



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200948473 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：098105545

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 20 日

(51)Int. Cl.：

B01J20/22 (2006.01)

B01J20/30 (2006.01)

B01D53/72 (2006.01)

C07D487/08 (2006.01)

C07C55/02 (2006.01)

A62D9/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/02/21

美國

61/030,304

(71)申請人：3 M新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)

美國

(72)發明人：范斯勒 都恩 道格拉斯 FANSLER, DUANE DOUGLAS (US)；檀中恕 TAN, ZHONGSHU (US)；西登 艾倫 瑞蒙德 SIEDLE, ALLEN RAYMOND (US)；烏德 湯瑪士 艾德華 WOOD, THOMAS EDWARD (US)

(74)代理人：陳長文；簡秀如

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：4 共 55 頁

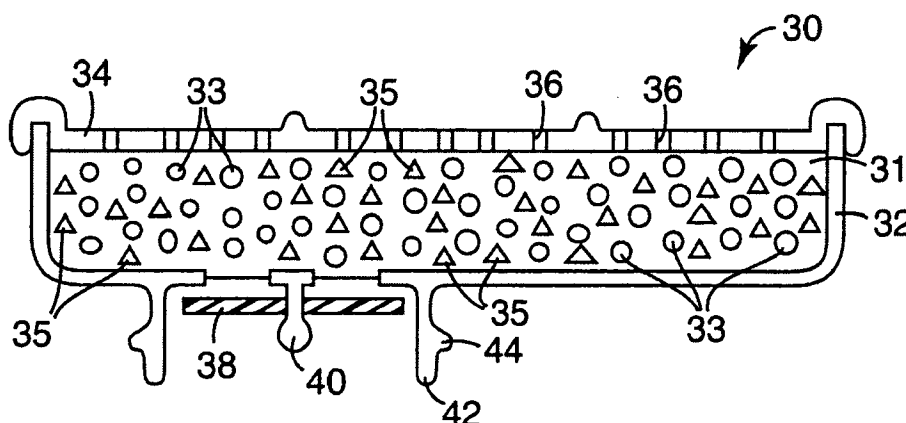
(54)名稱

胺與聚羧酸之加成物，及包含該等加成物之過濾介質

ADDUCTS OF AMINES AND POLYCARBOXYLIC ACIDS, AND FILTER MEDIA COMPRISING SUCH ADDUCTS

(57)摘要

本發明揭示一種胺與聚羧酸之加成物，及製備該等加成物之方法。該等加成物可用以移除氯化氫。本發明亦揭示於載體上提供該等加成物以形成過濾介質之方法。本發明亦揭示將該過濾介質與催化劑及/或多孔聚合網組合以形成過濾系統之方法。



30：過濾系統

31：內部空間

32：外殼

33：過濾介質

34：孔蓋

35：過濾介質

36：開口

38：閥

40：載體

42：插口

44：卡口凸緣



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200948473 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：098105545

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 20 日

(51)Int. Cl.：

B01J20/22 (2006.01)

B01J20/30 (2006.01)

B01D53/72 (2006.01)

C07D487/08 (2006.01)

C07C55/02 (2006.01)

A62D9/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/02/21

美國

61/030,304

(71)申請人：3 M新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)

美國

(72)發明人：范斯勒 都恩 道格拉斯 FANSLER, DUANE DOUGLAS (US)；檀中恕 TAN, ZHONGSHU (US)；西登 艾倫 瑞蒙德 SIEDLE, ALLEN RAYMOND (US)；烏德 湯瑪士 艾德華 WOOD, THOMAS EDWARD (US)

(74)代理人：陳長文；簡秀如

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：4 共 55 頁

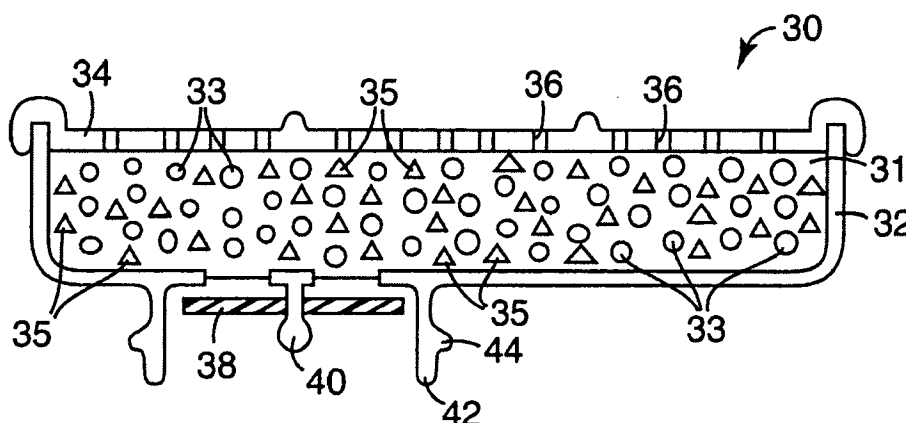
(54)名稱

胺與聚羧酸之加成物，及包含該等加成物之過濾介質

ADDUCTS OF AMINES AND POLYCARBOXYLIC ACIDS, AND FILTER MEDIA COMPRISING SUCH ADDUCTS

(57)摘要

本發明揭示一種胺與聚羧酸之加成物，及製備該等加成物之方法。該等加成物可用以移除氯化氫。本發明亦揭示於載體上提供該等加成物以形成過濾介質之方法。本發明亦揭示將該過濾介質與催化劑及/或多孔聚合網組合以形成過濾系統之方法。



30：過濾系統

31：內部空間

32：外殼

33：過濾介質

34：孔蓋

35：過濾介質

36：開口

38：閥

40：載體

42：插口

44：卡口凸緣

六、發明說明：

【先前技術】

因為氯化氫為一種劇毒氣體，故極其需要將其自可呼吸之空氣中移除。已發現特定胺(例如三伸乙二胺)能夠移除氯化氫且通常在諸如呼吸防護之應用中與吸附材料(諸如活性碳)組合(例如併入其上)使用。

因為一氧化碳亦有毒，故亦極其需要將其自可呼吸氣流中移除。已發現各種材料及物質(例如眾所熟知之霍加拉特催化劑(Hopcalite catalyst)及某些金屬催化劑，例如金)能夠催化使一氧化碳氧化為二氧化碳且已提出將其用於各種呼吸防護應用中。

【發明內容】

本發明揭示一種胺加成物及製備該加成物之方法。在一實施例中，加成物係藉由將三伸乙二胺(後文中縮寫為TEDA)與聚羧酸組合而形成。本發明者已發現以下驚人結果：使TEDA形成該加成物降低TEDA之揮發性，從而降低TEDA之諸多不合乎需要的副作用(例如其氣味，其刺激眼及皮膚之傾向，其毒化或降低某些催化劑有效性之傾向，其降低某些過濾介質，尤其所謂駐極體過濾介質有效性之傾向等)，同時保持或甚至增強TEDA移除氯化氫之能力。

亦揭示將TEDA與聚羧酸組合以形成該等加成物之方法。另外揭示已發現特別有用之加成物組合物。另外揭示將加成物併入載體(例如高表面積或經擴展表面積之材料，諸如活性碳及特定氧化鋁)上以便形成過濾介質。該

過濾介質可適用於各種類型之呼吸防護產品及系統中。

另外揭示過濾系統，其包含適用於移除(例如)氯化氫之如本文中所述之加成物(詳言之提供於載體上之加成物)以及適用於移除其他材料(例如一氧化碳)之催化劑。本發明者已發現以下驚人結果：該等加成物及該等催化劑可用於同一過濾系統中，而任一者均無不可接受地降低另一者之效能。在一特定實施例中，該等催化劑包含尺寸為約0.5 nm至約50 nm之金團簇，其可用以催化使一氧化碳氧化為二氧化碳。已知該等金催化劑易受胺毒化(例如已知使其催化活性受抑制)之影響。本發明者已發現以下驚人結果：若TEDA以與聚羧酸之加成物形式存在，則該等金催化劑及TEDA可用於同一過濾系統中。

另外揭示過濾系統，其包含適用於移除(例如)氯化氫之如本文中所述之加成物(詳言之提供於載體上之加成物)，以及適用於移除微粒之過濾介質。詳言之，該等加成物適用於與一般稱為駐極體網之類型的多孔聚合過濾介質組合。本發明者發現以下驚人結果：該等加成物及駐極體網可用於同一過濾系統中，而任一者無不可接受地降低另一者之效能。

如本文中所詳述，呼吸防護裝置中可包括含有TEDA/聚羧酸加成物之過濾介質，含有該等加成物以及金催化劑之過濾系統及/或含有該等加成物以及駐極體網之過濾系統。該等呼吸防護裝置可包括用於個人防護之裝置(亦即防護單一個體)或用於所謂集體防護之裝置(亦即防護或處

理多個個體所暴露之空氣的裝置)。該等集體防護裝置可用於(例如)車輛、建築、工作環境(開採,工廠等)及其類似者。

因此,在一態樣中本文揭示過濾介質,該過濾介質包含載體及提供於該載體上之三伸乙二胺與聚羧酸之加成物。

在另一態樣中,本文揭示製造過濾介質之方法,其包含以下步驟:提供三伸乙二胺及至少一種聚羧酸;在有效形成其加成物之條件下將三伸乙二胺與聚羧酸組合;及使加成物提供於載體上。

在另一態樣中,本文揭示將氯化氫自氣流移除之方法,其包含以下步驟:提供過濾介質,該過濾介質包含載體以及提供於該載體上之三伸乙二胺與聚羧酸之加成物;及將氣流暴露於過濾介質。

在另一態樣中,本文揭示過濾系統,其包含:包含載體之過濾介質(該載體包含三伸乙二胺與聚羧酸之加成物);及具有使一氧化碳氧化之活性的催化劑。

在另一態樣中,本文揭示過濾系統,其包含:包含載體之過濾介質(該載體包含三伸乙二胺與聚羧酸之加成物);及包含多孔聚合網之過濾介質。

在另一態樣中,本文揭示三伸乙二胺與聚羧酸之加成物,其中加成物係選自由下列各物組成之群:三伸乙二胺與丁二酸之1:1化學計量加成物,其中該加成物具有4.4 (100)、2.4 (14)、3.1 (12)、4.1 Å (11)之X射線繞射圖案;三伸乙二胺與丁二酸之1:1化學計量加成物,其中該加成

物具有 3.9 (100)、5.0 (89)、4.3 (62)、5.6 (55)、3.8 Å (51) 之 X 射線繞射圖案；三伸乙二胺與蘋果酸之 1:1 化學計量加成物，其中該加成物具有 6.2 (31)、5.5 (44)、4.8 (36)、4.6 (57)、3.9 (55)、3.4 Å (100) 之 X 射線繞射圖案；三伸乙二胺與酒石酸之 1:1 化學計量加成物；三伸乙二胺與丙二酸之 1:1 化學計量加成物；三伸乙二胺與檸檬酸之 1:1 化學計量加成物；及三伸乙二胺與麩胺酸之 1:1 化學計量加成物。

