克、至多9毫摩尔/克、至多8毫摩尔/克、或至多7毫摩尔/克。吸附量通常在0.5毫摩尔/克至12毫摩尔/克的范围内、1毫摩尔/克至12毫摩尔/克的范围内、2毫摩尔/克至12毫摩尔/克范围内、在1毫摩尔/克至10毫摩尔/克范围内、在2毫摩尔/克至10毫摩尔/克范围内、在3毫摩尔/克至12毫摩尔/克范围内、在3毫摩尔/克至10毫摩尔/克范围内、或在3毫摩尔/克至8毫摩尔/克范围内。

[0205] 提供了各种实施方案, 这些实施方案为聚合物吸附剂、制备聚合物吸附剂的方法、在聚合物吸附剂上吸收醛的方法、包含聚合物吸附剂和吸附在聚合物吸附剂上的醛的组合物、或包含聚合物吸附剂的复合颗粒。

[0206] 实施方案1A为聚合物吸附剂, 其包含以下的反应产物: a) 具有羧酸基团的水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料; b) 具有至少两个式 -NHR 的氨基基团的含氮化合物, 其中R为氢或烷基, 并且其中所述含氮化合物以离子键附接到所述水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料上。

[0207] 实施方案2A为根据实施方案1A所述的聚合物吸附剂, 其中水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料为二乙烯基苯/马来酸酐前体材料的水解产物, 所述二乙烯基苯/马来酸酐前体材料由可聚合的组合物形成, 所述可聚合的组合物包含1) 基于可聚合的组合物中单体的总重量计8重量%至65重量%的马来酸酐、2) 基于可聚合的组合物中单体的总重量计30重量%至85重量%的二乙烯基苯, 以及3) 基于可聚合的组合物中单体的总重量计0重量%至40重量%的苯乙烯类单体, 其中苯乙烯类单体为苯乙烯、烷基取代的苯乙烯或它们的组合。

[0208] 实施方案3A为根据实施方案1A或2A所述的聚合物吸附剂, 其中基于所述可聚合的组合物中单体的总重量计, 所述可聚合的组合物包含15重量%至65重量%的马来酸酐、30重量%至85重量%的二乙烯基苯和0重量%至40重量%的苯乙烯类单体。

[0209] 实施方案4A为根据实施方案1A至3A中任一项所述的聚合物吸附剂, 其中基于所述可聚合的组合物中单体的总重量计, 所述可聚合的组合物包含25重量%至65重量%的马来酸酐、30重量%至75重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%的苯乙烯类单体。

[0210] 实施方案5A为根据实施方案1A至4A中任一项所述的聚合物吸附剂, 其中基于所述可聚合的组合物中单体的总重量计, 所述可聚合的组合物包含30重量%至65重量%的马来酸酐、30重量%至70重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%的苯乙烯类单体。

[0211] 实施方案6A为根据实施方案1A至5A中任一项所述的聚合物吸附剂, 其中所述含氮化合物由式(V)表示

[0212] R_4NHR_1

[0213] (V)

[0214] 其中 R_1 为氢或烷基。 R_4 为式 $-R_5-NHR_6$ 或 $-(C=NH)-NH_2$ 的基团。 R_5 为亚烷基、(杂)亚芳基、(杂)亚芳烷基、具有一个或多个氧基 $(-O-)$ 基团的杂亚烷基、或具有一个或多个 $-NH-$ 基团的杂亚烷基。 R_6 为氢、烷基或 $-(C=NH)-NH_2$ 。

[0215] 实施方案7A为根据实施方案6A所述的聚合物吸附剂,其中所述聚合物吸附剂具有式 $-COO^-(NH_2R_1R_4)^+$ 的离子基团。

[0216] 实施方案8A为根据实施方案6A所述的聚合物吸附剂,其中所述含氮化合物由式(V-1)表示。



[0218] (V-1)

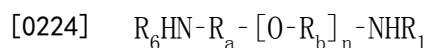
[0219] 在式(V-1)中, R_1 为氢或烷基; R_5 为亚烷基、(杂)亚芳基、(杂)亚芳烷基、具有一个或多个氧基 $(-O-)$ 基团的杂亚烷基、或具有一个或多个 $-NH-$ 基团的杂亚烷基,其中(杂)亚芳基和(杂)亚芳烷基任选地被伯氨基团和/或仲氨基团取代;并且 R_6 为氢、烷基或 $-(C=NH)-NH_2$ 。

[0220] 实施方案9A为根据实施方案8A所述的聚合物吸附剂,其中所述聚合物吸附剂具有式 $-COO^-(NH_2R_6-R_5-NHR_1)^+$ 、 $-COO^-(NH_2R_1-R_5-NHR_6)^+$ 或两者的离子基团。

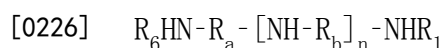
[0221] 实施方案10A为根据实施方案8A或9A所述的聚合物吸附剂,其中 R_5 为亚烷基,并且所述含氮化合物为亚烷基二胺。示例性亚烷基二胺包括但不限于亚甲基二胺、乙二胺、丙二胺、丁二胺和 N,N' -二甲基乙二胺。

[0222] 实施方案11A为根据实施方案8A或9A所述的聚合物吸附剂,其中 R^5 为任选地被伯氨基团和/或仲氨基团取代的(杂)亚芳基。示例性含氮化合物为苯二胺和三聚氰胺。

