



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I760387 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：106139145

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 13 日

(51)Int. Cl. : *C08L35/06 (2006.01)* *C08F222/06 (2006.01)*
C08F212/36 (2006.01) *C08F212/08 (2006.01)*
C08K3/10 (2018.01) *C08F8/42 (2006.01)*
C08J3/12 (2006.01) *B01D53/58 (2006.01)*
B01D53/54 (2006.01) *B01D53/02 (2006.01)*
B01J20/26 (2006.01)

(30)優先權：2016/11/14 美國 62/421,584

(71)申請人：美商 3M 新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國(72)發明人：維恩德蘭 麥克 史考特 WENDLAND, MICHAEL SCOTT (US)；范斯勒 都恩
道格拉斯 FANSLER, DUANE DOUGLAS (US)；寇比 麥可 衛斯布魯克 KOBE,
MICHAEL WESTBROOK (US)；瑞肯 馬修 亞歷山大 RANKIN, MATTHEW
ALEXANDER (CA)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW	200831626A	CN	104335040A
CN	104781652A	CN	105829366A

審查人員：楊謹瑋

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 68 頁

(54)名稱

複合顆粒，捕捉鹼性、含氮化合物之方法，由其製備之含金屬錯合物複合顆粒，及偵測水蒸汽存在之方法

(57)摘要

提供包括含金屬聚合材料之複合顆粒，及包括含金屬錯合物聚合材料之複合顆粒。該聚合材料係二乙烯基苯/馬來酸酐聚合物、部分水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合物、或完全水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合物。此外，提供使用包括含金屬聚合材料之該等複合顆粒來捕捉揮發性、鹼性、含氮化合物之方法，並提供使用包括含鋅聚合材料之複合顆粒來偵測水蒸汽存在之方法。

Composite granules that include metal-containing polymeric materials, and composite granules that include metal complex-containing polymeric materials are provided. The polymeric materials are divinylbenzene/maleic anhydride polymers, partially hydrolyzed divinylbenzene/maleic anhydride polymers, or fully hydrolyzed divinylbenzene/maleic anhydride polymers. Additionally, methods of using the composite granules that include metal-containing polymeric materials to capture volatile, basic nitrogen-containing compounds and methods of using composite granules that include zinc-containing polymeric material to detect the presence of water vapor are provided.



I760387

發明摘要

※ 申請案號：106139145

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】 複合顆粒，捕捉鹼性、含氮化合物之方法，由其製備之含金屬錯合物複合顆粒，及偵測水蒸汽存在之方法
COMPOSITE GRANULES, METHOD OF
CAPTURING A BASIC NITROGEN-CONTAINING
COMPOUND, METAL COMPLEX-CONTAINING
COMPOSITE GRANULES PREPARED THEREFROM,
AND METHOD OF DETECTING THE PRESENCE OF
WATER VAPOR

【中文】

提供包括含金屬聚合材料之複合顆粒，及包括含金屬錯合物聚合材料之複合顆粒。該聚合材料係二乙烯基苯/馬來酸酐聚合物、部分水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合物、或完全水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合物。此外，提供使用包括含金屬聚合材料之該等複合顆粒來捕捉揮發性、鹼性、含氮化合物之方法，並提供使用包括含鋅聚合材料之複合顆粒來偵測水蒸汽存在之方法。

【英文】

Composite granules that include metal-containing polymeric materials, and composite granules that include metal complex-containing polymeric materials are provided. The polymeric materials are divinylbenzene/maleic anhydride polymers, partially hydrolyzed divinylbenzene/maleic anhydride polymers, or fully hydrolyzed divinylbenzene/maleic anhydride polymers. Additionally, methods of using the composite granules that include metal-containing polymeric materials to capture volatile, basic nitrogen-containing compounds and

methods of using composite granules that include zinc-containing polymeric material to detect the presence of water vapor are provided.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 複合顆粒，捕捉鹼性、含氮化合物之方法，由其製備之含金屬錯合物複合顆粒，及偵測水蒸汽存在之方法

COMPOSITE GRANULES, METHOD OF CAPTURING A BASIC NITROGEN-CONTAINING COMPOUND, METAL COMPLEX-CONTAINING COMPOSITE GRANULES PREPARED THEREFROM, AND METHOD OF DETECTING THE PRESENCE OF WATER VAPOR

【相關申請案之交互參照】

【0001】 本申請案主張 2016 年 11 月 14 日申請之美國臨時專利申請案第 62/421584 號之優先權，其揭露係以全文引用方式併入本文中。

【技術領域】

【先前技術】

【0002】 氨是一種常用的化學品並且存在於許多不同環境中。舉例而言，氨存在於各種製造場所中以供在廣泛範圍的化學反應中使用、存在於使用無水氨作為肥料的農場上或出現動物排洩但通風可能不夠的農場上、或者由於使用含氨清潔劑而存在於辦公或居家環境中。

【0003】 氨蒸氣可能造成顯著健康風險。舉例而言，在美國，OSHA 已經針對氨蒸氣訂定 25 百萬分點的八小時曝露上限，而 NIOSH 最近才將 IDLH（對生命及健康有立即危害）等級從 500 百萬分點降低至 300 百萬分點。也就是，曝露於濃度大於 300 百萬分點的氨蒸氣 30 分鐘即可導致死亡或不可逆的健康傷害。

【0004】 由於氨隨處可見而且有潛在的健康風險，已經開發出各式呼吸產品以降低對此化合物以及對其他揮發性含氮化合物（諸如胺

類)的曝露。這些呼吸產品一般含有可捕捉氨或揮發性胺類的吸著劑，並藉此將彼等自空氣中移除。活性碳是最常用的吸著劑。活性碳具有微孔洞，並且透過物理吸附(physisorption)機制，對於各種化合物（諸如揮發性有機化合物(VOC)）皆是良好吸著劑。經物理吸附的化合物係被吸附，但未與活性碳表面發生化學反應。

【0005】 與許多揮發性有機化合物不同，氨及揮發性胺類一般無法藉由物理吸附來有效捕捉。而是，氨及揮發性胺類的捕捉通常透過化學吸附(chemisorption)會更有效，在化學吸附中化合物會與吸著劑本身或者與浸滲至吸著劑中之化合物發生化學反應。對於使用各式可與氨或揮發性胺類發生反應之材料來浸滲活性碳，已經投入許多努力。舉例而言，已經使用各式礦物酸（諸如硫酸或磷酸）來浸滲活性碳。這些經浸滲之礦物酸的高腐蝕性本質使得製造這些吸著劑相當困難。這些酸性浸滲物經常用金屬鹽（諸如金屬氯化物或金屬乙酸鹽）來加以取代。經金屬鹽浸滲之活性碳的容量可與經礦物酸浸滲之活性碳相當。

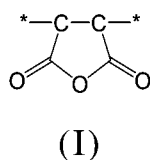
【0006】 對於捕捉揮發性、鹼性、含氮化合物之材料及方法仍有需求。

【發明內容】

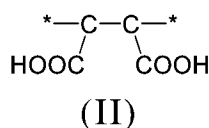
【0007】 提供包括含金屬聚合材料之複合顆粒及包括含金屬錯合物聚合材料之複合顆粒。此外，提供使用該包括含金屬聚合材料之複合顆粒來捕捉揮發性、鹼性、含氮化合物之方法，並提供使用包括含鋅聚合材料之複合顆粒來偵測水蒸汽存在之方法。

【0008】 在第一態樣中，提供包括黏合劑及含金屬聚合材料之複合顆粒，其包括：a)聚合材料；及 b)結合至該聚合材料中之二價金屬，其中以該聚合材料之總重量計，該二價金屬之存在量等於至少 10 重量百分比(wt-%)（或者每克該聚合材料至少 1.5 mmol 的二價金屬）。

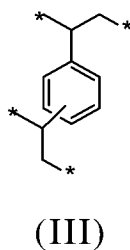
該等含金屬材料之該等聚合材料係二乙烯基苯/馬來酸酐聚合物、部分水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合物、或完全水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合物。在某些實施例中，該等含金屬化合物之該等聚合材料含有 i)15 至 65 wt-%的具有以下式之第一單體單元：式(I)、