【實施方式】

胺

本文中揭示藉由將胺與聚羧酸組合所形成之加成物。在各種實施例中，胺可為第一胺、第二胺或第三胺，且在室溫下(亦即約 25°C)，在 1 atm 下可為固體或液體。較佳胺具有至少一定程度的移除諸如氯化氫及其類似物之毒氣的能力。在各種實施例中，合適胺可包括三乙胺(TEA)或喹啉(QUIN)；三伸乙二胺(TEDA)；吡啶；吡啶羧酸，諸如吡啶-4-羧酸(P4CA)；其組合及其類似物。在目前較佳實施例中，胺為三伸乙二胺(通常縮寫為 TEDA)，亦稱為 1,4-二氮雙環[2.2.2]辛烷(通常縮寫為 DABCO)。

聚羧酸

本文中所使用之術語聚羧酸意謂含有至少兩個羧酸基團之有機分子。該等分子之一般形式可寫為 $R(\text{COOH})_x$ ，其中 x 等於或大於 2，且其中 R 可包含共價鍵(在草酸之情況下)或烴部分(例如烷基、芳基、烯基等基團)。在一實施例

中，聚羧酸包含兩個羧酸(COOH)基團。因此，合適聚羧酸可包括(例如)草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸及其組合。在另一實施例中，聚羧酸包含三個羧酸基團。此類型之合適羧酸包括(例如)檸檬酸。在另一實施例中，聚羧酸包含四個或四個以上羧酸基團。在一特定實施例中，聚羧酸本質上為聚合物。舉例而言，聚羧酸可包含如聚(丙烯酸)所例示的具有側位羧酸基團之相對長鏈主鏈。

在一實施例中，聚羧酸含有至少一個並非羧酸基團之部分(亦即除存在於羧酸基團上之羥基以外)的羥基。該等羥基聚羧酸由於其適度酸性及低毒性而受特別關注且可包括具有兩個、三個或四個或四個以上羧酸基團之聚羧酸。舉例而言，合適羥基羧酸可包括(例如)蘋果酸、檸檬酸及酒石酸。

在各種實施例中，除羥部分及以上可選羥基以外，聚羧酸亦可包含其他取代基或基團。舉例而言，R基團可包含任何合適組份或取代基(例如，在麩胺酸之情況下為 NH_2 ；在硫代蘋果酸之情況下，為HS等)。

在不受理論或機制之限制下，假定該等聚羧酸之布朗斯特(Bronsted)酸性性質(亦即其具有一或多個可供質子)至少可為其與TEDA形成合適加成物之能力的部分原因。詳言之，其略微酸性(亦即弱酸性)性質可促進聚羧酸與TEDA之間充分的酸/鹼相互作用以形成加成物，然而不具足夠

酸性使TEDA完全質子化以形成鹽(其可能為不利的)。(舉例而言，本發明者發現TEDA與HCl之反應導致形成TEDA之鎔鹽(雙鹽酸鹽)，該鎔鹽在移除氯化氫中作用不良)。因此應注意儘管聚羧酸有利地含有酸性、可電離或可供質子，但在加成物形成中可不出現完全質子轉移(亦即鹽形成)。

可使用單一聚羧酸或可組合使用多種聚羧酸(例如上述聚羧酸中之任一者)。出於各種目的可存在其他化合物、材料等，只要其無不可接受地降低聚羧酸及TEDA形成加成物之能力，或無不可接受地降低加成物執行本文中所述之功能的能力即可。

在一實施例中，聚羧酸可溶於水，此可使加成物順應藉由如本文稍後所述之基於溶液(例如基於水)之方法來製備。在一特定實施例中，聚羧酸以在於25°C下以0.2重量%之含量溶解於水中時形成透明各向同性液體之充分程度可溶於水。

在一實施例中，聚羧酸具有相對較低之分子量(例如如上述許多酸所例示，小於150公克/莫耳)。在其他實施例中，聚羧酸可包含較高分子量(例如大於150公克/莫耳，大於200公克/莫耳，或大於300公克/莫耳)。在另一實施例中，聚羧酸可包含小於約1000公克/莫耳，小於500公克/莫耳或小於約300公克/莫耳之分子量。上述聚合物聚羧酸可具有相對較高分子量，例如大於1000公克/莫耳。若需要聚羧酸可溶於水(例如有助於基於溶液之處理)，則可出於

最佳水溶性來選擇聚合物聚羧酸之分子量。

加成物及其特性

本文中所揭示之TEDA與各種聚羧酸之加成物亦可描述為複合物，且可根據本文中所教示之方法可再生產地製造且展現如本文所述之可再生特性。本發明者已發現該等加成物適用於降低TEDA之缺陷及副作用，同時保持及可能甚至提高TEDA移除氯化氫之能力。

詳言之，使TEDA形成加成物可用以使TEDA之揮發性與游離(未複合)TEDA之揮發性相比降低。由於TEDA之特性(氣味，能夠刺激皮膚及眼，能夠毒化某些催化劑，能夠引起某些聚合材料變色等)，故該揮發性之降低很有用。

本發明者亦發現本文所述之加成物可包含出乎意料的高熱穩定性。舉例而言，已觀測到一些加成物長時間暴露於高溫(例如在60°C下在真空中乾燥)而無明顯重量損失。熱解重量測試(例如測定在加熱至各種溫度時發生之重量損失之量及/或速率)揭示一些加成物展現單峰重量損失與溫度曲線。此表明在加熱後，含有TEDA之加成物可在高溫下揮發，而並非加成物在低溫下解離以釋放/揮發(釋出)TEDA。鑒於通常已知許多該等含胺材料(例如鎘鹽，諸如氯化銨)在加熱時解離使得組份分別揮發之事實，該結果為出乎意料的。

熱解重量測試亦揭示(參見實例部分之表1)一些加成物包含接近之 $T_{\max}$ (加熱後最大重量損失速率之溫度)，且在一些情況下甚至高於聚羧酸組份之相對較高 $T_{\max}$ ，而非接

近TEDA組份之相對較低(所預期) $T_{\max}$ (TEDA揮發性如此之高使得 $T_{\max}$ 難以量測)。該觀測結果(加成物之 $T_{\max}$ 接近或高於最高 $T_{\max}$ 親本組份之 $T_{\max}$)為出乎意料的。

此外，本發明者已發現本文中所述加成物形式之TEDA可包含保持或甚至增強之移除氯化氫的能力。(舉例而言，已發現某些TEDA/加成物可展現如本文中所述比並非加成物形式之TEDA所展現的使用壽命更長之CK使用壽命)。已令人驚訝地發現，TEDA可形成揮發性降低，但TEDA仍可為氯化氫所接近，能夠與氯化氫相互作用且能夠(例如)自氣流中移除氯化氫之加成物。

加成物及其組合物

本文中揭示TEDA與各種聚羧酸之加成物。在一特定實施例中，加成物包含約1:1化學計量比之TEDA分子與聚羧酸分子。(然而，該化學計量比不意味在加成物形成中發生任何種類之形成特定化學鍵的特定化學反應)。

本文中所揭示之至少一些加成物似乎為多晶型物(在本文中將多晶型現象定義為某些分子複合物在固態時呈現一種以上形式，例如一種以上結晶形式的特性)。該等多晶型物之結構可對製備方法敏感且來自同一親本組份之不同多晶型物可具有顯著不同特性。該等多晶型物通常以諸如下各者之方法來表徵：X射線繞射、紅外吸收、差示掃描熱量測定及其類似方法。舉例而言，不同多晶型物通常展現繞射圖案(亦即於不同 2θ (散射)角下發現不同峰值(強度)組)。

本文中所揭示之加成物可包含一或多個水分子(例如水合水(waters of hydration))。加成物中存在或不存在水可視製備方法而定。因此，在一些情況下，加成物可在製備時包含一或多種水合水。(舉例而言，參考本文稍後所論述之實例2之TEDA-丁二酸加成物， 3561 cm^{-1} 及 3476 cm^{-1} 處之紅外光譜峰值似乎為 ν_{OH} 頻帶且 1642 cm^{-1} 處之峰值似乎為 δ_{OH} 頻帶，所有均指示水合水)。即使經製備為最初缺少水，但在一些情況下加成物亦可在儲存及/或使用期間獲取水(例如加成物可在暴露於潮濕空氣後獲取水)。舉例而言，一些加成物似乎能夠可逆地獲取水(例如當暴露於水飽和空氣或氮時)。在一些情況下，可發現經水合加成物與無水加成物之混合物。

製備加成物之方法

在經合適控制之條件下，可使TEDA與合適聚羧酸聚集在一起以便組合形成加成物。此不一定意味在TEDA與酸之間形成限定化學鍵(例如共價鍵、離子鍵等)。此亦不一定意味形成具有特定分子結構之產物。相反地，如上所論述將TEDA與聚羧酸組合之加成物產物可描述為複合物或多晶型物。

本文中揭示製備該等加成物之各種方法。該等方法包括將TEDA及一或多種聚羧酸聚集在一起且組合形成加成物之任何程序。舉例而言，可在使得可形成加成物之條件下使TEDA沈積於載體上，隨後使聚羧酸沈積於載體上。或，可在使得可形成加成物之條件下，首先沈積聚羧酸，

隨後沈積TEDA。該沈積可藉由任何已知方法(包括(例如)氣相沈積、昇華、浸漬等)進行，只要控制條件使得發生加成物形成即可。

在各種實施例中，可使用以下方法：使TEDA與酸在形成該等加成物最佳之條件下接觸。舉例而言，可在幾乎無或無其他可以阻止TEDA與酸組合以形成加成物之方式與TEDA反應，與其形成複合物，在其周圍叢集或另外與TEDA化學上相互作用或物理上阻斷TEDA之實體(例如分子、原子、膠體、微胞等)存在的環境中提供TEDA。詳言之，於最大限度可獲得之條件(例如，不在諸如載體之固體材料上縮合)中提供TEDA來形成加成物可為有利的。同樣，在類似可獲得條件中提供聚羧酸可為有利的。因此，在一實施例中，揭示將TEDA與聚羧酸組合之方法，其中將TEDA與酸物理上混合且一起研磨。

一替代實施例包含將TEDA與聚羧酸置(例如懸浮、溶解等)於常見混合物(例如於合適溶劑或溶劑混合物，諸如水、醇、水-醇混合物等中之溶液)中，隨後移除部分或實質上所有溶劑之方法。本發明者已發現該方法特別適用於形成加成物。在各種實施例中，TEDA及聚羧酸可於初始溶液中形成加成物(在溶劑移除，過濾等後回收加成物)；或TEDA與聚羧酸可在溶劑移除之晚期或最後階段(例如與乾燥、沈澱及/或結晶加工同時)形成加成物。又，在各種實施例中，TEDA及/或聚羧酸可溶解於常見混合物中以便形成穩定溶液；或者總有一者可以介穩溶液形式存在或總