[0223] 实施方案12A为根据实施方案8A或9A所述的聚合物吸附剂,其中 R_5 为杂亚烷基,并且所述含氮化合物由式(V-2)或式(V-3)表示。



[0225] (V-2)



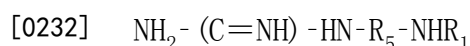
[0227] (V-3)

[0228] 在这些式中, R_a 为亚烷基; R_b 为亚烷基;并且 n 为在1至50范围内的整数。

[0229] 实施方案13A为根据实施方案12A所述的聚合物吸附剂,其中所述含氮化合物由式(V-2)表示,并且为聚乙二醇二胺或聚丙二醇二胺。

[0230] 实施方案14A为根据实施方案12A所述的聚合物吸附剂,其中所述含氮化合物由式(V-3)表示,并且为二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或四亚乙基五胺。

[0231] 实施方案15A为根据实施方案8A所述的聚合物吸附剂,其中所述式(V-1)的含氮化合物由式(V-4)表示。



[0233] (V-4)

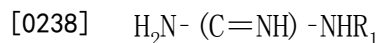
[0234] 实施方案16A为根据实施方案15A所述的聚合物吸附剂,其中所述聚合物吸附剂具有式 $-COO^-(NH_3-(C=NH)-NH-R_5-NHR_1)^+$ 、 $-COO^-(NH_2R_1-R_5-NH-(C=NH)-NH_2)^+$ 或两者的离子基团。

[0235] 实施方案17A为根据实施方案15A或16A所述的聚合物吸附剂,其中 R_5 为亚烷基。

[0236] 实施方案18A为根据实施方案15A至17A中任一项所述的聚合物吸附剂,其中所述

含氮化合物为胍丁胺。

[0237] 实施方案19A为根据实施方案8A所述的聚合物吸附剂,其中所述式(V-1)的含氮化合物由式(V-5)表示。

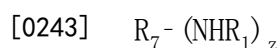


[0239] (V-5)

[0240] 实施方案20A为根据实施方案19A所述的聚合物吸附剂,其中所述聚合物吸附剂具有式 $-\text{COO}^-(\text{NH}_3-(\text{C}=\text{NH})-\text{NHR}_1)^+$ 、 $-\text{COO}^-(\text{NH}_2\text{R}_1-(\text{C}=\text{NH})-\text{NH}_2)^+$ 或两者的离子基团。

[0241] 实施方案21A为根据实施方案19A或20A所述的聚合物吸附剂,其中所述含氮化合物为胍。

[0242] 实施方案22A为根据实施方案1A至5A中任一项所述的聚合物吸附剂,其中所述含氮化合物由式(VI)表示。



[0244] (VI)

[0245] 基团 R_7 为烷烃的 z 价基团或杂烷烃的 z 价基团。基团 R_1 为氢或烷基。变量 z 为3至10范围内的整数。

[0246] 实施方案23A为根据实施方案22A所述的聚合物吸附剂,其中所述聚合物吸附剂具有式 $-\text{COO}^-(\text{NH}_2\text{R}_1-\text{R}_7-(\text{NHR}_1)_{z-1})^+$ 的离子基团。

[0247] 实施方案24A为根据实施方案1A至23A中任一项所述的聚合物吸附剂,其中含氮化合物具有不大于2000道尔顿的分子量。

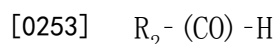
[0248] 实施方案25A为根据实施方案1A至24A中任一项所述的聚合物吸附剂,其中聚合物吸附剂还包含酸碱染料。

[0249] 实施方案26A为根据实施方案25A所述的聚合物吸附剂,其中所述酸碱染料具有比所述含氮化合物低的 pK_b 。

[0250] 实施方案27A为根据实施方案25A或26A所述的聚合物吸附剂,其中所述含氮化合物的 pK_b 与所述酸碱染料的 pK_b 之间的差值等于至少2。

[0251] 实施方案28A为根据实施方案1A至27A中任一项所述的聚合物吸附剂,其中所述水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料具有等于至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。

[0252] 实施方案1B是在聚合物吸附剂上吸附醛的方法。该方法包括提供根据实施方案1A至28A中任一项所述的聚合物吸附剂以及在聚合物吸附剂上吸附醛。所述醛由式(I)表示



[0254] (I)

[0255] 其中 R_2 为氢、烷基、乙烯基或芳基。式(I)醛的分子量不超过200克/摩尔。

[0256] 实施方案2B为根据实施方案1B所述的方法,其中 R_2 为氢(所述醛为甲醛)或甲基(所述醛为乙醛)。

[0257] 实施方案3B为根据实施方案1B或2B所述的方法,其中基于所述聚合物吸附剂的重量计,所述聚合物吸附剂吸附的醛的量在0.5毫摩尔至15毫摩尔每克范围内。

[0258] 实施方案4B为根据实施方案1B至3B中任一项所述的方法,其中所述聚合物吸附剂包含酸碱染料,并且其中当达到或快要达到所述聚合物吸附剂的醛吸附容量时,所述酸碱染料改变颜色。

[0259] 实施方案1C为一种组合物,其包含(a)根据实施方案1A至28A中任一项所述的聚合物吸附剂和(b)吸附在聚合物吸附剂上的醛。所述醛由式(I)表示。

[0260] $R_2-(CO)-H$

[0261] (I)