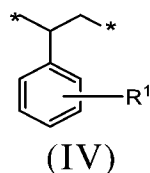
式(II)、



或其混合物；ii) 30 至 85 wt-%的具有以下式(III)之第二單體單元；及



iii) 0 至 40 wt-% (或 5 至 40 wt-%) 的具有以下式(IV)之第三單體單元



其中各 R^1 獨立地係氫或烷基。式(I)至式(IV)中之各星號(*)表示對另一個單體單元或該聚合材料中之末端基團的附接位點。

【0009】 在第二態樣中，提供一種捕捉鹼性、含氮化合物之方法。該方法包括提供包括如上所述之包括含金屬聚合材料的複合顆粒，然後使該等包括含金屬聚合材料的複合顆粒曝露於鹼性、含氮化合物。該鹼性、含氮化合物會與該等複合顆粒內之該含金屬聚合材料的該二價金屬反應以形成金屬錯合物。

【0010】 在第三態樣中，提供根據此方法所製備之含金屬錯合物複合顆粒。所得顆粒包括黏合劑及含金屬錯合物聚合材料，其中該金屬錯合物包括二價金屬與至少一種鹼性、含氮化合物之反應產物。

【0011】 在第四態樣中，提供一種用於偵測水蒸汽存在之方法。該方法包括提供包括如上所述之含金屬聚合材料的複合顆粒，其中該二價金屬係鋅（即，該含金屬聚合材料係含鋅聚合材料），然後使包括該含鋅聚合材料的該等複合顆粒曝露於水蒸氣。在使該含鋅聚合材料曝露於水蒸氣後，該等複合顆粒內之該含鋅聚合材料即會變色。

【0012】 用語「顆粒(granule)」係指小的粒子。一般而言，顆粒具有至少 30 微米之粒子大小（即，粒子之最大尺寸，如果粒子係球形

即其直徑)。在某些實施例中，顆粒之粒子大小係至少 100 微米。在某些實施例中，顆粒之粒子大小係至多 26,000 微米、或至多 2500 微米。

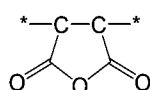
【0013】 用語「二價金屬(divalent metal)」係指具有+2 之氧化態的金屬。二價金屬一般來自 IUPAC 元素週期表的第 2 族或第 6 族至第 12 族。為了避免混淆，第 2 族以鈹作為其最輕的成員，第 6 族以鉻作為其最輕的成員，第 7 族以錳作為其最輕的成員，第 8 族以鐵作為其最輕的成員，第 9 族以鈷作為其最輕的成員，第 10 族以鎳作為其最輕的成員，第 11 族以銅作為其最輕的成員，而第 12 族以鋅作為其最輕的成員。二價金屬可呈金屬鹽、金屬錯合物、金屬氧化物、或類似者之形式。

【0014】 用語「聚合物(polymer)」和「聚合材料(polymeric material)」可互換使用，且係指藉由使一或多種單體反應而形成的材料。該等用語包括均聚物(homopolymers)、共聚物(copolymers)、三聚物(terpolymers)、或類似者。同樣地，用語「聚合(polymerize)及聚合(polymerizing)」係指製造聚合材料之過程，該製造聚合材料可為均聚物、共聚物、三聚物、或類似者。

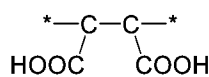
【0015】 用語「單體混合物(monomer mixture)」係指可聚合組成物中包括單體的部分。更具體而言，單體混合物至少包括二乙烯基苯及馬來酸酐。用語「可聚合組成物(polymerizable composition)」包括用來形成聚合材料之反應混合物中所包括之所有材料。可聚合組成物包括例如單體混合物、有機溶劑、起始劑、與其它可選之組分。可

聚合組成物中有些組分（諸如有機溶劑）可能不會進行化學反應，但卻可能影響化學反應及所形成之所得聚合材料。

【0016】用語「二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料 (divinylbenzene/maleic anhydride polymeric material) 係指衍生自二乙烯基苯、馬來酸酐、及可選地苯乙烯型單體之聚合材料。苯乙烯型單體常作為雜質存在於二乙烯基苯中。一般而言，二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料含有 15 至 65 wt-% 衍生自馬來酸酐的單體單元及 35 至 85 wt-% 衍生自二乙烯基苯或二乙烯基苯與苯乙烯型單體之混合物的單體單元。衍生自馬來酸酐的單體單元可係具有式(I)、式(II)、或其混合之單體單元。亦即，這些單體單元可具有酐基（如在式(I)中）或兩個羧基（如在式(II)中），視聚合材料已水解的程度而定。

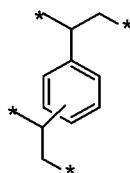


(I)

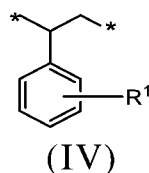


(II)

衍生自二乙烯基苯的單體單元係具有式(III)，而衍生自苯乙烯型單體者係具有式(IV)。



(III)



其中各 R^1 獨立地係氫或烷基。式(I)至式(IV)中之各星號(*)表示對另一個單體單元或該聚合材料中之末端基團的附接位點。

【0017】 含金屬材料之聚合材料可視為未水解、部分水解、或完全水解，視衍生自馬來酸酐之單體單元的形式而定。如果 90 至 100 wt-% 的衍生自馬來酸之單體單元係具有式(I)且 0 至小於 10 wt-% 的衍生自馬來酸酐之單體單元係具有式(II)，該聚合材料即可稱為「未水解」。如果 10 至 90 wt-% 的衍生自馬來酸酐之單體單元係具有式(I)且 10 至 90 wt-% 的衍生自馬來酸酐之單體單元係具有式(II)，該聚合材料即可稱為「部分水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料」。如果 0 至小於 10 wt-% 的衍生自馬來酸之單體單元係具有式(I)且大於 90 至 100 百分比的衍生自馬來酸酐之單體單元係具有式(II)，該含金屬材料之聚合材料即可稱為「完全水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料」。然而，常見的是，在二價金屬的結合前係未水解或部分水解之含金屬材料的聚合材料會在二價金屬的結合期間經歷一些水解。也就是，二價金屬的結合（通常會在水溶液中進行）可導致具有式(I)單體單元之聚合材料的一些水解。二價金屬的結合可能會使未水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料變成部分水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料，或可能使部分水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料進一步水解。

【0018】 用語「苯乙烯型單體(styrene-type monomer)」係指苯乙烯、經烷基取代之苯乙烯（例如，乙基苯乙烯）、或其混合物。這些單體經常存在二乙烯基苯中成為雜質。

【0019】 用語「表面積(surface area)」係指材料表面之總面積，表面包括可進入孔洞中之內表面。表面積通常係從由在低溫條件下（即，77°K），在一定之相對壓力範圍內，測定材料表面上之惰性氣體（例如，氮氣或氬氣）吸附量所得到之吸附等溫圖來計算得到。用語「BET 比表面積(BET specific surface area)」係每克材料之表面積，其一般採用 BET 方法(Brunauer-Emmett-Teller Method)，從惰性氣體在 0.05 至 0.3 之相對壓力內之吸附等溫數據來計算得到。

【0020】 在本文中，當用語「包含(comprises)」及其變化形式出現於說明書及申請專利範圍中時，此等用語不具有限制性含義。這樣的用語將被理解為暗指包括所述的步驟或元件、或步驟或元件的群組，但不排除任何其他的步驟或元件、或步驟或元件的群組。所謂「由……組成(consisting of)」係指包括且限於接在「由……組成」後的任何物項。因此，片語「由……組成」指示所列出的元件為所需要或強制元件，並且無其他元件可存在。所謂「基本上由……組成(consisting essentially of)」係指包括片語後面列出的任何元件，而且限於不干擾或促進揭露中為所列元件指定的活動或作用的其他元件。因此，片語「基本上由……組成」表示所列的元件是必要的或強制性的，但其他元件是可選的，而且可能存在或可能不存在，取決於它們是否實質上影響所列元件的活動或作用。本說明書中以開放式語言

（例如：包含(comprise)及其衍生語）敘述之元件或元件組合中的任一者，皆可視為另外以封閉式語言（例如：組成(consist)及其衍生語）及半封閉式語言（例如：基本上組成(consist essentially)、及其衍生語）來敘述。

【0021】 在本申請案中，如「一(a)」、「一(an)」及「該(the)」之用語不僅意圖指單數實體，亦包括其具體實例可被用來作為說明之整體類別。用語「一(a)」、「一(an)」及「該(the)」可和用語「至少一(at least one)」互換地使用。用在清單之後的片語「之至少一者(at least one of)」及「包含...之至少一者(comprise at least one of)」指的是清單中項目之任一者以及清單中二個或更多個項目之任意組合。