有一者可以懸浮液形式存在。(在某些情況下，一種組份可在添加另一種組份前構成懸浮液，另一組份之添加可產生能夠較佳溶解使得形成溶液之第一組份)。任何該種情形均涵蓋於本文中所揭示之方法內，只要可由該方法可再生地獲得合適加成物產物即可。

在各種實施例中，本文揭示製備加成物之方法，其中使TEDA與聚羧酸以適合形成1:1加成物之範圍內之量聚集在一起(例如使TEDA及酸以約1.1:1 TEDA/酸至約1.1:1酸/TEDA範圍內之化學計量(分子)比聚集在一起)。在一特定實施例中，可使用略微過量之酸以使得在材料組合後幾乎不存在或不存在游離TEDA(亦即並非與酸之加成物形式之TEDA)。該安排可使如先前所提及之游離TEDA之不利作用(揮發性等)最小化。在一額外實施例中，製備方法可包括在將材料組合後移除游離TEDA。該方法可包括(例如)加熱，其可在將加成物沈積於載體上之前或之後進行。

在聚合物(例如高分子量)聚羧酸之情況下，可能不存在當使用小分子聚羧酸時獲得之1:1分子比之酸分子及TEDA分子。亦即，聚合物主鏈之各部分上之羧酸基團可與不同TEDA分子相互作用，從而可能不存在1:1比率之TEDA分子與聚羧酸分子。在該情況下，加成物可能不包含1:1化學計量加成物。然而，如本發明者所預期，該TEDA/聚合物聚羧酸組合產物在加成物概念的範疇內。

載體

在一實施例中，TEDA及聚羧酸係於載體上提供以便形

成過濾介質(例如透氣結構、組件、基質、粒子集合等，該過濾介質經設計以在空氣穿過其時自空氣移除污染物)。

載體可選自廣泛多種基材。載體可具有回旋、刻花及/或多孔表面且在各種實施例中能夠併入有至少約0.1重量%，至少約1.5重量%或至少約3重量%之一或多種浸漬劑(包括加成物)。

載體可具有許多形式。該等形式之代表性實例包括編織或非編織織物；經黏結、融合或燒結砌塊；粒子、顆粒或丸粒；過濾介質陣列等。在一實施例中，載體包含具有相對較高表面積之粒子。在各種實施例中，該等粒子包含至少約85 m²/g，至少約300 m²/g或至少約900 m²/g之(BET)比表面積(如可藉由ISO 9277:1995中所述之程序測定)。在額外實施例中，該等粒子具有至多約2000 m²/g或至多約1500 m²/g之BET比表面積。

載體可包含孔隙率。在一實施例中，載體包含大於約0.4之孔隙率(亦即孔隙空間與載體介質之總體積的體積比)。可(例如)經由透射電子顯微法(TEM)來觀察及量測該等孔隙率。

在一特定實施例中，載體包含奈米孔隙率(亦即其包含大於約0.4之孔隙率及如TEM所表徵尺寸在約1 nm至約100 nm範圍內之平均孔徑)。

在一特定實施例中，載體介質包含如使用下式所計算，大於其1至100 nm尺寸範圍內之孔之總體積的約20%(亦即

在一特定實施例中，奈米多孔容量係使用藉由TEM所獲得之資料來計算。在一替代實施例中，所使用之資料係根據ASTM Standard Practice D4641-94中所述之技術藉由使用氮解吸附等溫線而獲得。

在一實施例中，活性碳包含稱為防毒活性碳(whetlerite)的彼種材料，其一般可經描述為含有某些金屬或金屬氧化物(諸如銅、鉬、銀、鈳、鋅等)之活性碳。在另一實施例

中，活性碳包含一般描述於美國專利5,344,626中之彼等材料。在一特定實施例中，活性碳包含金屬在週期表第6-12族之第一金屬鹽；及包含金屬在週期表第1族之金屬碳酸鹽的第二金屬鹽。

在一特定實施例中，載體包含客體/主體結構。該載體可藉由在相對較大主體粒子(諸如較大粒子、粉末、丸粒、顆粒及其組合)或相對較大非微粒主體材料(諸如編織及非編織介質、膜、盤、過濾介質陣列及其組合)上提供(例如沈積、吸附、生長或黏附)相對較小客體粒子而製成。該客體/主體結構可提供較高總外表面積，而保留較大粒子之所需氣流特徵(例如低壓降)。在該情況下，可將加成物定位於客體、主體或兩者上。

如本文中所定義，客體及/或主體任一者可包含孔隙率或奈米孔隙率。客體及主體可由如本文中所述之各種載體材料製成。在一特定實施例中，客體材料包含二氧化鈦，且主體材料包含活性碳。

一般可使用多種方法來建構客體/主體載體。在一實施例中，在溶液中將較小客體粒子與一或多種黏附劑混雜且接著將此混合物與較大主體粒子組合。在另一實施例中，藉由物理上混合客體與主體材料來製備客體-主體複合物。

於載體上提供加成物之方法

在一實施例中，形成加成物，隨後將所形成之加成物併入載體上/中(使用特定載體，例如多孔材料，該中/上之區

別可能難以表徵；任一術語意欲在廣義上涵蓋將加成物置於與載體內表面及/或外表面接觸之任何方法)。舉例而言，可使藉由先前所述之混合/研磨法預成形之加成物沈積於載體上。在另一實施例中，在載體上就地形成加成物。舉例而言，可將TEDA併入(例如沈積、浸漬、凝結等)於載體上，隨後添加聚羧酸以形成加成物。或，可將聚羧酸併入載體上，隨後添加TEDA以形成加成物。

在另一實施例中，將(例如)藉由將TEDA及聚羧酸溶解於常用溶劑中之先前所述方法所獲得的混合物(例如溶液、介穩溶液、懸浮液等)併入(例如沈積、浸漬、塗覆、噴撒、霧化等)載體上，隨後移除(例如蒸發)一些或所有溶劑。此一實施例可具有在過濾介質製備中允許大規模加工之特定優勢。

在各種實施例中，可選擇適當量之TEDA及聚羧酸，及/或可選擇加工條件，以便獲得具有約1:1 TEDA/聚羧酸化學計量比之加成物。詳言之，混合/研磨法及常用溶液法可容許選擇TEDA/聚羧酸化學計量比，且可容許將組份以可促進形成具有約1:1化學計量比之TEDA/聚羧酸之加成物的方式組合。此可有利於使移除過量之任一組份(鑒於已提及之與游離TEDA相關之問題，尤其為TEDA)之需求最小化。然而，若需要，則可進行該移除程序。舉例而言，可加熱載體以使游離TEDA揮發。

在一特定實施例中，使用所謂的初濕含浸法將加成物沈積於載體上。在該等方法中，提供含有加成物或加成物前

驅物組份之含水混合物(例如，加成物於水中之溶液、懸浮液等，或加成物前驅物之溶液、懸浮液等等)。如先前所論述，視需要，含水混合物可包含其他成份(例如各種類型之共溶劑)。在持續攪拌下將含水混合物逐漸添加至載體中。此舉持續直至載體似乎經含水混合物飽和為止。(通常，最初乾燥載體以便較易於觀測到載體之飽和點)。接著使經濕潤之載體在合適溫度下乾燥歷時合適時段。舉例而言，在約50℃至約250℃，較佳約80℃至約180℃之範圍內的溫度下乾燥經浸漬之載體歷時約30分鐘至約10小時範圍內的時段較為合適。接著冷卻經浸漬之載體。視情況，可重複浸漬、乾燥及冷卻一或多次來將額外量的胺加成物浸漬於載體上及載體中。若需要，則可延長乾燥時段及提高溫度來幫助確保分離出任何游離TEDA(亦即並非加成物之部分的TEDA)。所分離之任何游離TEDA可經回收且接著視需要再循環或丟棄。

若需要使用浸漬技術將其他材料浸漬於載體中/上，則可在其他浸漬劑浸漬之前、期間及/或之後將加成物浸漬於載體中/上。在待將一或多種其他共浸漬劑藉由其他非濕式浸漬技術(諸如昇華、物理氣相沈積、化學氣相沈積或其類似技術)浸漬於載體中/上的特定實施例中，可在其他非濕式浸漬步驟之前或之後進行加成物之濕式浸漬。

併入載體中/上之加成物之量可在寬的範圍內變化。一般而言，若使用過少，則以本文中稍後揭示之測試所量測的過濾介質之氯化氫使用壽命可比所需短。另一方面，使

用過多加成物可趨向於降低過濾介質移除其他污染物(例如有機蒸氣、酸性氣體等)之能力。鑒於此等考慮，在各種實施例中，可將加成物以對應於至少約0.1重量份TEDA，至少約0.5重量份TEDA或至少約3.0重量份TEDA(所有均相對於100重量份載體)之含量引入載體中/上。在額外實施例中，加成物可以對應於至多約25重量份TEDA，至多約10重量份TEDA或至多約6重量份TEDA(所有均相對於100重量份載體)之含量引入載體中/上。

過濾系統

本文中揭示一種過濾系統，其除包含過濾介質(包含TEDA/聚羧酸加成物)以外亦包含一或多種催化劑。在各種實施例中，可將該等催化劑定位於與TEDA/聚羧酸加成物相同之載體上或獨立載體上。可將該獨立載體與包含TEDA/聚羧酸加成物之載體混雜(如在本文中稍後詳細論述之圖1之實施例中)或該獨立載體可處於與包含TEDA/聚羧酸加成物之載體分離之位置(例如在濾筒之獨立層中，在獨立濾筒中等)。舉例而言，若所使用之特定催化劑之效能因某種原因對TEDA/聚羧酸加成物之存在敏感，則可將催化劑置於過濾系統中，以便催化劑在加成物之上游(在此上下文中，上游意謂在過濾系統之操作中，流經過濾系統之氣流在遇到TEDA/聚羧酸加成物之前遇到催化劑)。相反地，若加成物之效能因某種原因對催化劑之存在敏感，則可將TEDA/聚羧酸加成物置於催化劑上游之過濾系統中。

在各種實施例中，可適用於該等過濾系統中之催化劑包括金屬催化劑，諸如鉑、銀、鎳、鈮、銻、鈦、鐵、銅、銱及其組合。在一特定實施例中，單獨或與一或多個以上所列之其他金屬催化劑組合使用催化活性金。在此上下文中，催化活性金表示具有(例如)將一氧化碳氧化為二氧化碳之活性的團簇尺寸為約0.5 nm至約50 nm之金。熟習此項技術者已知該等金催化劑對胺(諸如TEDA)敏感；亦即已知胺趨向於在諸如CO氧化反應中，毒化或抑制金之催化活性。然而，本發明者令人驚訝地發現，當TEDA與聚羧酸形成加成物時，催化活性金似乎對胺之存在較不敏感。因此，本發明者之發現容許使用包含用以移除氯化氫之TEDA及用以氧化CO之催化活性金的雙重功能性之過濾系統。