[0262] 在式(I)中, R_2 为氢、烷基、乙烯基或芳基。式(I)醛的分子量不超过200克/摩尔。

[0263] 实施方案2C为根据实施方案1C所述的组合物,其中 R_2 为氢(所述醛为甲醛)或甲基(所述醛为乙醛)。

[0264] 实施方案3C为根据实施方案1C或2C所述的组合物,其中基于所述聚合物吸附剂的重量计,所述聚合物吸附剂吸附的醛的量在0.5毫摩尔至15毫摩尔每克范围内。

[0265] 实施方案4C为根据实施方案1C至3C中任一项所述的组合物,其中所述聚合物吸附剂包含酸碱染料,并且其中当达到或快要达到所述聚合物吸附剂的醛吸附容量时,所述酸碱染料改变颜色。

[0266] 实施方案1D为一种制备聚合物吸附剂的方法。所述方法包括提供二乙烯基苯/马来酸酐前体聚合物材料,水解二乙烯基苯/马来酸酐前体聚合物材料以形成具有羧酸基团的水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料,以及使水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料与具有至少两个式-NHR(其中R为氢或烷基)的氨基基团的含氮化合物反应,以形成聚合物吸附剂,其中所述聚合物吸附剂具有离子附接的含氮基团。

[0267] 实施方案2D为根据实施方案1D所述的方法,其中二乙烯基苯/马来酸酐前体材料为由可聚合的组合物形成的聚合产物,所述可聚合的组合物包含:

[0268] 1) 基于所述可聚合的组合物中单体的总重量计8重量%至65重量%的马来酸酐;

[0269] 2) 基于所述可聚合的组合物中单体的总重量计30重量%至85重量%的二乙烯基苯;以及

[0270] 3) 基于所述可聚合的组合物中单体的总重量计0重量%至40重量%的苯乙烯类单体,其中所述苯乙烯类单体为苯乙烯、烷基取代的苯乙烯或它们的组合。

[0271] 实施方案3D为根据实施方案1D或2D所述的方法,其中基于所述可聚合的组合物中单体的总重量计,所述可聚合的组合物包含15重量%至65重量%的马来酸酐、30重量%至85重量%的二乙烯基苯和0重量%至40重量%的苯乙烯类单体。

[0272] 实施方案4D为根据实施方案1D至3D中任一项所述的方法,其中基于所述可聚合的组合物中单体的总重量计,所述可聚合的组合物包含25重量%至65重量%的马来酸酐、30重量%至75重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%的苯乙烯类单体。

[0273] 实施方案5D为根据实施方案1D至4D中任一项所述的方法,其中基于所述可聚合的组合物中单体的总重量计,所述可聚合的组合物包含30重量%至65重量%的马来酸酐、30重量%至70重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%的苯乙烯类单体。

[0274] 实施方案6D为根据实施方案1D至5D中任一项所述的方法,其中含氮化合物具有不大于2000道尔顿的分子量。

[0275] 实施方案7D为根据实施方案1D至6D中任一项所述的方法,其中所述含氮化合物由式(V)表示。

[0276] R_4NHR_1

[0277] (V)

[0278] 基团 R_1 为氢或烷基。 R_4 为式 $-R_5-NHR_6$ 或 $-(C=NH)-NH_2$ 的基团。 R_5 为亚烷基、(杂)亚芳基、(杂)亚芳烷基、具有一个或多个氧基 $(-O-)$ 基团的杂亚烷基、或具有一个或多个 $-NH-$ 基团的杂亚烷基,其中(杂)亚芳基和(杂)亚芳烷基任选地被伯氨基团和/或仲氨基团取代。 R_6 为氢、烷基或 $-(C=NH)-NH_2$ 。

[0279] 实施方案8D为根据实施方案7D所述的方法,其中所述聚合物吸附剂具有式 $-COO^-(NH_2R_1R_4)^+$ 的离子基团。

[0280] 实施方案9D为根据实施方案7D所述的方法,其中所述含氮化合物由式(V-1)表示。

[0281] $R_6HN-R_5-NHR_1$

[0282] (V-1)

[0283] 在式(V-1)中, R_1 为氢或烷基; R_5 为亚烷基、(杂)亚芳基、(杂)亚芳烷基、具有一个或多个氧基 $(-O-)$ 基团的杂亚烷基、或具有一个或多个 $-NH-$ 基团的杂亚烷基,其中(杂)亚芳基和(杂)亚芳烷基任选地被伯氨基团和/或仲氨基团取代;并且 R_6 为氢、烷基或 $-(C=NH)-NH_2$ 。

[0284] 实施方案10D为根据实施方案9D所述的方法,其中所述聚合物吸附剂具有式 $-COO^-(NH_2R_6-R_5-NHR_1)^+$ 、 $-COO^-(NH_2R_1-R_5-NHR_6)^+$ 或两者的离子基团。

[0285] 实施方案11D为根据实施方案9D或10D所述的方法,其中 R_5 为亚烷基,并且所述含氮化合物为亚烷基二胺。示例性亚烷基二胺包括但不限于亚甲基二胺、乙二胺、丙二胺、丁二胺和N,N'-二甲基乙二胺。

[0286] 实施方案12D为根据实施方案9D或10D所述的方法,其中 R_5 为任选地被伯氨基团和/或仲氨基团取代的(杂)亚芳基。示例性含氮化合物为苯二胺和三聚氰胺。