【0022】 如本文中所使用，除非內文明確另有所指，否則用語「或(or)」在使用時通常包括「及/或(and/or)」之意涵。

【0023】 用語「及/或(and/ or)」係指所列出的元件之一者或全部，或所列出的元件之任何兩者或兩者以上之一組合。

【0024】 亦在本文中，全部數字被假定為由用語「約(about)」以及在某些實施例中較佳地由用語「確切地(exactly)」所修飾。如本文中所使用，用語「約(about)」結合經測量之量係指該經測量之量的變化，該變化如同進行測量且行使與測量目標及使用之測量設備精確度相當之謹慎程度的技術者所預期。在本文中，「至多(up to)」一數字（例如，到 50）包括該數字（例如，50）。

【0025】 同樣在本文中，以端點敘述之數字範圍包括所有歸於該範圍內的數字以及以端點敘述之數字（例如：1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5 等）。

【0026】 如本文中所使用，用語「室溫(room temperature)」係指 20°C 至 30°C、20°C 至 25°C、或 22°C 至 25°C 之溫度。

【0027】 用語「在……範圍中(in the range)」或「在……範圍內(within a range)」(及類似的陳述) 包括所陳述範圍的端點。

【0028】 本文中揭示的替代元件或實施例之群組不應解讀為限制。每個組員可個別地、或與群組的其他成員或在其中發現的其他元件任意組合地被提及和主張。預期的是，可以為了便利性及/或可專利性的原因而將群組中的一或多個成員包括在群組中或從群組中刪除。當任何這樣的包括或刪除發生時，本文中將說明書視為含有經修改的群組，從而滿足在所附申請專利範圍中使用的所有馬庫西群組之書面描述。

【0029】 當一基團存在於本文所述的式中超過一次時，各基團係經「獨立地」選擇，無論是否有明確的陳述。例如，當超過一個 Y 基團存在於式中時，各 Y 基團係經獨立地選擇。此外，這些基團內所含的子基團也係經獨立地選擇。例如，當各 Y 基團含有 R 時，則各 R 也係經獨立地選擇。

【0030】 在本揭露之實施例中之用語「較佳(preferred)」和「較佳地(preferably)」表示在某些情況下可能可以提供某些效益。然而，其他申請專利範圍在同樣或其他情況下亦可能為較佳的。此外，對於

一或多個較佳申請專利範圍之引述並不意味其他申請專利範圍非係有用的，也沒有意圖將其他申請專利範圍從本揭露之範疇中排除。

【0031】 在本說明書全文中，對於「一個實施例」、「一實施例」、「某些實施例」或「一些實施例」等之提及，意指在本發明之至少一個實施例中包括結合該實施例所描述的特定特徵、組態、組成或特性。因此，在本說明書全文之各處中的此等片語之出現並不一定指示本發明之相同實施例。更進一步，特定特徵、組態、組成或特性可在一或多個實施例中用任何合適的方式結合。

【0032】 以上之本揭露概述並非意欲描述本發明的各揭露實施例或每一個實施方案。以下的描述更具體地例示說明性實施例。在本申請案全文的數個地方，指引係透過實例清單來提供，實例可以多種組合使用。在各種情況下，所引述的清單僅作為代表性群組，且不應將其詮釋為排他性的清單。因此，本揭露之範疇不應侷限於本文中描述的特定例示結構，而是至少延伸至申請專利範圍之語言所述之結構及這些結構的等效物。本說明書中明確敘述作為替代者之元件中的任一者皆可如所欲以任何組合明確包括於申請專利範圍內或排除自申請專利範圍外。雖然本文中可能已論述各項理論及可能的機制，此類論述無論如何都不應該用來限制可主張的申請標的。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0033】 本揭露之複合顆粒包括黏合劑及含金屬聚合材料。含金屬聚合材料包括：a)聚合材料；及 b)結合至該聚合材料中之二價金屬，其中以該聚合材料之總重量計，該二價金屬之存在量等於至少 10 重量百分比(wt-%)（或者每克該聚合材料至少 1.5 mmol 的二價金屬）。此等材料可用作為吸著劑。

【0034】 含金屬聚合吸著劑之生產可涉及使用加壓反應器而導致單一材料塊。之後使用旋轉式磨機將此材料塊打破並碾碎成微細粒子。典型磨機會包括篩網，以藉由將所有碾碎的粒子保持在小於篩網之孔洞尺寸而幫助控制粒子大小。在材料碾磨期間，顯著量的所生成的微細粒子太過細小而無法用於一些過濾應用中。例如，對於使用在某些過濾應用中而言，經碾磨的聚合材料可能有多達三分之一太過細小。

【0035】 此一般沒有用處的微細材料可使用黏合劑來建構成具有可用尺寸之較大粒子，從而讓聚合材料得以完全利用，藉此降低生產吸著劑材料之整體成本。

【0036】 再者，用於製造含吸著劑之物品的一些程序對於吸著劑可能相當激烈，諸如製造吸著劑裝載帶材、裝載呼吸器匣、及吸呼器和呼吸器匣的超音波焊接。使吸著劑更堅韌會改善吸著劑承受這些程序的能力並且不會產生非所要的微細材料。已經發現，相較於不含黏合劑之含金屬聚合材料的顆粒，使用黏合劑生產來自含金屬聚合材料之微細材料之顆粒可帶來具有改善韌性的複合顆粒。此外，可生產

本揭露之複合顆粒而不會負面影響含金屬聚合材料吸收水或鹼性、含氮化合物之能力，至達複合顆粒不可用作為吸著劑之程度。

【0037】 複合顆粒之黏合劑可係有機材料（例如，羧基甲基纖維素）、無機材料（例如，偏矽酸鈉）、或其組合。（例如，硬脂酸鎂）。

【0038】 在某些實施例中，以複合顆粒之總重量計，黏合劑於複合顆粒中之存在量係至少 1 wt-%、至少 2 wt-%、至少 5 wt-%。在某些實施例中，以複合顆粒之總重量計，黏合劑於複合顆粒中之存在量係至多 30 wt-%、至多 25 wt-%、或至多 20 wt-%。

【0039】 在某些實施例中，以複合顆粒之總重量計，含金屬聚合材料於複合顆粒中之存在量係至少 70 wt-%、至少 75 wt-%、或至少 80 wt-%。在某些實施例中，以複合顆粒之總重量計，含金屬聚合材料於複合顆粒中之存在量係至多 99 wt-%。

【0040】 此等複合顆粒可使用在捕捉鹼性、含氮化合物之方法中。該鹼性、含氮化合物會與該等複合顆粒內之該含金屬聚合材料的該二價金屬反應以形成金屬錯合物。所得顆粒包括黏合劑及含金屬錯合物聚合材料，其中該金屬錯合物包括二價金屬與至少一種鹼性、含氮化合物之反應產物。

【0041】 當二價金屬係鋅時，複合顆粒可使用在偵測水蒸氣存在之方法中。在使該含鋅聚合材料曝露於水蒸氣後，該等複合顆粒內之該含鋅聚合材料即會變色。

含金屬聚合材料

【0042】 含金屬聚合材料之聚合材料包括未水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合物、部分水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合物、或完全水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合物。二價金屬係選自 IUPAC 元素週期表的第 2 族或第 6 族至第 12 族。含金屬聚合材料可用來捕捉分子量不大於 150 克/莫耳之鹼性、含氮化合物。此捕捉會導致含金屬錯合物聚合材料形成。一經曝露於鹼性、含氮化合物，複合顆粒內之含金屬聚合材料通常會變色。

【0043】 再者，含鋅聚合材料可用來捕捉水蒸汽或指示水蒸汽存在。一經曝露於水蒸汽，含鋅聚合材料一般會變色。

【0044】 聚合材料係製備自二乙烯基苯、馬來酸酐、及可選的苯乙烯型單體。所生成之未水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料之後可用二價金屬來處理。替代地，未水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料中的全部酐基或任何部分酐基可用水解劑來處理，以製備部分水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料或完全水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料，其等之後可用二價金屬來處理。