催化活性金可以包括所謂濕式法(包括溶液沈積及其類似方法)及化學氣相沈積之多種方法來沈積，且可視需要沈積在任何合適基材上。在各種特定實施例中，金可藉由物理氣相沈積來沈積及/或可沈積於具有特定組成、尺寸或孔隙率特性或包含客體/主體結構，或包括各種促進劑材料或包含其他特性及屬性的載體上(所有均如美國專利公開案2005/0095189中詳述)。

本文中亦揭示一種過濾系統，其除包含具有TEDA/聚羧酸加成物之過濾介質以外亦包含基於多孔聚合網之過濾介質。通常使用可包含編織網、非編織網(通常包含諸如聚烯烴材料之材料的所謂吹製微纖維)、開孔式泡沫材料及

其類似物之該多孔聚合網來過濾微粒。

在一實施例中，多孔聚合網包含所謂駐極體網，亦即包含展現至少準永久電荷之介電材料的網。由於(例如)Kubik等人描述(在美國專利4,215,682中)一種在纖維形成期間將持續電荷引入熔噴纖維中之方法，故該等帶電網為已知。在各種實施例中，如(例如)藉由諸如電漿氟化之方法(例如如美國專利6,409,806中所述)或藉由併入氟化學熔融添加劑(例如如美國專利5,025,052中所述)所達成，該等駐電極網可包含經氟化之材料。在各種額外實施例中，如美國專利5,496,507中所述，該等網可包含水帶電(hydrocharged)材料(亦即藉由使網暴露於水流而賦予電荷的網)。

熟習此項技術者已知駐極體網對胺(諸如TEDA)敏感；亦即已知胺趨向於降低駐極體網之效能。然而，本發明者驚人地發現，當TEDA與聚羧酸形成加成物時，該等駐極體網似乎對胺之存在較不敏感。因此，本發明者之發現容許使用包含用以移除氯化氫之TEDA及提供極佳微粒移除之駐極體網的雙重功能性之過濾系統。

可以許多方式產生含有TEDA/聚羧酸加成物(通常在載體上)及多孔聚合網之過濾系統。在一實施例中，可將TEDA/聚羧酸加成物沈積或另外置放或併入多孔聚合網中/上(亦即多孔聚合網可在本文中先前所述之組態中用作TEDA/聚羧酸加成物之載體)。在另一實施例中，可於載體(例如活性碳)上提供加成物，接著將該加成物沈積、嵌入、混雜(等)於多孔聚合網中/上。在另一實施例中，多孔

聚合網及TEDA/聚羧酸加成物可存在於過濾系統之獨立位置處(例如濾筒之獨立層，獨立濾筒等)。舉例而言，該等多孔聚合網通常以上游層形式定位於過濾系統中，其中額外過濾介質(例如活性碳)存在於多孔聚合網層之下游(在此上下文中，上游意謂在過濾系統操作中，流經過濾系統之氣流在遇到TEDA/聚羧酸加成物之前遇到多孔聚合網層)。該組態係以例示性方式展示於本文中稍後所述之圖3中。

總而言之，存在於上述任何組態之過濾系統中之多孔聚合網可包含駐極體材料。多孔聚合網可為平坦的，褶疊的，摺疊的，藉由加固結構支撐的等(均根據此項技術中已知之方法)。此外，本文中所述之過濾系統可包括與上述金催化劑及上述多孔聚合網(包括駐極體網)皆組合之TEDA/聚羧酸加成物。

本文中所揭示之過濾介質或過濾系統亦可包含合適的過濾劑。該過濾劑可提供於包含加成物之載體上(該載體包含催化劑(若使用催化劑))或提供於過濾系統中其他處。術語過濾劑一般係指可有助於自空氣流中過濾一或多種不合乎需要之氣體的任何成份。在各種實施例中，合適過濾劑包括含有銅、鋅、鉬、銀、鎳、鈳、鎢、鈮、鈷及其組合之一或多者的金屬；金屬合金；金屬間組合物；化合物。舉例而言，Cu可有助於過濾HCN、H₂S及酸性氣體；Zn可有助於過濾HCN、氯化氫、氫及NH₃；Ag可有助於過濾含砷氣體；且Ni及Co各自獨立地可有助於過濾HCN。

該過濾介質(其可為包含加成物之過濾介質或包含催化

劑之過濾介質)中可併入以過濾劑及過濾介質之總重量計約0.1至約20重量%之過濾劑。過濾劑通常係以鹽、氧化物、碳酸鹽或其類似物形式提供，且經由溶液加工、昇華加工、流化床加工或其類似方法併入。

水可為或可不為用於存在於過濾系統中之各種過濾介質中任一者所需的浸漬劑。舉例而言，若包括金屬催化劑(尤其催化活性金)，則在儲存較長時段後濕氣可損害催化劑之活性。因此，若包括金屬催化劑(例如催化活性金)，則可能需要使存在於過濾系統中之水之量最小化。因此，在各種實施例中，過濾系統可包含每100重量份過濾介質包括小於約2重量份，或小於約1重量份水之過濾介質。

然而，濕氣可有利地幫助自空氣流中移除酸性氣體。因此(尤其若不包括金屬催化劑)，在各種實施例中，過濾介質可包括每100重量份過濾介質至少約2重量份，至高約15重量份或至高約12重量份之水。

本文中所述之過濾介質及/或過濾系統適合應用於呼吸防護中以移除見於工業環境中之多種毒氣及蒸氣以及用作化學戰劑之化學物質。過濾系統可達成由可用工業過濾許可規格及由國際認可之軍事過濾效能規格要求之效能水準。在特定實施例中，本文中所揭示之加成物及/或催化劑係與活性碳載體一起使用以改良活性碳移除(例如)低沸點毒氣之能力。在特定應用中，此等過濾介質及/或過濾系統係與個人及/或集體(例如建築或機動車輛)呼吸防護性裝置聯合用於過濾呼吸用空氣。呼吸防護裝置包括向使用

者提供清潔或經清洗空氣或氧作為呼吸用空氣之裝置或設備。該等裝置可包括(例如)全面罩式呼吸器、半面罩式呼吸器、輸氣面罩、動力輔助空氣純化呼吸器(PAPR)等。本文中所揭示之過濾介質及/或過濾系統之廣泛性能使得其適於多種應用，包括擬合於面罩上或單一或以多個擬合於動力輔助空氣純化呼吸器系統上。一種該動力輔助系統可自3M Company以商標"BREATHE-EASY"購得。然而，本發明之效用不限於呼吸防護設備，且亦可與工業方法聯合用於純化空氣或其他氣體。

圖1、2及3展示可將本文中所揭示之組合物、方法及/或裝置併入個人防護裝置中之各種例示性方式。首先，圖1示意地展示例示性過濾系統30之截面圖。過濾系統30包括可經含有如本文所述之加成物之過濾介質33填充的內部空間31(如本文中先前所述，過濾介質33可例如包含具有TEDA/聚羧酸加成物之活性碳粒子、顆粒等)。

內部31視情況可另外包括一或多種額外過濾介質35。舉例而言，如美國專利公開案2007/027079所述，額外過濾介質35可包括沈積於二氧化鈦客體粒子上且另外支撐於含碳主體粒子上之催化活性金形式的CO氧化反應催化劑。如本文中所詳細描述，由於過濾介質33上之TEDA/聚羧酸加成物可與含有CO氧化反應催化劑之過濾介質35共同存在於同一過濾系統中而不過度毒化CO氧化反應催化劑之事實，故該組態為合理的。

在圖1中所示之例示性實施例中，展示過濾介質33與基

材35於同一過濾床中於內部31中混雜。亦可使有多種其他部署策略。作為一替代者，可於內部31內於獨立過濾床中提供過濾介質33及基材35以便進入之空氣首先通過床中之一者且接著通過另一者。根據本文中先前所提出之論述，可將包含加成物之過濾介質33或包含催化劑之過濾介質35置於上游。

用於內部31中之過濾介質33及基材35之相對量可在寬範圍內變化。舉例而言，過濾介質33與過濾介質35之重量比可為至少約1:50，至少約1:20或至少約1:5。在額外實施例中，過濾介質33與過濾介質35之重量比可為至多約50:1，至多約20:1或至多約5:1。

仍參考圖1之例示性過濾系統30，外殼32及帶孔蓋34包圍過濾介質33及過濾介質35。在系統之使用中，空氣(或待過濾之任何氣流)經開口36進入且與過濾介質33及過濾介質35接觸，於是至少某些部分之潛在有害物質(若存在於空氣中)藉由過濾介質33及過濾介質35被吸附，引起反應或另外經處理或自空氣中移除。接著空氣經由安裝於載體40上之閥38排出。

插口42及卡口凸緣44能夠使過濾系統30可更換地附接於呼吸防護裝置，諸如圖2中所示之說明性例示性呼吸裝置50上。裝置50為與描述於美國專利5,062,421及美國專利公開案2006/0096911中之彼等裝置類似的所謂半面罩。裝置50包括可於相對較薄硬質構件或插件54周圍經插入模製之較軟韌性面罩52。插件54包括呼氣閥55及用於將元件30可

移除地附接於裝置50頰區中之凹入式卡口帶螺紋的開口(未圖示)。可調式頭帶56及頸革58許可將裝置50緊固地佩帶於佩帶者之鼻及口上。

圖3示意性地展示另一例示性過濾系統130之截面圖。過濾系統130包括含有具有如本文中所述之加成物之過濾介質133的內部空間131(如上所述，內部空間131亦可視情況含有額外過濾介質)。過濾系統130另外包含定位於過濾介質133上游之多孔聚合過濾層137。在圖3中所例示之特定組態中，將多孔聚合過濾層137定位於帶孔間隔物134之外部。該組態可(例如)藉由於可經搭扣或另外固定或附接於過濾系統130上之蓋139(包含開口141以使空氣流動)中提供層137而達成。該例示性組態係展示於圖3中。

在系統之使用中，環境空氣經由開口141進入過濾系統130中且通過多孔聚合過濾層137，於是將至少某些部分之粒子(若存在於空氣中)自空氣中移除。接著使空氣通過開口136且與過濾介質133接觸，於是至少某些部分之潛在有害物質(若存在於空氣中)藉由過濾介質133被吸附、引起反應或另外經處理或自空氣中移除。接著空氣經由安裝於載體140上之閥138排出。