[0287] 实施方案13D为根据实施方案9D或10D所述的方法,其中 R_5 为杂亚烷基,并且所述含氮化合物由式(V-2)或式(V-3)表示。

[0288] $R_6HN-R_a-[O-R_b]_n-NHR_1$

[0289] (V-2)

[0290] $R_6HN-R_a-[NH-R_b]_n-NHR_1$

[0291] (V-3)

[0292] 在这些式中, R_a 为亚烷基; R_b 为亚烷基;并且n为在1至50范围内的整数。

[0293] 实施方案14D为根据实施方案13D所述的方法,其中所述含氮化合物由式(V-2)表示,并且为聚乙二醇二胺或聚丙二醇二胺。

[0294] 实施方案15D为根据实施方案14D所述的方法,其中所述含氮化合物由式(V-3)表示,并且为二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或四亚乙基五胺。

[0295] 实施方案16D为根据实施方案9D所述的方法,其中所述式(V-1)的含氮化合物由式(V-4)表示。

[0296] $NH_2-(C=NH)-HN-R_5-NHR_1$

[0297] (V-4)

[0298] 实施方案17D为根据实施方案16D所述的方法,其中所述聚合物吸附剂具有式 $-COO^-(NH_3^+-(C=NH)-NH-R_5-NHR_1)^+$ 、 $-COO^-(NH_2R_1-R_5-NH-(C=NH)-NH_2)^+$ 或两者的离子基团。

[0299] 实施方案18D为根据实施方案16D或17D所述的方法,其中 R_5 为亚烷基。

[0300] 实施方案19D为根据实施方案16D至18D中任一项所述的方法,其中所述含氮化合物为胍丁胺。

[0301] 实施方案20D为根据实施方案9D所述的方法,其中所述式(V-1)的含氮化合物由式(V-5)表示。

[0302] $\text{H}_2\text{N}-(\text{C}=\text{NH})-\text{NHR}_1$

[0303] (V-5)

[0304] 实施方案21D为根据实施方案20D所述的方法,其中所述聚合物吸附剂具有式- $\text{COO}^-(\text{NH}_3^+-(\text{C}=\text{NH})-\text{NHR}_1)^+$ 、 $-\text{COO}^-(\text{NH}_2\text{R}_1-(\text{C}=\text{NH})-\text{NH}_2)^+$ 或两者的离子基团。

[0305] 实施方案22D为根据实施方案20D或21D所述的方法,其中含氮化合物为胍。

[0306] 实施方案23D为根据实施方案1D至6D中任一项所述的方法,其中所述含氮化合物由式(VI)表示。

[0307] $\text{R}_7-(\text{NHR}_1)_z$

[0308] (VI)

[0309] 基团 R_7 为烷烃的 z 价基团或杂烷烃的 z 价基团。 R^1 为氢或烷基。变量 z 为3至10范围内的整数。

[0310] 实施方案24D为根据实施方案23D所述的方法,其中所述聚合物吸附剂具有式- $\text{COO}^-(\text{NH}_2\text{R}_1-\text{R}_7-(\text{NHR}_1)_{z-1})^+$ 的离子基团。

[0311] 实施方案25D为根据实施方案1D至24D中任一项所述的方法,其中含氮化合物具有不大于2000道尔顿的分子量。

[0312] 实施方案26D为根据实施方案1D至25D中任一项所述的方法,其中聚合物吸附剂还包含酸碱染料。

[0313] 实施方案27D为根据实施方案26D所述的方法,其中所述酸碱染料具有比所述含氮化合物低的 pK_b 。

[0314] 实施方案28D为根据实施方案26D或27D所述的方法,其中所述含氮化合物的 pK_b 与所述酸碱染料的 pK_b 之间的差值等于至少2。

[0315] 实施方案29D为根据实施方案1D至28D中任一项所述的方法,其中所述水解二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料具有等于至少 $50\text{m}^2/\text{克}$ 的BET比表面积。

[0316] 实施方案1E为一种复合颗粒,其包含(a)根据实施方案1A至28A中任一项所述的聚合物吸附剂和(b)粘结剂。

[0317] 实施方案2E为根据实施方案1E所述的复合颗粒,其中基于所述复合颗粒的总重量计,所述复合颗粒包含1重量%至30重量%的粘结剂和70重量%至99重量%的聚合物吸附剂。

[0318] 实施方案3E为根据实施方案1E或2E所述的复合颗粒,其中基于所述复合颗粒的总重量计,所述复合颗粒包含1重量%至25重量%的粘结剂和75重量%至99重量%的聚合物吸附剂。

[0319] 实施方案4E为根据实施方案1E至3E中任一项所述的复合颗粒,其中基于所述复合颗粒的总重量计,所述复合颗粒包含1重量%至20重量%的粘结剂和80重量%至99重量%的聚合物吸附剂。