【0045】 之後會用二價金屬加以結合之聚合材料一般係多孔的。更具體而言，用來製備未水解聚合材料的二乙烯基苯交聯劑量、馬來酸酐量、可選的苯乙烯型單體量、及有機溶劑係經仔細選擇，以製備出多孔性聚合材料。多孔性材料可基於其孔洞大小來加以特徵化。用語「微孔洞(micropores)」係指具有小於 2 奈米直徑的孔洞。用語「中孔洞(mesopores)」係指在 2 至 50 奈米範圍中之直徑的孔洞。用語「大孔洞(macropores)」係指具有大於 50 奈米之直徑的孔洞。特定而

言，聚合材料（至少在結合二價金屬之前）通常具有大小在微孔洞及/或中孔洞範圍內之孔洞。

【0046】 聚合材料之孔隙度可從多孔性材料在低溫條件下對惰性氣體（諸如氮氣或氬氣）之吸附等溫圖來加以特徵化。吸附等溫圖一般自在約 10^{-6} 至約 0.98 之範圍內之多重相對壓力下測量多孔性聚合材料對惰性氣體之吸附性來得到。接著使用各式方法來分析等溫圖以計算比表面積（諸如 BET 比表面積）及總孔洞體積。用來合成未水解二乙基苯/馬來酸酐聚合材料的條件係經選擇，以生產出 BET 表面積等於至少每克 15 平方公尺(m^2/g)、至少 20 m^2/g 、至少 25 m^2/g 、或至少 50 m^2/g 之含金屬聚合材料。

【0047】 未水解二乙基苯/馬來酸酐聚合材料係合成自馬來酸酐、二乙基苯、與可選的苯乙烯型單體之單體混合物。一般而言，二乙基苯/馬來酸酐聚合材料含有 15 至 65 wt-% 衍生自馬來酸酐的單體單元及 35 至 85 wt-% 衍生自二乙基苯或二乙基苯與苯乙烯型單體之混合物的單體單元。更特定而言，用來形成未水解二乙基苯/馬來酸酐的單體混合物一般包括 1) 15 至 65 wt-% 馬來酸酐、2) 30 至 85 wt-% 二乙基苯、及 3) 0 至 40 wt-%（或 5 至 40 wt-%）的苯乙烯型單體，其中苯乙烯型單體係苯乙烯、經烷基取代苯乙烯、或其組合。各單體之量係基於單體混合物中之單體總重量。

【0048】 用來製備未水解聚合材料的單體混合物中所使用之馬來酸酐量影響可結合至聚合材料中之二價金屬量。如果馬來酸酐量太低（例如，低於單體混合物中之單體的 15 wt-%），含金屬聚合材料中之

二價金屬量可能太低而無法有效且有效率地捕捉鹼性、含氮化合物。在另一方面，如果馬來酸酐量以單體混合物中之單體總重量計大於 65 wt-%或 60 wt-%，聚合材料可能沒有足夠高的 BET 比表面積。如果 BET 比表面積太低，聚合材料可能沒有足夠的孔隙度以結合適量的二價金屬。

【0049】 在一些實施例中，單體混合物中之馬來酸酐量係至少 15 wt-%、至少 20 wt-%、至少 25 wt-%、至少 30 wt-%、至少 35 wt-%、或至少 40 wt-%。馬來酸酐量可係至多 65 wt-%、至多 62 wt-%、至多 61 wt-%、至多 60 wt-%、至多 55 wt-%、至多 50 wt-%、至多 45 wt-%、或至多 40 wt-%。舉例而言，量可在 15 至 65 wt-%、15 至 60 wt-%、20 至 60 wt-%、25 至 60 wt-%、30 至 60 wt-%、35 至 60 wt-%、40 至 60 wt-%、15 至 55 wt-%、15 至 50 wt-%、15 至 45 wt-%、20 至 50 wt-%、20 至 45 wt-%、25 至 50 wt-%、或 25 至 45 wt-% 之範圍內。這些量係基於單體混合物中之單體總重量。

【0050】 換言之，聚合材料含有 15 至 65 wt-%衍生自馬來酸酐的單體單元。衍生自馬來酸酐的單體單元係具有式(I)、式(II)、或兩者。式(I)與式(II)之相對量可隨已發生之水解程度而變化。以聚合材料之總重量計，衍生自馬來酸酐的單體單元量可例如在 15 至 60 wt-%、20 至 60 wt-%、25 至 60 wt-%、30 至 60 wt-%、35 至 60 wt-%、40 至 60 wt-%、15 至 55 wt-%、15 至 50 wt-%、15 至 45 wt-%、20 至 50 wt-%、20 至 45 wt-%、25 至 50 wt-%、或 25 至 45 wt-%之範圍內。

【0051】 二乙烯基苯交聯劑量可劇烈影響二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料之 BET 比表面積，無論其係未水解、部分水解、或完全水解。二乙烯基苯會促成高交聯密度，並促成具有微孔洞及/或中孔洞之堅硬聚合材料形成。BET 比表面積傾向會隨單體混合物中之二乙烯基苯量增加而提高。如果單體混合物中之二乙烯基苯量小於 30 wt-%，聚合材料可能沒有足夠高的 BET 比表面積，尤其是如果聚合材料係完全水解。在另一方面，如果二乙烯基苯量大於 85 wt-%，酐及/或羧酸含量可能不足以結合所欲量之二價金屬。

【0052】 在一些實施例中，二乙烯基苯量係至少 30 wt-%、至少 35 wt-%、至少 40 wt-%、至少 45 wt-%、至少 50 wt-%、至少 55 wt-%、或至少 60 wt-%。二乙烯基苯量可係至多 85 wt-%、至多 80 wt-%、至多 75 wt-%、至多 70 wt-%、或至多 65 wt-%。舉例而言，二乙烯基苯可在 30 至 85 wt-%、30 至 80 wt-%、30 至 75 wt-%、30 至 70 wt-%、30 至 60 wt-%、30 至 55 wt-%、30 至 50 wt-%、40 至 80 wt-%、50 至 80 wt-%、40 至 75 wt-%、50 至 75 wt-%、或 55 至 75 wt-% 之範圍內。這些量係基於單體混合物中之單體總重量。

【0053】 換言之，聚合材料含有 30 至 85 wt-% 衍生自二乙烯基苯的單體單元。衍生自二乙烯基苯之單體單元量可在例如 30 至 80 wt-%、30 至 75 wt-%、30 至 70 wt-%、30 至 60 wt-%、30 至 55 wt-%、30 至 50 wt-%、40 至 80 wt-%、50 至 80 wt-%、40 至 75 wt-%、50 至 75 wt-%、或 55 至 75 wt-% 之範圍內。這些量係基於聚合材料之總重量。

【0054】 二乙烯基苯很難以純淨形態獲得。例如，市售可得之二乙烯基苯經常具有低達 55 wt-%之純度。要獲得純度大於約 80 wt-%之二乙烯基苯可能相當昂貴。伴隨二乙烯基苯之雜質通常為苯乙烯型單體，諸如苯乙烯、經烷基取代之苯乙烯（例如，乙基苯乙烯）、或其混合物。因此，苯乙烯型單體常會連同二乙烯基苯及馬來酸酐一起存在於單體混合物中。以單體混合物中之單體總重量計，單體混合物一般含有 0 至 40 wt-%（或 5 至 40 wt-%）之苯乙烯型單體。如果苯乙烯型單體含量大於 40 重量百分比時，交聯密度可能太低，且/或交聯之間的距離可能太大，無法提供具有所欲 BET 比表面積之聚合材料。如果聚合材料係完全水解，情況尤其如此。隨著交聯密度降低，所得聚合材料傾向於較不堅硬且多孔性較低。

【0055】 在一些實施例中，苯乙烯型單體量係至少 1 wt-%、至少 2 wt-%、至少 5 wt-%、或至少 10 wt-%。苯乙烯型單體量可係至多 40 wt-%、至多 35 wt-%、至多 30 wt-%、或至多 25 wt-%。舉例而言，單體混合物中之苯乙烯型單體量可在 0 至 40 wt-%、1 至 40 wt-%、5 至 40 wt-%、1 至 30 wt-%、5 至 30 wt-%、1 至 20 wt-%、5 至 20 wt-%、5 至 15 wt-%、10 至 40 wt-%、或 10 至 30 wt-%之範圍內。這些量係基於單體混合物中之單體總重量。

【0056】 換言之，聚合材料可含有 0 至 40 wt-%衍生自苯乙烯型單體的單體單元。舉例而言，量可在 1 至 40 wt-%、5 至 40 wt-%、1 至 30 wt-%、5 至 30 wt-%、1 至 20 wt-%、5 至 20 wt-%、5 至 15 wt-