可將圖3之過濾系統以先前所述之類似方式併入與圖2之呼吸防護裝置類似之個人呼吸防護裝置中。

實例

本文中所見之揭示內容將關於以下詳細實例加以進一步描述。提供此等實例以進一步說明各種特定及較佳實施例

及技術。然而，應瞭解可在保持於本發明之範疇內之情況下進行許多變化及修正。

加成物組成及特性

除非另有說明，否則在以下實例中，化學試劑係獲自Sigma-Aldrich, St. Louis, MO。

使用熟習此項技術者所熟知之方法及器具來進行藉由X射線繞射分析之表徵。詳言之，藉由使用 Philips (PANalytical, Westborough, MA)垂直繞射計，銅 K_{α} 輻射及散射輻射之正比偵測器註冊來收集($\theta/2\theta$)調查掃描形式之反射幾何資料進行XRD。繞射儀裝備有可變入射光束狹縫、固定繞射光束狹縫及石墨繞射光束單色器。將樣本在瑪瑙研鉢中研磨，且以乾粉形式應用於由單晶石英組成之零背景試樣固持器上。使用0.04度步長及6秒停留時間自3至55度(2θ)進行調查掃描。採用45 kV及35 mA之X射線產生器設定值。藉由使用Jade(版本7.5, Materials Data Inc., Livermore, CA)繞射軟體套組來完成所得粉末繞射資料之分析。如根據Braggs定律所計算，將所有 2θ 峰值轉化為以埃計之單位單元之平面間間距且照此報導。在所有情況下，將對應於最高強度之峰值之平面間間距報導為(100)基準點，使所有其他間距標準化為其。舉例而言，將與100%峰值相比具有14%相對強度的於4.5 Å下之平面間間距峰值報導為4.5(14)。

藉由使用熟習此項技術者所熟知之標準方法及器具來進行紅外(IR)光譜分析表徵。在石蠟糊上測定光譜；僅報導

特徵頻帶。同樣藉由使用熟習此項技術者所熟知之標準方法及器具來進行核磁共振(NMR)光譜法。根據熟習此項技術者所熟知之方法，分別使用TA儀器MDSC 2920及TGA 2950進行差示掃描熱量(DSC)分析及熱解重量分析(TGA)。使用鈹及錫標準物來校正DSC儀器。使用鎳及亞鋁鎂爾(alumel)標準物進行對TGA儀器之溫度校正。對於DSC分析而言，使用每分鐘 10°C 之標稱加熱速率且對於TGA分析而言，使用每分鐘 50°C 之加熱速率。對於DSC及TGA而言，皆應用每分鐘50毫升之氮淨化。

在以下實例中，不個別報導關於各種數值、參數及結果之不確定性(例如加值或減值)。然而，熟習XRD、IR、NMR、DSC、TGA等技術者應瞭解所有該等數量具有對應於使用該等方法所進行之典型分析之精確度。亦即，視樣本製備及實驗技術及所用量測設備之精確度來預期此等值之一些變化。

實例1. TEDA-丁二酸

製備TEDA(11.8 g, 0.1莫耳)於50 mL水中之溶液。將5.9 g(0.05莫耳)丁二酸於50 mL水中攪拌，其提供渾濁之懸浮液或溶液。將TEDA溶液與丁二酸溶液組合且攪拌，此時獲得澄清無色溶液。在減壓下，在 50°C 下移除水，在此期間自溶液沈澱固體產物。將固體保持在動態真空下16小時，此後最終固體產物稱重為11.2 g。

元素分析揭示以下元素以如下所報導之重量百分比存在。亦提出(在括號中)對應於化學式 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ 之經計算

之重量百分比，其表示1:1化學計量比之TEDA($C_6H_{12}N_2$)及丁二酸($C_4H_6O_4$)。(在後續實例中類似地報導實驗發現之重量百分比對經1:1化學計量比計算之重量百分比)。

碳：51.2 Wt.% (52.2)；氫7.5 (7.8)；氮11.6 (12.2)。

X射線繞射揭示至少以下峰值：4.4 (100)、2.4 (14)、3.1 (12)、4.1 Å (11)。

紅外分析揭示至少以下峰值：1693 cm^{-1}

差示掃描熱量測定分析揭示在59°C及53°C下之熔融吸熱。

實例2. TEDA-丁二酸- H_2O

在60°C下將丁二酸(5.9 g, 0.05莫耳)及TEDA(5.6 g, 0.05莫耳)溶解於500 mL乙醇中。將澄清溶液置於燒杯中且靜置以蒸發。3天後，僅保留約50 mL溶劑。過濾產生9.4 g(81%)白色晶體，將白色晶體以5 mL冷乙醇洗滌兩次，接著風乾。冷卻至4°C後，經合併之濾液及洗滌液沈積1.3 g額外產物。

元素分析(對於 $C_{10}H_{20}N_2O_5$ 而言，實驗值對計算值)：

碳48.3 (48.4)；氫7.7 (8.1)；氮9.8 (11.3)。

X射線繞射揭示至少以下峰值：3.9 (100)、5.0 (89)、4.3 (62)、5.6 (55)、3.8 Å (51)。

紅外分析揭示至少以下峰值：3561、3476、2480(寬峰)、1690、1642 cm^{-1} 。

熱解重量分析(TGA)揭示在126°C下約6%之重量損失。其似乎表示每種加成物約一個水合水之損失(所預期之經

計算之重量損失基於損失一個水合水之1:1 TEDA/丁二酸加成物為7.3 wt%)。

實例3. TEDA-酒石酸

在攪拌下於50 mL溫水中組合TEDA(11.2 g, 0.1莫耳)與酒石酸(L-(+)-酒石酸, 15.0 g, 0.1莫耳, Merck Co., Rahway, N.J.)。在60°C下使用旋轉式蒸發器移除水。將殘餘物在60°C下保持在動態真空下歷時24小時。剩餘25.6 g(98%)呈白色塊體之產物。

元素分析(對於 $C_{10}H_{18}N_2O_6$ 而言, 實驗值對計算值):

碳45.9 (45.8); 氫7.0 (6.9); 氮10.8 (10.7)。

X射線繞射揭示至少以下峰值: 4.9 (16)、4.5 (100)、2.4 Å (16)。

紅外分析揭示至少以下峰值: 3423、3340、1649 cm^{-1}

差示掃描熱量測定分析揭示在66°C下熔融吸熱(無再結晶)。

固體產物之 ^{15}N 核磁共振(NMR)揭示至少在 $\delta 30$ 處之峰值(ppm, 關於液體 NH_3)。

實例4. TEDA-丙二酸

將丙二酸(10.4 g, 0.1莫耳)添加至11.2 g(0.1莫耳)TEDA於50 mL乙醇中之溶液中。攪拌1小時後, 將混合物加熱至沸騰, 接著冷卻至室溫。過濾得到9.4 g(44%)呈白色晶體之產物。

元素分析(對於 $C_9H_{16}N_2O_4$ 而言, 實驗值對計算值):

碳49.9 (50.0); 氫7.1 (7.4); 氮12.7 (13.0)。

X射線繞射揭示至少以下峰值：6.2 (31)、5.5 (44)、4.8 (36)、4.6 (57)、3.9 (85)、3.6 (100)、2.5 Å (35)。

紅外分析揭示至少以下峰值：2350，1702 cm^{-1}

差示掃描熱量測定分析揭示無可觀測之熔融吸熱。

實例5. TEDA-檸檬酸

將無水檸檬酸(19.2 g，0.1莫耳，Biorad Corp.，Richmond, Cal.)添加至TEDA(11.2 g，0.1莫耳)於75 mL乙醇中之溶液中。將混合物加熱至沸騰，冷卻至室溫，接著攪拌14小時。過濾且在真空乾燥後得到呈白色晶體之產物，29.0 g(96%)。

元素分析(對於 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7$ 而言，實驗值對計算值)：

碳46.5 (47.4)、氫6.5 (6.6)、氮9.1 (9.2)。

X射線繞射揭示至少以下峰值：5.0 (44)，4.9 (81)，4.9 (39)，4.7 (100)，4.0 Å (28)。

紅外分析揭示至少以下峰值：3408，2470，1958，1730 cm^{-1} 。

實例6. TEDA-蘋果酸

將dl-蘋果酸(13.4 g，0.1莫耳，Sigma Chemical Co.，St. Louis, Mo.)溶解於100 mL溫乙醇中。在用力攪拌下，添加於25 mL乙醇中之11.2 g(0.1莫耳)TEDA。分離呈白色厚沈澱物之產物。將其藉由過濾分離，吸乾，接著在真空下乾燥。產量為22.6 g(92%)。

元素分析(對於 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5$ 而言，實驗值對計算值)：

碳49.1 (48.8)，氫7.2 (7.3)，氮11.3 (11.4)。

X射線繞射揭示至少以下峰值：6.2 (31)、5.5 (44)、4.8 (36)、4.6 (57)、3.9 (55)、3.4 Å (100)。

紅外分析揭示至少以下峰值：3433、2457、1885、1717 cm^{-1} 。

實例7. TEDA-麩胺酸

將TEDA(11.2 g, 0.1莫耳)添加至14.7 g(0.1莫耳)l-麩胺酸於150 mL熱水中之懸浮液中。使所得澄清溶液開始在旋轉式蒸發器上乾燥。將產物於研鉢中粉碎，接著在60°C下真空乾燥16小時。產量為24.7 g(95%)。

元素分析(對於 $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$ 而言，實驗值對計算值)：

碳51.2 (51.0)，氫7.9 (8.1)，氮15.7 (16.2)。

紅外分析揭示至少以下峰值：3048、2573、2522、2135、1638、1592 cm^{-1} 。

熱解重量分析展示在170°C下之尖峰(重量損失率)(表示約35%重量損失)，隨後在220°C，224°C及295°C下之寬峰。保持在988°C下之實質(6%)殘餘物指示樣本大體分解而非揮發。

熱解重量測試總結

將實例1-7(除實例2外)之加成物的熱解重量測試資料呈現於表1中。在此等資料中， T_{max} (加成物)為經量測之加成物之 T_{max} (重量損失之最大速率的溫度)； T_{max} (酸)為經量測之單獨羧酸之 T_{max} 。

表 1-加成物及親本聚羧酸之 $T_{\max}$ 資料

實例	羧酸	$T_{\max}$ (加成物)(°C)	$T_{\max}$ (酸)(°C)
1	丁二酸	144	182
3	酒石酸	206	211
4	丙二酸	173	155
5	檸檬酸	182	192
6	蘋果酸	216	196
7	麩胺酸	170	215

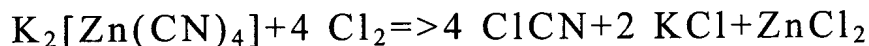
氯化氫使用壽命測試

圖 4 展示用以使各種吸附劑樣本經受氯化氫施予來評估其將氯化氫自氣流中移除之效能的測試系統。使高壓壓縮空氣的壓力降低，藉由調控器(3M 型號 W-2806 Air Filtration and Regulation Panel, 3M, St. Paul, MN)調控且過濾該空氣以移除微粒及油。使用閥(Hoke Inc., Spartanburg, SC)來設定如以流量計(Dwyer Instruments, Michigan City, IN)所量測的在 0 至 200 SCFH 範圍內之所需主要氣流速率。使用乾燥氣體測試儀(American Meter, 型號 DTM-325, 未圖示)來校正流量計。

使主要氣流通過經加熱蒸餾水浴上部之頂部空間且接著進入 250 ml 混合燒瓶中。使用 RH 感應器(850-252 型, General Eastern, Wilmington, MA)來監控混合燒瓶中之相對濕度。RH 感應器向濕度控制器(來自 Omega Engineering, Stamford, CT 之 PID 控制器系列 CN1201AT)提供傳遞電力至經浸沒之加熱器的電信號以將 RH 維持在設定點。除非另有說明，否則將相對濕度控制在 92%。