[0320] 实施方案5E为根据实施方案1E至4E中任一项所述的复合颗粒,其中所述粘结剂包括金属氢氧化物、金属氧化物或它们的组合。

[0321] 实施方案6E为根据实施方案1E至4E中任一项所述的复合颗粒,其中所述粘结剂包

含盐(例如,金属盐)或聚合物。

[0322] 实施方案7E为根据实施方案1E所述的复合颗粒,其中所述粘结剂包括硅酸盐(例如,金属硅酸盐)。

[0323] 实施方案8E为根据实施方案7E所述的复合颗粒,其中所述硅酸盐包括硅酸钠、硅酸钾、硅酸钙、硅酸镁、偏硅酸钠或它们的混合物。

[0324] 实施方案9E为根据实施方案8E所述的复合颗粒,其中所述硅酸盐包括偏硅酸钠。

[0325] 实施方案10E为根据实施方案1E至4E中任一项所述的复合颗粒,其中所述粘结剂包括聚有机锆酸盐、聚有机铝酸盐、聚硅氧烷、聚硅烷、聚硅氮烷、聚碳硅烷、聚硼硅烷、二甲基丙烯酸锆、四甲基丙烯酸锆、2-乙基己酸锆、丁醇铝、二异丙醇乙基乙酰乙酸铝、四甲基二硅氧烷、三三甲基甲硅烷基磷酸盐、三三甲基硅氧基硼或它们的混合物。

[0326] 实施方案11E为根据实施方案1E至4E中任一项所述的复合颗粒,其中所述粘结剂包含羧酸盐。

[0327] 实施方案12E为根据实施方案11E所述的复合颗粒,其中所述羧酸根阴离子具有至少10个碳原子。

[0328] 实施方案13E为根据实施方案11E或12E所述的复合颗粒,其中所述羧酸盐包括硬脂酸镁。

[0329] 实施方案14E为根据实施方案1E至4E中任一项所述的复合颗粒,其中所述粘结剂包含热塑性聚合物。

[0330] 实施方案15E为根据实施方案1E至4E中任一项所述的复合颗粒,其中所述粘结剂包含热固性聚合物。

[0331] 实施方案16E为根据实施方案1E至4E中任一项所述的复合颗粒,其中所述粘结剂包含弹性体。

[0332] 实施方案17E为根据实施方案1E至4E中任一项所述的复合颗粒,其中所述粘结剂包含天然存在的聚合物。

[0333] 实施方案18E为根据实施方案17E所述的复合颗粒,其中所述天然存在的聚合物为纤维素树脂。

[0334] 实施方案19E为根据实施方案1E至4E中任一项所述的复合颗粒,其中所述粘结剂包含导电的聚合物。

[0335] 实施方案20E为根据实施方案1E至4E中任一项所述的复合颗粒,其中所述粘结剂包括胶凝材料、吸收材料或它们的混合物。

[0336] 实施方案21E为根据实施方案20E所述的复合颗粒,其中所述粘结剂包括超吸收材料,所述超吸收材料包括聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、多元醇、多胺、聚环氧乙烷、包括羧甲基纤维素的纤维素、甲壳素、明胶、淀粉、聚乙烯醇、聚丙烯腈、海藻酸、从海藻中分离的角叉菜胶、多糖、果胶、黄原胶、聚二烯丙基二甲基氯化铵、聚乙烯基吡啶、聚乙烯基苄基三甲基铵盐、聚乙酸乙烯酯、聚乳酸或它们的混合物。

[0337] 实施方案1F为一种制备复合颗粒的方法。该方法包括制备根据实施方案1D至29D中任一项所述的聚合物吸附剂。所述方法还包括将所述聚合物吸附剂与粘结剂共混以形成共混材料,并由所述共混材料制备所述复合颗粒。

[0338] 实施方案2F为根据实施方案1F所述的方法,其中由共混的材料制备复合颗粒包括

由共混的材料形成粒料或圆盘,研磨所述粒料或圆盘以形成磨碎的产品,以及筛分经研磨的产品以收集筛分的产品。

[0339] 实施方案1G为一种吸附(即,捕获)醛的方法。该方法包括提供根据实施方案1E至21E中任一项所述的复合颗粒。该方法还包括将复合颗粒暴露于醛并在聚合物吸附剂上吸附醛。所述醛由式(I)表示

[0340] $R_2 - (CO) - H$

[0341] (I)

[0342] 其中 R_2 为氢、烷基、乙烯基或芳基。式(I)醛的分子量不超过200克/摩尔。

[0343] 实施例

[0344] 材料:

[0345] 材料及其来源列于表1中。除非另外指明,否则所有材料均从商业来源购买并按原样使用。

[0346] 表1:材料列表。

化学名称	化学品供应商
二乙烯基苯(DVB)(80%工业级), 包含80重量%的DVB和20重量%的苯乙烯类单体。计算用来制备聚合物材料的DVB的摩尔数考虑了纯度。	美国威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
马来酸酐(MA)	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(可以商品名VAZO 52得自杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours))	特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours, Wilmington, DE)
过氧化苯甲酰(BPO)	美国威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
乙酸乙酯(EtOAc)	美国马萨诸塞州比尔里卡的EMD密理博化学公司(EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA)
氢氧化钠(NaOH)	美国马萨诸塞州比尔里卡的EMD密理博化学公司(EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA)
浓盐酸, 37%(HCl)	美国马萨诸塞州比尔里卡的EMD密理博化学公司(EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA)
乙醇(EtOH), 变性, 无水	美国马萨诸塞州比尔里卡的EMD密理博化学公司(EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA)
乙二胺, 99%(EDA)	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
聚乙烯亚胺, 600MW(PEI)	宾夕法尼亚州沃灵顿的Polysciences公司(Polysciences, Warrington, PA)
二亚乙基三胺, 99%(DETA)	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
异烟肼(IAH)	美国俄勒冈州波特兰的TCI公司(TCI, Portland, OR)