%、10 至 40 wt-%、或 10 至 30 wt-%之範圍內。這些量係基於聚合材料之總重量。

【0057】 整體而言，單體混合物包括 15 至 65 wt-%馬來酸酐（以單體混合物中之單體總重量計）、30 至 85 wt-%二乙烯基苯（以單體混合物中之單體總重量計）、及 0 至 40 wt-%（或 5 至 40 wt-%）苯乙烯型單體（以單體混合物中之單體總重量計）。在其他實施例中，單體混合物含有 25 至 60 wt-%馬來酸酐、30 至 75 wt-%二乙烯基苯、及 1 至 30 wt-%苯乙烯型單體。在其他實施例中，單體混合物含有 30 至 60 wt-%馬來酸酐、30 至 60 wt-%二乙烯基苯、及 5 至 20 wt-%苯乙烯型單體。在又其他實施例中，單體混合物含有 40 至 60 wt-%馬來酸酐、30 至 50 wt-%二乙烯基苯、及 5 至 15 wt-%苯乙烯型單體。

【0058】 單體混合物一般含有至少 95 wt-%選自馬來酸酐、二乙烯基苯、及苯乙烯型單體的單體。舉例而言，單體混合物中至少 97 wt-%、至少 98 wt-%、至少 99 wt-%、至少 99.5 wt-%、或至少 99.9 wt-%的單體係選自馬來酸酐、二乙烯基苯、及苯乙烯型單體。在許多實施例中，刻意添加至單體混合物之單體僅係馬來酸酐及二乙烯基苯，而任何其他單體係作為雜質而存在（包括苯乙烯型單體）於馬來酸酐及二乙烯基苯中。

【0059】 也就是，聚合材料一般含有 15 至 65 wt-%衍生自馬來酸酐的單體單元、30 至 85 wt-%衍生自二乙烯基苯的單體單元、及 0 至 40 wt-%（或 5 至 40 wt-%）衍生自苯乙烯型單體的單體單元。在其他實施例中，聚合材料含有 25 至 60 wt-%衍生自馬來酸酐的單體單

元、30 至 75 wt-% 衍生自二乙烯基苯的單體單元、及 1 至 30 wt-% (或 10 至 30 wt-%) 衍生自苯乙烯型單體的單體單元。在其他實施例中，聚合材料含有 30 至 60 wt-% 衍生自馬來酸酐的單體單元、30 至 65 wt-% 衍生自二乙烯基苯的單體單元、及 5 至 20 wt-% (或 10 至 20 wt-%) 衍生自苯乙烯型單體的單體單元。在又其他實施例中，聚合材料含有 40 至 60 wt-% 衍生自馬來酸酐的單體單元、30 至 55 wt-% 衍生自二乙烯基苯的單體單元、及 5 至 20 wt-% (或 10 至 20 wt-%) 衍生自苯乙烯型單體的單體單元。

【0060】 除了單體混合物外，用來形成未水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料的可聚合組成物包括有機溶劑。在聚合之前，可聚合組成物係呈單相。換言之，在聚合之前，可聚合組成物不是懸浮液。所選擇之有機溶劑應可溶解單體混合物中所包括之單體，並在聚合材料開始形成時使其溶化。

【0061】 在形成二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料時，有機溶劑可作用為致孔劑(porogen)。所選擇之有機溶劑可劇烈影響未水解聚合材料中所形成之 BET 比表面積及孔洞大小。使用可同時與單體及所形成聚合物混溶之有機溶劑傾向會導致具有微孔洞及中孔洞之聚合材料形成。單體及所形成聚合物之良好溶劑傾向會使最終聚合材料之孔隙度有較大比例呈微孔洞與中孔洞之形態。

【0062】 可同時溶解單體及所形成聚合材料之有機溶劑包括但不限於酮類、酯類、乙腈、及其混合物。可將其他有機溶劑連同一或多種這些有機溶劑一起添加，然限制條件是所得未水解聚合材料具有等

於至少 100 m²/g 的 BET 比表面積。合適酮類實例包括但不限於烷基酮類，諸如甲基乙基酮與甲基異丁基酮。合適酯類實例包括但不限於乙酸酯類，諸如乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、與乙酸三級丁酯。

【0063】 可使用任何所需量之有機溶劑。可聚合組成物常具有在 1 至 70 wt-%之範圍內的固體百分比。若固體百分比太低，聚合時間可能會變得不理想地長。固體百分比經常係至少 1 wt-%、至少 2 wt-%、至少 5 wt-%、至少 10 wt-%、或至少 15 wt-%。然而，如果固體百分比太高，則單體無法與有機溶劑形成單相。此外，提高固體百分比傾向會導致較大直徑孔洞形成，因而聚合材料傾向會具有較低 BET 比表面積。固體百分比可係至多 70 wt-%、至多 65 wt-%、至多 60 wt-%、至多 50 wt-%、至多 40 wt-%、至多 30 wt-%、或至多 25 wt-%。舉例而言，固體百分比可在 5 至 70 wt-%、5 至 60 wt-%、10 至 60 wt-%、20 至 60 wt-%、或 25 至 50 wt-%之範圍內。

【0064】 除了單體混合物及有機溶劑外，可聚合組成物一般包括用於自由基聚合反應的起始劑。任何適當的自由基起始劑都可使用。適當的自由基起始劑一般係經選擇以與該可聚合組成物所包括之該些單體混溶。在一些實施例中，自由基起始劑係可在高於室溫之溫度下活化之熱起始劑。在其它實施例中，該自由基起始物係氧化還原起始劑。由於該聚合反應係自由基反應，因此理想的是將可聚合組成物中之氧量降至最低。

【0065】 起始劑之類型與量均可能影響聚合速率。通常，增加起始劑量傾向會降低 BET 比表面積；然而，若起始劑量太低，則可能很難讓單體轉化成聚合材料的轉化率變高。自由基起始劑之存在量一般係在 0.05 至 10 wt-%、0.05 至 8 wt-%、0.05 至 5 wt-%、0.1 至 10 wt-%、0.1 至 8 wt-%、0.1 至 5 wt-%、0.5 至 10 wt-%、0.5 至 8 wt-%、0.5 至 5 wt-%、1 至 10 wt-%、1 至 8 wt-%、或 1 至 5 wt-% 之範圍內。wt-% 係基於可聚合組成物中之單體總重量。

【0066】 合適之熱起始劑包括有機過氧化物與偶氮化合物。偶氮化合物實例包括但不限於可自 E.I. du Pont de Nemours Co. (Wilmington, DE) 以商標名稱 VAZO 購得者，諸如 VAZO 64 (2,2'-偶氮雙(異丁腈)) (經常稱為 AIBN)、及 VAZO 52 (2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈))。其他偶氮化合物係可購自 Wako Chemicals USA, Inc. (Richmond, VA)，諸如 V-601 (2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸)二甲酯)、V-65 (2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈))、及 V-59 (2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈))。有機過氧化物包括但不限於雙(1-側氧基芳基)過氧化物 (諸如苯甲醯基過氧化物(BPO))、雙(1-側氧基烷基)過氧化物 (諸如月桂醯基過氧化物)、與二烷基過氧化物 (諸如二異丙苯基過氧化物(dicumyl peroxide)或二-三級丁基過氧化物)、與其混合物。活化熱起始劑所需之溫度常在 25°C 至 160°C 之範圍內、在 30°C 至 150°C 之範圍內、在 40°C 至 150°C 之範圍內、在 50°C 至 150°C 之範圍內、在 50°C 至 120°C 之範圍內、或在 50°C 至 110°C 之範圍內。

【0067】 合適之氧化還原起始劑包括芳基亞磺酸鹽、三芳基銻鹽、或與呈氧化狀態之金屬、過氧化物、或過硫酸鹽組合之 *N,N*-二烷基苯胺（例如，*N,N*-二甲基苯胺）。具體之芳基亞磺酸鹽包括芳基亞磺酸四烷基銲，諸如 4-乙氧基羰基苯亞磺酸四丁基銲、4-三氟甲基苯亞磺酸四丁基銲、與 3-三氟甲基苯亞磺酸四丁基銲。具體之三芳基銻鹽包括具有三苯基銻陽離子及具有選自 PF_6^- 、 AsF_6^- 、與 SbF_6^- 之陰離子者。合適金屬離子包括例如第 3 族金屬離子、過渡金屬離子、及鑼系金屬離子。特定金屬離子包括，但不限於，鐵(III)、鈷(III)、銀(I)、銀(II)、銅(II)、銻(III)、鋁(III)、鉬(VI)、及鋅(II)。適當的過氧化物包括過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、及類似物。適當的過硫酸鹽包括例如過硫酸銲、過硫酸四烷基銲（例如，過硫酸四丁基銲）、及類似物。