使用 H. Schröder 於 Z. anor. allg. Chem. 297, 296 (1958)

中所述之方法來製備高純度氯化氰且將其儲存在鋼製細壓縮氣瓶(steel lecture bottle)中。



添加氯化氰重量之5%之焦磷酸鈉作為穩定劑。氯化氰之細壓縮氣瓶提供氯化氰蒸氣流。

使用具有流管042-15-GL之Aalborg 150 mm PTFE玻璃轉子流量計來量測氯化氰體積流量。使用不鏽鋼精細計量閥(Whitey Co. SS21RS4, Highland Heights, OH)來設定所需氯化氰流動速率。

使氯化氰濃度為550 ppm且在92% RH下之經合併氯化氰/空氣混合物以32 L/min流動速率流入頂部及底部裝備有29/42連接之聚碳酸酯盒中。將含有待測試之吸附劑之測試夾具安裝於底部29/42配件上。(合適夾具之圖式展示於ASTM Standard Guide for Gas-Phase Adsorption Testing of Activated Carbon-D5160-95之圖2中)。將規定的吸附劑體積(通常75 mL)裝填於3.5吋內徑鋁測試夾具中。使用暴風雪填充技術以吸附劑裝填夾具，其中吸附劑經由含有篩網之裝填管落入測驗夾具中以使吸附劑均勻分配於床上。典型床深度約為1.2 cm(0.45 in)。

為開始測試，將在550 ppm及92% RH下以32 L/min穩定流動之氯化氰/空氣混合物經由頂部29/42連接引入聚碳酸酯盒中。以裝備有氣體取樣閥及氫焰離子化偵測器之SRI 8610C氣相層析(SRI Instruments, Torrance, CA)來量測離開吸附劑床之氯化氰濃度。真空源經由GC之氣體取樣閥

自測試出口持續吸出約 50 mL/min 樣本。閥定期將樣本注入至 Chromosorb W-HP 80/100(Alltech part 12106PC, Alltech Associates, Deerfield, IL)上 10% Carbowax 20M 之 6 ft×1/8 吋管柱上。將氯化氫自空氣中分離且藉由氫焰離子化偵測器來量測其濃度(最小可偵測氯化氫濃度為約 0.5 ppm)。使用藉由將已知體積之氯化氫蒸氣注入填充有空氣之 39.2 L 不鏽鋼槽中而製備之空氣混合物中之氯化氫來校正 GC。內部風扇使混合物於槽內循環。真空源將混合物樣本吸入 GC 氣體取樣閥中以便分析。FID 之校正通常在 0.5 至 600 ppm 氯化氫之整個範圍中為線性的。

生成氯化氫 ppm 與時間之曲線且將其用於測定氯化氫之使用壽命(亦稱為 CK 使用壽命或 CK 壽命)。在此測試中，將氯化氫使用壽命定義為(自初始氯化氫暴露起)於過濾器下游側偵測到超過 3 ppm 氯化氫之時間。記錄此使用壽命且可使用其來比較各種樣本之相對效能。

金催化劑測試

進行催化劑中毒測試來測定各種材料(例如 TEDA/聚羧酸加成物樣本)對金 CO 氧化反應催化劑之效應。在所有情況下，所用金催化劑係以類似於美國專利公開案 2007/0207079 實例 3 中所述之方式來製備。

將 20 ml 樣本(例如含有各種加成物之活性碳等)傾入 8 oz 玻璃罐中。亦將含有 7 ml 上述金催化劑之 20 ml 小瓶揭蓋置放於 8 oz 罐中。接著將 8 oz 罐加蓋且置於 71°C 烘箱中歷時 7 天。自烘箱中移除且冷卻至室溫後，打開 8 oz 罐，且將含

有金催化劑之20 ml小瓶移除且加蓋直至進行催化劑效能測試。

以類似於美國專利公開案2005/0095189，測試方法2中所述之程序之方式來進行催化劑效能測試。將催化劑暴露於具有3600 ppm一氧化碳(CO)濃度及9.6 lpm流動速率之氣流中。偵測催化劑下游之一氧化碳濃度且生成CO ppm(百萬分之一)與時間之表。(與美國專利公開案2005/0095189之測試方法有略微差異)，報導23分鐘(距初始CO暴露)時間處之CO之ppm，且將其用於比較已暴露於各種樣本之催化劑之相對效能。

比較實例C1

以類似於美國專利公開案2007/0207079實例3中所列方式之方式來製備金催化劑樣本，且該金催化劑樣本係根據以上金催化劑CO值測試(Gold Catalyst CO Value Test)所概述之程序老化，但對TEDA或加成物無任何暴露。

如表2中所示，發現樣本展現128 ppm CO之金催化劑測試值(根據以上程序在23分鐘下量測)。

比較實例C2

以類似於以下程序中所概述之方式藉由微濕塗覆將TEDA塗覆於12×20 Kuraray GC活性碳(Kuraray Chemical Company, Osaka JP)上：提供含有以碳質量計約3% TEDA之含水混合物。將較小增量之混合物添加至約50 g GG碳中，直至(藉由目測)似乎達到微濕點。藉由因此確定之對應於微濕條件之水碳比，製備在所選TEDA濃度下所選量

之含水混合物，以便當以微濕比將含水TEDA混合物添加至碳中時，產生負載於百分之三份碳上之標稱TEDA。接著在頻繁攪拌下將含水TEDA混合物以較小增量添加至活性碳批次中直至達到標靶微濕率。接著在偶爾混合下使碳浸泡兩小時。接著使碳散布於玻璃烤盤中之單一層中且在105℃下乾燥兩小時。

如表2中所示，發現此樣本具有14分鐘之氯化氫使用壽命及2216 ppm CO之金催化劑測試值。

比較實例C3

以與美國專利5,344,626實例6中所述方法類似之方式來製備活性碳。測定微濕比，且此後以如上於比較實例2中所述之類似方式製備TEDA之含水混合物且將其藉由微濕塗覆沈積於活性碳上。

發現其上沈積有TEDA之此活性碳樣本在105℃下乾燥兩小時後具有18分鐘之氯化氫使用壽命及3117 ppm CO之金催化劑測試值。發現當在105℃下乾燥6小時後，樣本具有29分鐘之氯化氫使用壽命及1049 ppm CO之金催化劑測試值。

實例8-11比較實例C2之活性碳上的TEDA/聚羧酸加成物

對於Kuraray GG活性碳而言，測定對應於微濕點的水之重量比。藉由將材料以表1中所示之量稱重且攪拌入水中來製造TEDA與聚羧酸之含水混合物(在「水質量」、「TEDA質量」及「酸質量」行中)。選擇添加至各含水混合物中的TEDA之量以便與一定量之混合物組合從而產生

每一百份碳約3重量份TEDA之最終沈積量的TEDA。(對於各樣本而言，將沈積於碳上之TEDA的經特別計算之最終重量%呈現於表2之「最終Wt.%」行)。選擇添加至各含水混合物中之聚羧酸之量以便提供標稱1:1化學計量比之聚羧酸與TEDA。

經由微濕技術，使用特定樣本之含水混合物/活性碳重量比(如上所論述來測定)將各含水混合物引入表2中所列量之GG碳(12×20尺寸)中/上。將樣本在105℃下乾燥兩小時。接著於氯化氫使用壽命測試及金催化劑測試中測試其上沈積有TEDA/聚羧酸加成物之活性碳，將結果展示於表3中。

表2. GG碳上之TEDA/聚羧酸加成物-組成

實例	酸	GG 質量(g)	水質量 (g)	TEDA 質量(g)	酸質量(g)	TEDA之 最終Wt.%
8	丁二酸	250.56	216.36	6.99	7.38	2.8
9	檸檬酸	125.73	108.18	3.61	6.08	2.9
10	丙二酸	126	109.09	3.46	3.42	2.8
11	麩胺酸	125.97	108.81	3.49	4.56	2.8

表3. GG碳上之TEDA/聚羧酸加成物-效能

實例	加成物	CK使用壽命(min)	金催化劑測試 (23 min下CO之ppm)
比較1	無(僅金催化劑)	---	128
比較2	無(僅TEDA)	14	2216
8	TEDA/丁二酸	25	105
9	TEDA/檸檬酸	27	1104
10	TEDA/丙二酸	15	410
11	TEDA/麩胺酸	20	3093

實例 12-15. 比較實例 C3 之活性碳上之 TEDA/聚羧酸加成物

以與美國專利 5,344,626 實例 6 中所述之方法類似之方式來製備活性碳。測定對應於微濕點的水之重量比。以如上關於實例 8-11 所述之類似方式製造 TEDA 與聚羧酸之含水混合物，將其沈積於碳上且乾燥。再次，TEDA 量之目標為對應於每 100 份碳約 3 份 TEDA 之最終比率，其中選擇聚羧酸之量來提供標稱 1:1 化學計量比之聚羧酸與 TEDA。接著於氯化氫使用壽命測試及金催化劑測試中測試其上沈積有 TEDA/聚羧酸加成物之活性碳，將結果展示於表 5 中。

表 4. US 5,344,626 實例 6 之活性碳上的 TEDA/聚羧酸加成物 - 組成

實例	酸	GG 質量 (g)	水質量 (g)	TEDA 質量(g)	酸質量 (g)	TEDA 之 最終 Wt. %
12	丙二酸	250.53	206.24	6.63	6.09	2.6
13	丁二酸	126.18	91.85	3.07	5.16	2.4
14	檸檬酸	125.82	94.12	2.99	2.95	2.4
15	麩胺酸	125.45	93.91	3.01	3.93	2.4

表 5. US 5,344,626 實例 6 之活性碳上的 TEDA/聚羧酸加成物 - 效能

實例	加成物	CK 使用壽命(min)	金催化劑測試(在 23 min 下 CO 之 ppm)
比較 1	無(僅金催化劑)	---	128
比較 3	無(僅 TEDA)	18 29	3117(乾燥 2 小時) 1049(乾燥 6 小時)
12	TEDA/丙二酸	48	200
13	TEDA/丁二酸	75	167
14	TEDA/檸檬酸	52	150
15	TEDA/麩胺酸	38	119

實例16. 比較實例C3之活性碳上的TEDA/聚(丙烯酸)

以與美國專利 5,344,626 實例 6 中所述之方法類似之方式來製備活性碳。在具有磁力攪拌之 500 mL 燒杯中，將 12.59 公克 35 wt.% 平均 $M_w=250000$ 之聚(丙烯酸)水溶液與 214.12 公克 DI 水組合。緩慢添加 6.90 公克 TEDA 且將其攪拌直至溶解。將 199.86 公克溶液傾於 1 L 燒杯中 250.53 公克活性碳上，輕微攪拌且使其靜置 16 小時。接著使活性碳在 105°C 下乾燥兩小時。接著於氯化氫使用壽命測試及金催化劑測試中測試其上沈積有 TEDA/聚(丙烯酸)之活性碳，將結果展示於以下表 6 中。