[0347] 气体吸附分析:

[0348] 使用得自乔治亚州诺克斯的麦克默瑞提克仪器公司(Micromeritics Instrument Corporation(Norcross,GA))的加速表面积和孔隙率分析(ASAP)2020系统

(Accelerated Surface Area and Porosimetry (ASAP) 2020 System) 执行孔隙率和气体吸附实验。吸附质具有超高纯度。下面描述了用于表征例示材料内的孔隙率的典型方法。在麦克默瑞提克出品的半英寸 (1.3cm) 直径样品管中, 将50-250毫克 (mg) 材料通过在ASPA 2020的分析端口上, 在超高真空 (3-7微米Hg) 下加热脱气, 以除去残余的溶剂和其他吸附质。前体聚合物材料的脱气程序为在150℃下3小时。

[0350] 在相对压力 (p/p°) 小于0.1时使用低压投配 ($5\text{cm}^3/\text{g}$), 并在 p/p° 处于0.1至0.98范围内时利用线性间隔开的压力点的压力图表, 获得前体聚合物材料的在77K下的氮吸附等温线。所有等温线的方法都使用了以下平衡间隔: 在 p/p° 小于 10^{-5} 时为90秒, 在 p/p° 为 10^{-5} 至0.1范围内时为40秒, 在 p/p° 大于0.1时为20秒。在氮吸附分析后, 使用氦气进行自由空间确定, 两者均在环境温度和77K下进行。通过多点布鲁诺-埃米特-特勒 (Brunauer-Emmett-Teller, BET) 分析由氮吸附数据计算BET比表面积 (SA_{BET})。通过密度泛函理论 (DFT) 分析, 使用标准77K氮DFT模型由氮吸附数据计算表观微孔分布。由 p/p° 等于约0.98时吸附的氮的总量计算总孔内容积。使用麦克默瑞提克MicroActive 4.04版软件执行BET、DFT和总孔内容积分析。

[0351] 甲醛容量测试:

[0352] 使用简单的定制构建的流通递送体系将已知浓度的甲醛递送至样品进行测量。在整个递送体系中使用塑料管材, 其中甲醛生成的下游部分为含氟聚合物管材。通过使用2.5毫升 (mL) GASTIGHT注射器 (产品编号81420, 内华达州里诺的汉密尔顿公司 (Hamilton Company, Reno, NV)) 递送4.86重量%的多聚甲醛水溶液来生成甲醛。该注射器通过型号780200-V的注射器泵 (马萨诸塞州霍利斯顿的KD科学公司 (KD Scientific, Holliston, MA)) 以特定速率驱动。通过获知溶液中的多聚甲醛浓度和注射器的横截面积, 可递送精确速率的多聚甲醛溶液。将该溶液递送到烧瓶中的一片热金箔上, 其用于分解多聚甲醛并蒸发所得甲醛。使250mL/分钟的氮气通过该烧瓶, 由范围为0-500mL/min的型号GFC17的模拟质量流量控制器 (纽约州奥兰治堡的艾博格公司 (Aalborg, Orangeburg, NY)) 控制。通过将具有20-6000mL校准池的800286型GILIBRATOR皂泡流量计 (佛罗里达州圣彼得堡的醒思达公司 (Sensidyne, St. Petersburg, FL)) 放置于控制器的输出端来校准该控制器。使用GILIBRATOR流量计测量来自用于生成校准曲线的各流量控制器的一系列流量。甲醛的蒸发起到在氮中产生每一百万份250份 (ppm) 的甲醛浓度的作用。还将水蒸发到氮中, 这将料流增湿至约50%的相对湿度。使用这些校准曲线, 将质量流量控制器设定成以期望的气体流量 (250mL/分钟) 递送所需的甲醛浓度 (250ppm甲醛) 和湿度 (50%的相对湿度)。

[0353] 确定测试材料的除甲醛能力的步骤如下: 将该测试材料加入配衡试管, 直至管中的料层高度在夯实后为1.0cm。测试管的内径为1.0cm。接着通过对测试管中的测试材料称重来确定测试材料的质量。然后将测试管与系统串联连接, 使250ppm的甲醛气体流流动通过测试材料。测试管的下游侧与管子连接, 通向气相色谱仪 (SRI 8610C, 美国加利福尼亚州托伦斯市的SRI仪器公司 (SRI Instruments, Torrance, CA))。甲醛气体流开始经过测试样品时, 将此时视为测试开始的时间, 启动计时器。然后气相色谱仪周期性地对气体流取样, 并且使样品通过具有内径为0.53毫米的15米长RT-U-BOND柱 (宾夕法尼亚州贝尔福特的瑞思泰克公司 (Restek Corporation, Bellefonte, PA))。气相色谱仪软件记录所采集的每个数据点的时间戳。

[0354] 然后将来自该柱的流出物通过配备有火焰离子化检测器(FID)的甲烷化器。甲烷化器将甲醛转化为甲烷,然后将其离子化并且通过FID检测。随后报告该信号并将其记录在随设备一起提供的数据采集软件中。据观察,在如下情况下发现甲醛蒸气的检测结果良好:气相色谱仪对气流采样6秒,使样品流经柱144秒,然后用60秒时间冲出样品,再抽吸下一个样品进行分析。