【0068】 可聚合組成物通常不含或實質上不含界面活性劑。本文在提及界面活性劑時所採用之用語「實質上不含(substantially free)」意指沒有故意添加界面活性劑至可聚合組成物中，且任何可能存在之界面活性劑係因在可聚合組成物之其中一種組分中成為雜質所致（例如，在有機溶劑或在其中一種單體中之雜質）。以可聚合組成物之總重量計，可聚合組成物一般含有小於 0.5 wt-%、小於 0.3 wt-%、小於 0.2 wt-%、小於 0.1 wt-%、小於 0.05 wt-%、或小於 0.01 wt-% 界面活性劑。不存在界面活性劑是有利的，因為這些材料傾向會限制對多孔性材料中之微孔洞及中孔洞的進入，並且在一些情況下會填充該等微孔洞及中孔洞。存在界面活性劑可能會降低含金屬聚合材料吸附低分子量鹼性分子之能力。

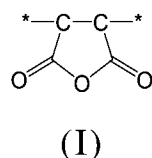
【0069】 當可聚合組成物在自由基起始劑之存在下加熱時，單體混合物中之單體即會發生聚合。藉由平衡單體混合物中之各單體量及藉由選用可以溶解所有單體與在其早期形成階段之成長中聚合材料之有機溶劑，即可製備 BET 比表面積等於至少 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 之未水解聚合材料。未水解聚合物之 BET 比表面積可係至少 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、至少 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、至少 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 、或至少 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 。BET 比表面積可係例如至多 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 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 $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0070】 高 BET 比表面積係至少部分由於未水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料中存在微孔洞及/或中孔洞所造成。未水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料的氬氣吸附等溫圖顯示，在相對壓力低於 0.1 下有相當多氬氣吸附，意味著有微孔洞存在。在較高相對壓力下有至多約 0.95 的吸附增加。此增加表示有廣泛的中孔洞分布。在一些實施例中，至少 20 百分比之 BET 比表面積係由於微孔洞及/或中孔洞存在所造成。由於微孔洞與/或中孔洞存在所造成之 BET 比表面積百分比可係至少 25 百分比、至少 30 百分比、至少 40 百分比、至少 50 百分比、或至少 60 百分比。在一些實施例中，由於微孔洞與/或中孔洞存在所造成之 BET 比表面積百分比可係至多 90 百分比或更高、至多 80 百分比或更高、或至多 75 百分比或更高。

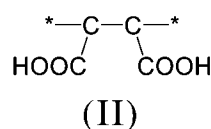
【0071】 未水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料係顆粒狀，並且可直接用作為用來結合二價金屬從而形成含金屬聚合材料之聚合材料。替代地，未水解聚合材料可用水解劑來處理，以提供部分水解或

完全水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料。水解劑會與馬來酸酐單元反應，從而導致兩個羧酸基（-COOH 基）形成。可使用任何可與馬來酸酐單元之酐基(- (CO)-O-(CO)-)反應的合適水解劑。在許多實施例中，水解劑係鹼，諸如溶於水中之鹼性材料。鹼性材料的一個實例係鹼金屬氫氧化物，諸如氫氧化鈉（例如，氫氧化鈉水溶液）。替代地，水解劑在升溫（例如，高於室溫至沸騰）下可係只有水，或在稍微升溫（例如，高於室溫至約 80°C）可係稀釋酸。在許多實施例中，較佳水解劑係鹼，諸如鹼金屬氫氧化物。將未水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料與鹼金屬氫氧化物溶於水中或醇（諸如甲醇）中之溶液混合。將混合物在接近 80°C 之溫度下加熱數小時（例如，4 至 12 小時）。接著可將水解聚合材料用氫氯酸來處理以將任何羧酸鹽轉化成羧酸基。

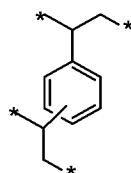
【0072】 就存在於未水解、部分水解、或完全水解酐聚合材料中的單體單元之觀點而言，聚合材料含有 i) 15 至 65 wt-% 的具有以下式之第一單體單元：式(I)、



式(II)、

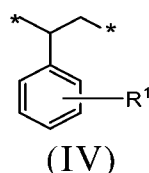


、或其混合物；ii) 30 至 85 wt-% 的具有以下式(III)之第二單體單元；
及



(III)

iii) 0 至 40 wt-% (或 5 至 40 wt-%) 的具有以下式(IV)之第三單體單元



(IV)

其中各 R^1 獨立地係氫或烷基。式(I)至式(IV)中之各星號(*)表示對另一個單體單元或該聚合材料中之末端基團的附接位點。

【0073】 式(I)對應於衍生自馬來酸酐的未水解單體單元。此未水解單體單元含有酐基團 $-(CO)-O-(CO)-$ 。式(II)對應於衍生自馬來酸酐的水解單體單元。水解單體單元具有兩個羧酸基 $-(CO)OH$ 而不是酐基。式(III)對應於衍生自二乙烯基苯的單體單元。附接至芳族環的兩個伸烷基可彼此呈間位或對位。式(IV)係代表苯乙烯型單體單元。各 R^1 基團獨立地係氫或烷基 (例如, 具有 1 至 4 個碳原子或 2 個碳原子之烷基)。在許多實施例中, 各 R^1 基團係乙基且式(IV)之單體單元係衍生自乙基苯乙烯, 一種常存在於二烯基苯中之雜質。 R^1 基團常相對於附接至芳族環之伸烷基呈間位或鄰位。式(I)至式(IV)中之各星號(*)表示對另一個單體單元或該聚合材料中之末端基團的附接位點。第

一、第二、及第三單體單元之各者的量係與以上針對用來形成未水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料之各單體的量所描述者相同。

【0074】 如果部分水解或完全水解，則聚合材料含有羧酸基。如果 pH 夠高，聚合材料可帶負電荷。一般而言，聚合材料本身沒有任何帶正電荷的基團。

【0075】 水解（例如，完全水解）二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料所具有的 BET 比表面積小於未水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料者。打開酐基可能會充分提高主鏈中之構形自由度，從而造成孔隙度降低。此外，水解材料中的羧酸之間的氫鍵結可能會限制或阻止對孔洞之進入。水解聚合材料之 BET 比表面積常係未水解聚合材料之 BET 比表面積的約 30 至 80 百分比、30 至 60 百分比、40 至 80 百分比、或 40 至 60 百分比。因為此降低，經常理想的是所製備的未水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料具有最高之 BET 比表面積，但又具有足夠的馬來酸酐單元以讓二價金屬能夠充分結合。

【0076】 水解（例如，完全水解）二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料一般具有等於至少 50 m²/g 或至少 100 m²/g 之 BET 比表面積。在一些實施例中，BET 比表面積係至少 150 m²/g、至少 175 m²/g、至少 200 m²/g、至少 225 m²/g、至少 250 m²/g、或至少 300 m²/g。BET 比表面積可係至多 600 m²/g 或更高、至多 500 m²/g、或至多 400 m²/g。在一些實施例中，BET 比表面積係在 50 至 600 m²/g 之範圍內、在 75 至 600 m²/g 之範圍內、在 100 至 600 m²/g 之範圍內、或在 200 至 600 m²/g 之範圍內。

【0077】 水解（例如，完全水解）二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料的氬氣吸附等溫圖顯示，在相對壓力低於 0.1 下有一些氬氣吸附，意味著有微孔洞存在。在較高相對壓力下有至多約 0.95 的吸附增加。此增加表示有廣泛的中孔洞分布。在一些實施例中，至少 20 百分比之 BET 比表面積係由於微孔洞及/或中孔洞存在所造成。由於微孔洞與/或中孔洞存在所造成之 BET 比表面積百分比可係至少 25 百分比、至少 30 百分比、至少 40 百分比、至少 50 百分比、或至少 60 百分比。在一些實施例中，由於微孔洞及/或中孔洞存在所造成之 BET 比表面積百分比可係至多 90 百分比或更高、至多 80 百分比或更高、或至多 75 百分比或更高。在許多實施例中，BET 比表面積主要係由於中孔洞存在所造成。