表 6. US 5,344,626 實例 6 之活性碳上的 TEDA/聚(丙烯酸)-組成

實例	酸	GG 質量 (g)	水質量 (g)	TEDA 質量(g)	酸質量 (g)	TEDA之最 終Wt.%
16	聚(丙烯酸)	250.53	214.12	6.90	4.41	2.8

表 7. US 5,344,626，實例 6 之活性碳上的 TEDA/聚(丙烯酸)加成物-效能

實例	加成物	CK 使用壽命 (min)	金催化劑測試(23 min 下 CO 之 ppm)
比較1	無(僅金催化劑)	---	128
比較3	無(僅TEDA)	18 29	3117(乾燥2小時) 1049(乾燥6小時)
16	TEDA/聚(丙烯酸)	15	163

多孔聚合駐極體網

藉由與描述於 Wente, Van A., "Superfine Thermoplastic Fiber", Industrial and Engineering Chemistry, 第 48 卷。第

8號，1956，第1342-1346頁中所述之彼等方法類似之熔噴法製備多孔聚合非編織網。使用類似於描述於美國專利公開案2003/0134515中之彼等方法的方法藉由於含有 C_3F_8 之氣氛中電漿處理來使網氟化。使用類似於描述於美國專利公開案2003/0134515中之彼等方法的方法，藉由使水於網上撞擊而使網帶電。

駐極體老化測試

進行多孔聚合駐極體網測試來測定各種材料(例如TEDA/聚羧酸加成物樣本)對駐極體網過濾特性之效應。將75 ml樣本(例如含有各種加成物之活性碳等)傾入32 盎司玻璃罐中。將罐旋渦以產生均勻層。將四個5.25"(13.2 cm)多孔聚合網之盤相對於罐壁垂直置放。接著將32盎司罐加蓋且置於71°C烘箱中歷時7天。在自烘箱移除且冷卻至室溫後，將罐打開且將測試網移除且置於密封罐中直至進行效能測試。

鄰苯二甲酸二辛酯滲透測試

鄰苯二甲酸二辛酯(DOP)氣溶膠激發滲透測試係使用Certitest型號8130自動化過濾測試(可購自Shoreview, MN之TSI, Inc.)，使用類似於描述於NIOSH Determination of Particulate Filter Penetration to Test Against Liquid Particulates for Negative Pressure Air Purifying Respirators Standard Test Procedure 第 RCT-APR-0051 號中，如42CFR，第84部分，Subpart G，第84部分63(a)(c)(d)及Subpart K，第84部分181；第60卷，第110號，1995年6月8

日中所列之彼等之設備及程序來進行。在約185 nm之標稱幾何平均直徑下生成DOP粒子。使粒子以每分鐘約42.5公升流動速率移動之氣流衝擊多孔聚合駐極體網樣本(約100 cm²經暴露之樣本面積)歷時約25秒。在測試期間不運作電離器或氣溶膠中和器。基於所量測之網樣本上游及下游氣流中之DOP濃度(如光散射所量測)來計算給定樣本之DOP穿透%。以%來報導穿透。

比較實例C4

多孔聚合駐極體網之樣本係如上所述來製備且未暴露於71°C而老化。如表8所示，發現樣本具有8.3%之DOP穿透。

比較實例C5

多孔聚合駐極體網之樣本係如上所述製備且根據駐極體老化測試中所概述之程序(但不存在任何TEDA或加成物)在71°C下老化。如表8所示，發現樣本具有18.1%之DOP穿透。

比較實例C6

以與美國專利5,344,626實例6中所述之方法類似之方式來製備活性碳。以如上於比較實例3中所述之類似方式製備TEDA之含水混合物且將其藉由微濕塗覆沈積於活性碳上。在此實例中，選擇含水混合物中之TEDA濃度及含水混合物之量以便於1.5%之活性碳上提供標稱TEDA負載。將其上沈積有TEDA之此活性碳樣本在105°C下乾燥6小時。

多孔聚合駐極體網之樣本係如上所述來製備且根據駐極

體老化測試中所概述之程序在71°C下，在負載TEDA之活性碳存在下老化。如表8所示，發現樣本具有54.1%之DOP穿透。

實例17-19 暴露於比較實例C2或C3之活性碳上之TEDA/聚羧酸加成物的駐極體網

獲得Kuraray GG活性碳；且以類似於美國專利5,344,626實例6中所述之方法之方式來製備活性碳。分別如以上關於比較實例2及3所概述測定對應於微濕點的水之重量比。以如上所述之類似方式製造TEDA與聚羧酸之含水混合物，將其沈積於碳上且乾燥。如下所註釋，在各種情況下選擇TEDA濃度及含水TEDA混合物之量以便組合以在活性碳上達成1.5%或3.0%之標稱TEDA負載。選擇添加至各含水TEDA混合物中之聚羧酸之量以便提供標稱1:1化學計量比之聚羧酸與TEDA。接著使多孔聚合駐極體網樣本在載有加成物之活性碳存在下經受71°C之老化(除在如所註釋之比較實例中外)。接著於鄰苯二甲酸二辛酯滲透測試中測試網，將結果展示於表8中。

表8. 暴露於活性碳上TEDA/聚羧酸加成物之駐極體網-效能

實例	網之71°C老化條件	TEDA負載	聚羧酸	DOP穿透(%)
比較4	無	無	無	8.3
比較5	無TEDA	無	無	18.1
比較6	具有TEDA	1.5%	無	54.1
17	具有加成物	1.5%	丁二酸	21.2
18	具有加成物	3.0%	丁二酸	23.0
19	具有加成物	3.0%	檸檬酸	23.0

上述測試及測試結果僅欲為說明性而非預示性的，且可預期測試程序中之變化產生不同結果。以上詳細描述及實例僅為清楚理解而給出。不應理解由其產生不必要之限制。詳言之，本揭示案之標題及/或副標題係為閱讀方便而給出，且不應理解由其產生不必要之限制。

現已參考本發明之若干實施例來描述本發明。熟習此項技術者將顯而易見，在不偏離本發明範疇下可對所述實施例作出改變。因此，本發明之範疇不應限於本文所述之精確細節及結構，而應由申請專利範圍之語言所述之結構及彼等結構之等效物來限制。

【圖式簡單說明】

圖1為例示性過濾系統之截面示意圖。

圖2為用於個人防護之例示性呼吸裝置之透視圖。

圖3為另一例示性過濾系統之截面示意圖。

圖4示意地展示用以測試催化劑樣本氧化CO之能力的測試系統。

除非註釋，否則其中圖式及元件不按比例繪出。在圖中，相同參考數字始終用以表示相同特徵。儘管在本揭示案中可使用諸如「頂部」、「底部」、「上部」、「下部」、「上」、「下」、「前」、「後」及「第一」及「第二」之術語，但應瞭解彼等術語僅以其相對含義使用。

【主要元件符號說明】

30 過濾系統

31	內部空間
32	外殼
33	過濾介質
34	帶孔蓋
35	過濾介質/基材
36	開口
38	閥
40	載體
42	插口
44	卡口凸緣
50	呼吸裝置
52	較軟韌性面罩
54	插件
55	呼氣閥
56	可調式頭帶
58	可調式頸革
130	過濾系統
131	內部空間
133	過濾介質
134	帶孔間隔物
136	開口
137	多孔聚合過濾層
138	閥
139	蓋

200948473

140 載體

141 開口

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：98105545

B01J 29/72, (2006.01)

※ 申請日：98.12.20

※IPC 分類：

70/30, (2006.01)

B01D 53/72, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07D 487/08, (2006.01)

C07C 53/02, (2006.01)

胺與聚羧酸之加成物，及包含該等加成物之過濾介質

A62D 9/00 (2006.01)

ADDUCTS OF AMINES AND POLYCARBOXYLIC ACIDS, AND
FILTER MEDIA COMPRISING SUCH ADDUCTS

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種胺與聚羧酸之加成物，及製備該等加成物之方法。該等加成物可用以移除氯化氰。本發明亦揭示於載體上提供該等加成物以形成過濾介質之方法。本發明亦揭示將該過濾介質與催化劑及/或多孔聚合網組合以形成過濾系統之方法。

三、英文發明摘要：

Herein are disclosed adducts of amines and polycarboxylic acids, and methods of making such adducts. Such adducts can be used to remove cyanogen chloride. Also disclosed are methods of providing such adducts on supports to form filter media. Also disclosed are methods of combining such filter media with catalysts and/or with porous polymeric webs to form filter systems.

七、申請專利範圍：

1. 一種過濾介質，其包含：
一載體；及
提供於該載體上之三伸乙二胺與聚羧酸之加成物。
2. 如請求項1之過濾介質，其中該加成物為1:1化學計量加成物。
3. 如請求項1之過濾介質，其中該載體包含活性碳，該活性碳包含在週期表第6-12族內之金屬的第一金屬鹽，及包含在週期表第1族內之金屬之金屬碳酸鹽的第二金屬鹽。
4. 如請求項1之過濾介質，其中該聚羧酸含有至少一個並非羧酸基團之部分的羥基。
5. 如請求項1之過濾介質，其中該加成物包括至少一個水合水。
6. 如請求項1之過濾介質，其中該聚羧酸為丁二酸。
7. 如請求項1之過濾介質，其中該載體包含客體/主體結構。
8. 如請求項1之過濾介質，其中該過濾介質係位在一呼吸防護裝置中。
9. 一種製備過濾介質之方法，其包含如下步驟：
提供三伸乙二胺及至少一種聚羧酸；
將該三伸乙二胺與該聚羧酸在可有效形成其加成物之條件下組合；
及

使該加成物提供於載體上。

10. 如請求項9之方法，其中該方法包含將該三伸乙二胺與該至少一種聚羧酸混合成混合物，將該混合物沈積於該載體上且乾燥該載體。
11. 如請求項10之方法，其中該混合物包含視情況包含至少一種醇之水溶液或懸浮液。
12. 如請求項10之方法，其中將該混合物沈積於該載體上係藉由初濕含浸法(incipient wetness impregnation)進行。
13. 一種將氯化氫自氣流中移除之方法，其包含：
提供一過濾介質，其包含一載體與提供於該載體上之三伸乙二胺與聚羧酸之加成物；
及
使該氣流暴露於該過濾介質。
14. 如請求項13之方法，其中該加成物為1:1化學計量加成物。
15. 如請求項13之方法，其中該載體包含活性碳，該活性碳包含在週期表第6-12族內之金屬的第一金屬鹽，及包含在週期表第1族內之金屬之金屬碳酸鹽的第二金屬鹽。
16. 一種過濾系統，其包含：
一過濾介質，其包含一載體，該載體包含三伸乙二胺與聚羧酸之加成物；
及
具有使一氧化碳氧化之活性的催化劑。
17. 如請求項16之過濾系統，其中該催化劑包含尺寸為約0.5

nm至約50 nm之金團簇。

18. 如請求項16之過濾系統，其中該過濾系統係位在一呼吸防護裝置中。

19. 一種過濾系統，其包含：

一過濾介質，其包含一載體，該載體包含三伸乙二胺與聚羧酸之加成物；

及

一包含多孔聚合網之過濾介質。

20. 如請求項19之過濾系統，其中該多孔聚合網包含駐極體網。

21. 如請求項20之過濾系統，其中該過濾系統係位在一呼吸防護裝置中。

22. 一種三伸乙二胺與聚羧酸之加成物，其中該加成物係選自由下列各物組成之群：

三伸乙二胺與丁二酸之1:1化學計量加成物，其中該加成物展現4.4 (100)、2.4 (14)、3.1 (12)、4.1Å (11)之X射線繞射圖案；

三伸乙二胺與丁二酸之1:1化學計量加成物，其中該加成物展現3.9 (100)、5.0 (89)、4.3 (62)、5.6 (55)、3.8Å (51)之X射線繞射圖案；