[0355] 在测试之前,将不同速率的甲醛递送到氮气流中以校准气相色谱仪软件。这样,可建立信号对浓度曲线,使得气相色谱上的信号的任何水平可与甲醛浓度相关。

[0356] 甲醛容量测试的终点被定义为经过测试材料的料层的甲醛流出物在FID检测器上产生的信号超过对应于1ppm的信号的时间所对应的点。各测试材料的性能报告为在观察到1ppm穿透点之前执行上述测试的分钟数。此外,使用1ppm穿透点之前的穿透曲线图的曲线下面积,结合此固定体积测试中所用的测试材料的已知质量,使用最小二乘方程的总和计算每种测试材料的毫摩尔/克(mmol/g)容量。

[0357] 制备实施例1:前体聚合物材料的制备

[0358] 在2升(L)Parr不锈钢压力容器中,将177.11克(1.09摩尔)二乙烯基苯(DVB,80重量%工业级),240.05g(2.45摩尔)马来酸酐(MA)和4.17g(16.8摩尔)2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(VAZO 52)溶解于625.92g乙酸乙酯(EtOAc)中。可聚合的组合物在EtOAc中具有40.0重量%的固体,并含有单体混合物(34.0重量%DVB、57.5重量%MA和8.5重量%苯乙烯类单体)和1重量%VAZO 52(基于单体的总重量)。向可聚合组合物中鼓入氮气,持续15分钟。然后将压力容器密封并置于60℃的水浴中。在此高温下加热可聚合的组合物持续18小时。真空过滤分离形成的白色沉淀,然后用EtOAc洗涤。将固体置于4L锥形烧瓶中,并向烧瓶中添加2.0L EtOAc。使该固体在室温下在EtOAc中静置1小时。再次通过真空过滤来分离固体,并用EtOAc洗涤。将固体置于4L锥形烧瓶中,并向烧瓶中添加2.0L EtOAc。使该固体在EtOAc中静置过夜。再次通过真空过滤来分离固体,并用EtOAc洗涤。然后将固体在间歇烘箱中在100℃下干燥18小时。通过氮吸附确定的该前体聚合物材料的 SA_{BET} 为 $343.3m^2/g$,总孔内容积为 $0.593cm^3/g$ (p/p° 等于0.979)。

[0359] 制备实施例2:水解前体聚合物材料的制备

[0360] 用水解剂(氢氧化钠(NaOH))处理制备实施例1中所述的前体聚合物材料。更具体地,取58.8g(1.47mol)的NaOH溶于1L广口瓶内的490mL的去离子水中。向该溶液中加入50.0g前体聚合物材料,该材料已经过研磨并使用美国标准试验号40和80目丝网筛(ASTM E-11标准;马里兰州哥伦比亚的霍根托格勒公司(Hogentogler and Co.,Inc.,Columbia,MD)和Meinzer II筛分摇动器(弗吉尼亚州费尔法克斯的CSC科技公司(CSC Scientific Company,Inc.,Fairfax,VA)进行分离而筛分至粒度范围为 40×80 目,在收集分离的材料之前操作15分钟。

[0361] 然后给广口瓶盖盖盖子并放在广口瓶滚动机上。使该悬浮液在室温下滚动18小时。真空过滤分离固体,并用去离子水洗涤。将固体返回1L广口瓶中,并且向广口瓶中加入515mL的2.1摩尔(M)盐酸水溶液(HCl)(80mL浓HCl加入到435mL去离子水中)。将广口瓶加盖,并且放回至广口瓶滚动机上,在那里使其在室温下滚动过夜。再次真空过滤分离固体,并用去离子水洗涤。然后在高真空下95℃干燥固体8小时。

[0362] 实施例1-7:

[0363] 以下实施例通过使制备实施例2的水解前体聚合物材料与乙醇(EtOH)中的包含两个或更多个氨基基团的含氮化合物(例如,胺化合物)反应来制备。胺化合物的种类、与水解前体聚合物材料反应的胺化合物的量、每MA的胺化合物的当量以及用于反应的胺/EtOH溶液中胺化合物的浓度汇总于表2中。更具体地,将胺化合物溶解到足够的EtOH中以制备具有列于表2中的浓度的每种胺溶液。向这些溶液中的每一个添加3.0g(40×80目,如先前所述获得)的制备实施例2的水解前体聚合物材料。使水解前体聚合物材料在室温下在每种胺溶液中浸泡18小时。固体各自通过真空过滤分离,并且用EtOH洗涤。然后将每种固体放回包含200mL的EtOH的8盎司(oz.)广口瓶中。使固体在EtOH中浸泡18小时。通过真空过滤分离固体,并且用EtOH洗涤。然后在烘箱中在90℃下高真空干燥固体材料18小时。所得的胺盐官能化聚合物吸附剂(40×80目,如先前所述获得)用来进行如上所述的甲醛容量测试,以测定每种胺盐官能化聚合物吸附剂的甲醛容量。用于测试的样品质量、每次测试持续的分钟数以及计算的mmol/g容量(每克聚合物吸附剂的甲醛毫摩尔数)示于表3中。