【0078】 在聚合材料（即，未水解、部分水解、或完全水解二乙烯基苯/馬來酸酐聚合材料）形成之後，將二價金屬結合至聚合材料中。二價金屬一般係藉由用溶於水中之金屬鹽溶液來處理聚合材料而結合。金屬鹽含有呈二價金屬（即，具有+2 氧化態之金屬）之陽離子及陰離子。合適金屬離子（二價金屬）一般係來自週期表之第 2 族或第 6 族至第 12 族。二價金屬之實例包括但不限於鉻、鎳、鈷、鋅、錳、鎘、鐵、鎂、鈣、鋇、或其混合物。在許多實施例中，二價金屬係第 6 族至第 12 族金屬，諸如例如鉻、鎳、鈷、銅、鋅、鐵、或其混合物。在一些特定實施例中，二價金屬係銅、鈷、鋅、或鎳。在一些更特定實施例中，二價金屬係鋅或銅。

【0079】 金屬鹽一般係選自可溶於水者。金屬鹽之陰離子常係鹵素離子（例如，氯離子）、硝酸根、硫酸根、羧酸根（例如，乙酸根、甲酸根、及丙酸根）、或經鹵素取代之羧酸根（例如，氯乙酸根、二氯乙酸根、及經氯取代之丙酸根）。在許多實施例中，陰離子係氯離子、乙酸根、或硝酸根。

【0080】 具體金屬鹽之實例包括但不限於乙酸鋅、乙酸銅、乙酸鎳、乙酸鈷、乙酸鐵、乙酸錳、乙酸鉻、乙酸鎘、甲酸鋅、甲酸銅、甲酸鎳、甲酸鈷、甲酸鐵、甲酸錳、甲酸鎘、丙酸鋅、丙酸銅、丙酸鎳、丙酸鈷、丙酸鐵、丙酸錳、丙酸鎘、氯乙酸鋅、氯乙酸銅、氯乙酸鎳、氯乙酸鈷、氯乙酸鐵、氯乙酸錳、氯乙酸鎘、二氯乙酸鋅、二氯乙酸銅、二氯乙酸鎳、二氯乙酸鈷、二氯乙酸鐵、二氯乙酸錳、二氯乙酸鎘、氯化鋅、氯化銅、氯化鎳、氯化鈷、氯化鐵、氯化錳、氯化鎘、氯化鉻、氯化鎂、硫酸鋅、硫酸銅、硫酸鎳、硫酸鈷、硫酸鐵、硫酸錳、硫酸鎘、硝酸鋅、硝酸銅、硝酸鎳、硝酸鈷、硝酸鐵、及類似者。

【0081】 二價金屬一般係藉由用溶於水中之金屬鹽溶液來處理聚合材料而結合。金屬鹽之濃度常在 0.1 至 10 莫耳/升之範圍內。在一些實施例中，濃度係在 0.5 至 10 莫耳/升之範圍內、在 1 至 10 莫耳/升之範圍內、在 1 至 8 莫耳/升、在 2 至 8 莫耳/升之範圍內、或在 3 至 6 莫耳/升之範圍內。所得溶液係與聚合材料混合。金屬鹽之添加量一般係使得二價金屬之莫耳數相較於在聚合材料中之酞、羧基(-COOH 基)、或兩者係過量的。

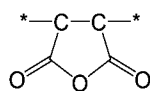
【0082】 金屬鹽溶液與聚合材料之混合時間常係至多 1 小時、至多 2 小時、至多 4 小時、至多 8 小時、至多 16 小時、至多 24 小時、或至多 48 小時。混合溫度可在室溫下或更高。之後使含金屬聚合材料與水分離並乾燥。可使用任何合適乾燥方法。在一些實施例中，含金屬聚合材料係在設定於 80°C 至 120°C 之烘箱中真空乾燥。將二價金屬結合至未水解聚合材料或部分水解聚合材料中的程序可能會導致至少部分酞基的一些水解或進一步水解。

【0083】 在一些實施例中，以聚合材料之總重量計，所得含金屬聚合材料含有至少 10 wt-% 的二價金屬。以聚合材料之總重量計，二價金屬之量可係至少 15 wt-%、至少 20 wt-%、至少 25 wt-%、至少 30 wt-%、至少 40 wt-%、或至少 50 wt-%。含金屬聚合材料可包括至多 100 wt-% 或更多之二價金屬（即，二價金屬之重量可等於或超過聚合材料之重量）。舉例而言，以聚合材料之總重量計，量可係至多 90 wt-%、至多 80 wt-%、至多 75 wt-%、至多 70 wt-%、至多 60 wt-%、或至多 50 wt-%。舉例而言，量常在 10 至 100 wt-%、10 至 80 wt-%、10 至 60 wt-%、10 至 50 wt-%、10 至 40 wt-%、10 至 30 wt-%、15 至 60 wt-%、15 至 50 wt-%、15 至 40 wt-%、15 至 30 wt-%、20 至 60 wt-%、20 至 50 wt-%、20 至 40 wt-%、或 20 至 30 wt-% 之範圍內。

【0084】 在其他實施例中或換言之，所得含金屬聚合材料含有每克聚合材料至少 1.5 毫莫耳(mmol)的二價金屬。二價金屬之量可係每克聚合材料至少 2.0 mmol、至少 2.25 mmol、至少 3.0 mmol、至少

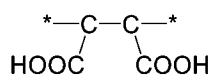
3.75 mmol、至少 4.0 mmol、至少 4.5 mmol、至少 5 mmol、至少 6.0 mmol、至少 7 mmol、或至少 7.5 mmol。含金屬聚合材料每克可包括至多 15 mmol 或更多的二價金屬。舉例而言，量可係每克聚合材料至多 14 mmol、至多 13.5 mmol、至多 13 mmol、至多 12 mmol、至多 11.25 mmol、至多 11 mmol、至多 10.5 mmol、至多 10 mmol、至多 9 mmol、至多 8 mmol、或至多 7.5 mmol。舉例而言，量常在每克聚合材料 1.5 至 15 mmol、1.5 至 12 mmol、1.5 至 9 mmol、1.5 至 7.5 mmol、1.5 至 6 mmol、1.5 至 4.5 mmol、2.25 至 9 mmol、2.25 至 7.5 mmol、2.25 至 6 mmol、2.25 至 5 mmol、2.25 至 4.5 mmol、3.0 至 9 mmol、3.0 至 7.5 mmol、3.0 至 6 mmol、或 3.0 至 4.5 mmol 之範圍內。

【0085】 總而言之，含金屬聚合材料包括 a) 聚合材料及 b) 結合至（即，吸著在其上）聚合材料中之二價金屬，以聚合材料之重量計，二價金屬之量等於至少 10 wt-%（或每克聚合材料至少 1.5 mmol）。聚合材料含有 i) 15 至 65 wt-% 的具有以下式之第一單體單元：式(I)、



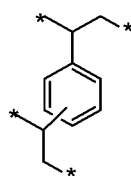
(I)

式(II)、



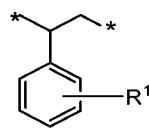
(II)

、或其混合物；ii) 30 至 85 wt-%的具有以下式(III)之第二單體單元；
及



(III)

iii) 0 至 40 wt-% (或 5 至 40 wt-%) 的具有以下式(IV)之第三單體單元



(IV)

其中各 R¹ 獨立地係氫或烷基。式(I)至式(IV)中之各星號(*)表示對另一個單體單元或該聚合材料中之末端基團的附接位點。

【0086】 在一些實施例中，含金屬聚合材料進一步包括酸鹼指示劑。酸鹼比色指示劑（亦即，當從酸式轉變成鹼式時會變色之染劑（一般係有機染劑））常與二價金屬同時添加。酸鹼比色指示劑一般係經選擇，使得所要吸著之含氮化合物的鹼性足以使酸鹼比色指示劑從酸式轉變成鹼式。

【0087】 選擇適當酸鹼比色指示劑之進一步考量涉及選擇對於含氮化合物之親和力足夠比二價金屬低的酸鹼比色指示劑，使得酸鹼比色指示劑不會變色，直到二價金屬之含氮化合物吸著容量全部耗盡或