三伸乙二胺與蘋果酸之1:1化學計量加成物，其中該加成物展現6.2 (31)、5.5 (44)、4.8 (36)、4.6 (57)、3.9 (55)、3.4Å (100)之X射線繞射圖案；

三伸乙二胺與酒石酸之1:1化學計量加成物；

三伸乙二胺與丙二酸之1:1化學計量加成物；

三伸乙二胺與檸檬酸之1:1化學計量加成物；

及

三伸乙二胺與麩胺酸之1:1化學計量加成物。

八、圖式：

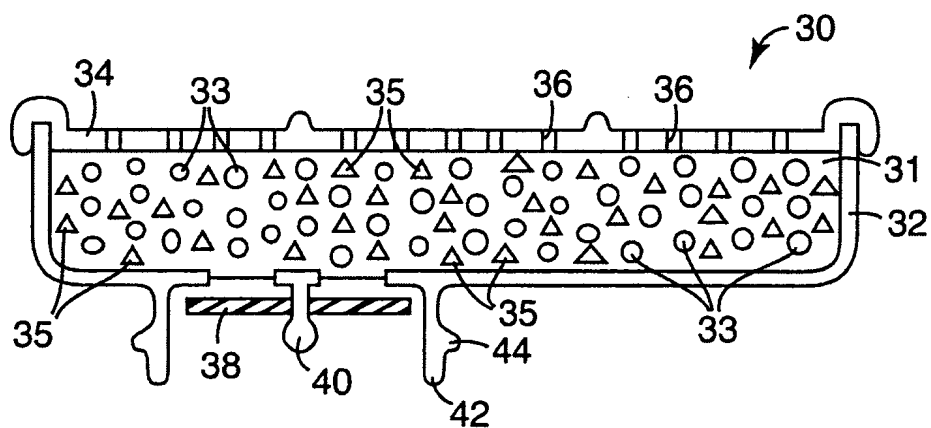


圖 1

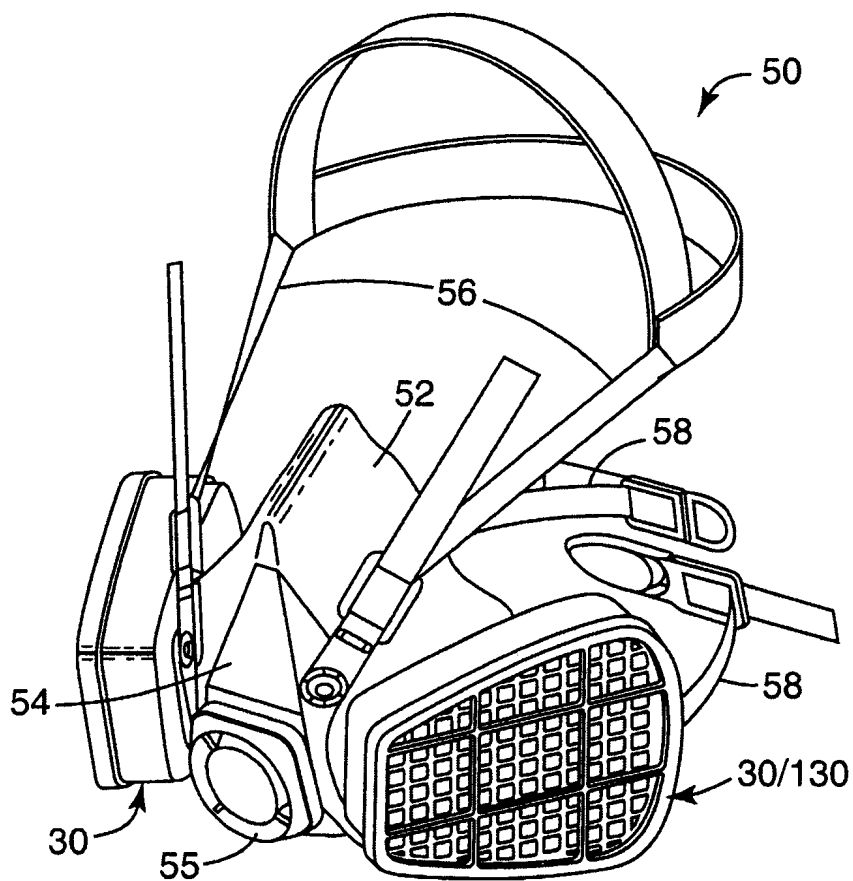


圖 2

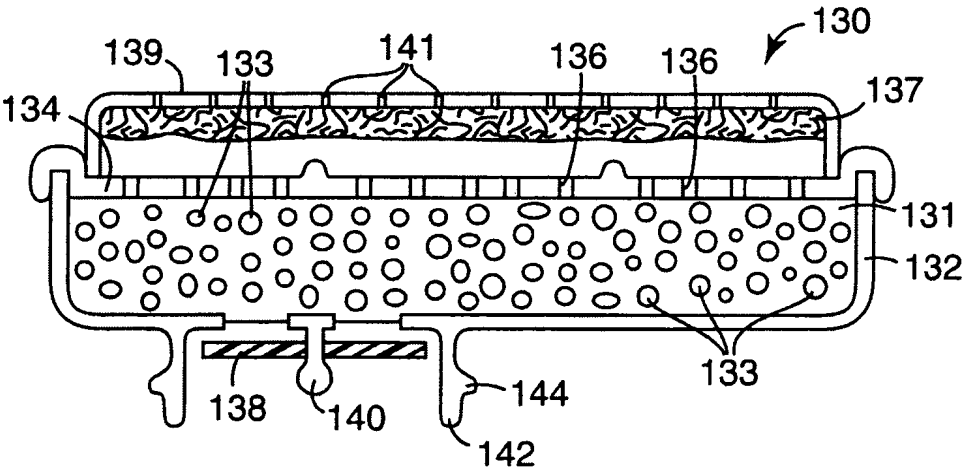


圖3

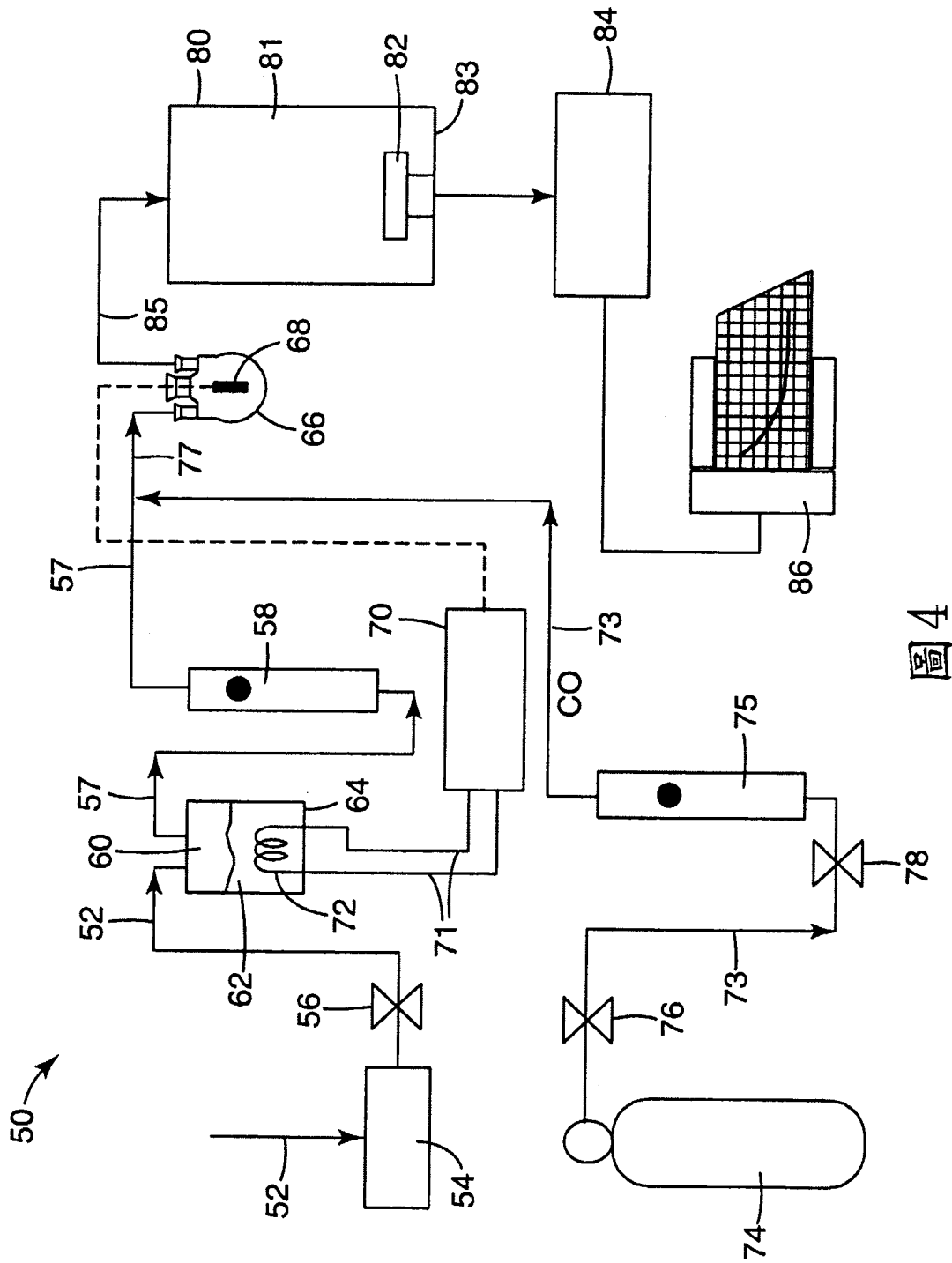


圖 4

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

30	過濾系統
31	內部空間
32	外殼
33	過濾介質
34	孔蓋
35	過濾介質
36	開口
38	閥
40	載體
42	插口
44	卡口凸緣

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)