[0364] 表2. 用来制备每种聚合物吸附剂的官能化步骤中的胺溶液的类型、量、当量和浓度。

实施例#	胺化合物类型	胺化合物的量	每 MA 的胺化合物的当量	在 EtOH 中胺化合物的浓度 (mol/L)
实施例 1	EDA	2.0mL	2	1.5
实施例 2	EDA	20mL	17	纯
[0365] 实施例 3	PEI	10mL	1	0.86
实施例 4	PEI	20mL	2	0.86
实施例 5	PEI	40mL	3	0.86
实施例 6	DETA	1.9mL	1	1.2
实施例 7	DETA	3.8mL	2	1.2

[0366] 比较例1:

[0367] 比较例1的材料为活性炭(该材料已经使用美国标准试验号32和60目丝网筛(ASTM E-11标准;马里兰州哥伦比亚的霍根托格勒公司(Hogentogler and Co., Inc., Columbia, MD))和Meinzer II筛分摇动器(弗吉尼亚州费尔法克斯的CSC科技公司(CSC Scientific Company, Inc., Fairfax, VA))进行分离而筛分至粒度范围为32×60目,在收集分离的材料之前操作15分钟),其用于与甲醛和有机蒸气相配的可商购获得的3M气体和蒸气过滤器6000系列(3M GAS AND VAPOUR FILTERS 6000 SERIES)滤芯(明尼苏达州梅普尔伍德的3M公司(3M, Maplewood, MN))。该碳的甲醛容量来源于用半中和的氨基磺酸水溶液对其进行的浸渍。如上所述,使用浸渍的碳进行甲醛容量测试以确定该浸渍的碳的甲醛容量。用于测试的样品质量、所述测试持续的分钟数以及计算的mmol/g容量(每克对照吸附剂的甲醛毫摩尔数)示于表3中。

[0368] 比较例2:

[0369] 比较例2的材料包含通过使制备实施例2中所述的水解前体聚合物材料与异烟肼(IAH)反应制得的对照吸附剂。更具体地,将2.42g(17.6mmol)的IAH溶解于在4盎司广口瓶内的36mL的EtOH中,所述广口瓶同时在沙浴中加热至80℃。将3.0g水解前体聚合物材料添加至此。使水解的前体聚合物材料在反应的同时,在80℃下加热18小时。然后真空过滤分离固体,并用EtOH洗涤。将固体放回4盎司广口瓶中,并向广口瓶中添加50mL的EtOH。将广口瓶

返回到沙浴中,并且使固体在80℃下在EtOH中静置过夜。再次真空过滤分离固体,并用EtOH洗涤。然后在烘箱中在90℃下高真空干燥固体八小时。所得的对照吸附剂(该材料已经使用美国标准试验号40和80目丝网筛(ASTM E-11标准;马里兰州哥伦比亚的霍根托格勒公司(Hogentogler and Co.,Inc.,Columbia,MD))和Meinzer II筛分摇动器(弗吉尼亚州费尔法克斯的CSC科技公司(CSC Scientific Company,Inc.,Fairfax,VA))进行分离而筛分至粒度范围为40×80目,在收集分离的材料之前操作15分钟)用来进行如上所述甲醛容量测试,以测定该对照吸附剂的甲醛容量。用于测试的样品质量、所述测试持续的分钟数以及计算的mmol/g容量(每克对照吸附剂的甲醛毫摩尔数)示于表3中。

[0370] 比较例3:

[0371] 比较例3的材料包含通过使制备实施例2中所述的水解前体聚合物材料与异烟肼(IAH)反应制得的对照吸附剂。更具体地,将4.83g (35.2mmol)的IAH溶解于在8盎司广口瓶内的72mL的EtOH中,所述广口瓶同时在沙浴中加热至80℃。将3.0g水解前体聚合物材料添加至此。使水解的前体聚合物材料在反应的同时,在80℃下加热18小时。然后真空过滤分离固体,并用EtOH洗涤。将固体放回8盎司广口瓶中,并向广口瓶中添加50mL的EtOH。将广口瓶返回到沙浴中,并且使固体在80℃下在EtOH中静置过夜。再次真空过滤分离固体,并用EtOH洗涤。然后在烘箱中在90℃下高真空干燥固体八小时。所得的对照吸附剂(该材料已经使用美国标准试验号40和80目丝网筛(ASTM E-11标准;马里兰州哥伦比亚的霍根托格勒公司(Hogentogler and Co.,Inc.,Columbia,MD))和Meinzer II筛分摇动器(弗吉尼亚州费尔法克斯的CSC科技公司(CSC Scientific Company,Inc.,Fairfax,VA))进行分离而筛分至粒度范围为40×80目,在收集分离的材料之前操作15分钟)用来进行如上所述甲醛容量测试,以测定该对照吸附剂的甲醛容量。用于测试的样品质量、所述测试持续的分钟数以及计算的mmol/g容量(每克对照吸附剂的甲醛毫摩尔数)示于表3中。

[0372] 表3.对于实施例1-7和比较例1-3的吸附剂的甲醛容量测试结果。

[0373]

实施例#	测试材料质量 (g)	在 1ppm 穿透点前的分钟数 (min)	1ppm 的穿透容量 (mmol/g)
实施例 1	0.330	655	4.95
实施例 2	0.302	531	4.40
实施例 3	0.327	332	2.54
实施例 4	0.385	604	3.92
实施例 5	0.346	439	3.17
实施例 6	0.321	693	5.41
实施例 7	0.311	828	6.66
比较例 1	0.443	117	1.00
比较例 2	0.305	61	0.50
比较例 3	0.309	76	0.62