幾乎全部耗盡。亦即，當全部或顯著部分之可用二價金屬原子已經耗盡其對於含氮化合物之吸著容量時，所選擇之酸鹼比色指示劑才會從第一種顏色轉變成第二種顏色。此顏色變化即表示已達到或接近達到聚合性吸著劑對於含氮化合物之吸著容量。如本文中所使用，用語「接近達到(close to being reached)」意指已達到容量的至少 60 百分比或更多（亦即已有至少 60 百分比或更多的可用吸著位點已用於吸著含氮化合物）。舉例而言，至少 70 百分比、至少 80 百分比、至少 90 百分比、或至少 95 百分比的吸著位點已用於吸著含氮化合物。

【0088】 選擇酸鹼比色指示劑之最終考量涉及將含金屬聚合材料之固有顏色納入考慮。一些二價金屬在結合至多孔性聚合材料中時會賦予含金屬聚合材料顏色（即， ZnCl_2 含金屬聚合材料係粉紅色， CuCl_2 含金屬聚合材料係深灰色/綠色而 NiCl_2 含金屬聚合材料係黃褐色）。考慮到含金屬聚合材料本身固有之顏色可能有重大影響，選擇從酸式轉變成鹼式會變色的酸鹼比色指示劑係明顯的。即使將酸鹼指示劑添加至在吸著含氮化合物時本來就會經歷變色的含金屬聚合材料仍可能是有利的，藉以獲得廣泛範圍之用於比色指示的顏色，並且在一些情況下能減輕一些含金屬聚合材料的色偏。

【0089】 酸鹼比色指示劑之實例包括但不限於甲基紅、溴二甲苯酚藍(bromoxyleneol blue)、副玫瑰色素(pararosaniline)、鹼性橘橙(chrysoidine)、百里酚藍(thymol blue)、甲基黃、溴苯基藍、剛果紅(Congo red)、甲基橙、溴甲酚綠、石蕊精(azolitmin)、溴甲酚紫、溴百里酚藍、酚紅、中性紅、萘酚酞(naphtholphthalein)、甲酚紅、酚酞

(phenolphthalein)、與百里酚酞(thymolphthalein)。酸鹼比色指示劑可採用任何合適方法加至聚合性吸著劑中。在一些實施例中，聚合性吸著劑係浸泡在酸鹼比色指示劑之溶液中至少 10 分鐘、至少 20 分鐘、至少 30 分鐘、至少 1 小時、至少 2 小時、至少 4 小時、或至少 8 小時。酸鹼比色指示劑之溶液經常在 1 至 10 毫克/毫升之濃度範圍內。通常，將約 0.5 克聚合吸著劑浸泡在約 10 毫升的溶液中。

【0090】 雖然聚合材料可係未水解、部分水解、或完全水解，在一些應用中較佳的是使用完全水解聚合材料。水解聚合材料比起未水解或部分水解聚合材料可能有更一致的性能，因為此等材料可能會隨時間而變化（即，彼等傾向會經歷水解或進一步水解，從而可能改變其等之性能特性）。

【0091】 在一些實施例中，諸如對含鋅、含鈷、含鎳、及含鎂聚合材料而言，二價金屬可存在為離子性物種。針對屬於離子性的二價金屬，當使用 X 射線繞射來分析含金屬聚合材料時，通常無法偵測到包括該等金屬物種之結晶相。在其他實施例中，諸如對含銅聚合材料而言，二價金屬可存在為氧化物。針對金屬氧化物，當使用 X 射線繞射來分析含金屬聚合材料時，則可偵測到結晶相。

【0092】 當使用紅外線光譜法時，在結合二價金屬之後，針對聚合材料可觀察到羰基峰之偏移。然不意欲受理論所拘限，據信二價金屬係與聚合材料中之羰基或酐基締合（即，金屬可與其等交互作用或可與其等配位）。

【0093】 一些含金屬聚合材料可能具有顏色。一些有色實例包括但不限於含鋅(II)、銅(II)、及鎳(II)者。含鋅聚合材料常係粉紅色，含銅聚合材料常係深灰綠色，而含鎳聚合材料常係黃褐色。

【0094】 含金屬聚合材料一般具有比對應聚合材料低之 BET 比表面積。二價金屬會駐留於聚合材料之孔洞中，從而導致 BET 比表面積降低。在許多實施例中，BET 表面積係至少 15 m²/g、至少 20 m²/g、至少 25 m²/g、至少 30 m²/g、至少 40 m²/g、或至少 50 m²/g。

黏合劑

【0095】 複合顆粒之黏合劑可係有機材料、無機材料、或其組合。

【0096】 在某些實施例中，黏合劑包括有機聚合材料。在某些實施例中，有機聚合材料包括聚電解質材料。在某些實施例中，聚電解質材料係衍生自天然聚合物或改質的天然聚合物。

【0097】 在某些實施例中，聚電解質材料係選自聚胺、聚醯胺、聚醇、多醣、聚丙烯醯胺、聚丙烯酸酯、腐植酸、蛋白質、聚氯化二烯丙基二甲基銨(polydiallyldimethylammonium chloride)、聚二烯丙基二甲基銨鹽、聚胺-聚氯化二烯丙基二甲基銨摻合物、聚四級胺、無機-聚胺摻合物、及無機聚氯化二烯丙基二甲基銨摻合物、陽離子性澱粉、陽離子性聚甲基丙烯酸甲酯、甲氯化乙烯基咪唑(vinylimidazolium methochloride)與乙基基吡咯啉酮之共聚物、四級化乙基基吡咯啉酮/二甲基胺乙基甲基丙烯酸酯共聚物、聚乙烯亞胺

(polyethyleneimine)、及其組合。在某些實施例中，聚電解質材料包括陽離子性澱粉。

【0098】 在某些實施例中，黏合劑包括金屬氫氧化物、金屬氧化物、或其組合。在某些實施例中，黏合劑包括衍生自鋁、鈣、鎂、或鐵之金屬氧化物或氫氧化物（包括聚硫酸鋁及聚氯化鋁）。在某些實施例中，黏合劑包括選自下列者之材料：聚有機鋇酸鹽、聚有機鋁酸鹽、聚矽氧烷、聚矽烷、聚矽氮烷、聚碳矽烷、聚硼矽烷、二甲基丙烯酸鋇、四甲基丙烯酸鋇、2-乙基己酸鋇、硬脂酸鎂、丁氧化鋁、乙基乙醯乙酸二異丙氧化鋁 (aluminum diisopropoxide ethylacetoacetate)、四甲基二矽氧烷、參三甲基矽基磷酸鹽、參三甲基矽氧基硼、及其組合。

【0099】 在某些實施例中，黏合劑包括矽酸鹽（例如，金屬矽酸鹽）。在某些實施例中，金屬矽酸鹽包括矽酸鈉（例如，偏矽酸鈉）、矽酸鉀、矽酸鈣、矽酸鎂、及其組合。在某些實施例中，矽酸鹽係偏矽酸鈉。

【0100】 在某些實施例中，黏合劑包括熱塑性聚合物。在某些實施例中，熱塑性聚合物係選自聚醯胺（諸如耐淪）、聚烯烴（諸如聚乙烯，例如 LDPE、LLDPE、HDPE、聚乙烯與其他聚烯烴之共聚物、聚丙烯）、聚氯乙烯（經塑化或未經塑化者皆是）、氟碳樹脂（諸如聚四氟乙烯）、聚苯乙烯、纖維素樹脂（諸如纖維素乙酸丁酸酯）、丙烯酸樹脂（諸如聚丙烯酸酯及聚甲基丙烯酸酯）、苯乙烯共聚物（諸如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯或丙烯腈-苯乙烯）、聚碳酸酯、聚乙基乙酸酯、

乙烯-乙酸乙烯酯、聚乙烯基醇、聚甲醛(polyoxymethylene)、聚甲醛(polyformaldehyde)、聚縮醛、聚酯(諸如聚對酞酸乙二酯)、聚醚酮、及酚醛樹脂(諸如可溶酚醛樹脂(resol)及酚醛清漆樹脂(novolac))、及其組合。

【0101】 在某些實施例中，黏合劑包括熱固性聚合物。在某些實施例中，熱固性聚合物係選自聚胺甲酸脂、聚矽氧、氟聚矽氧、酚系樹脂、三聚氰胺樹脂、三聚氰胺甲醛、及脲甲醛。

【0102】 在某些實施例中，黏合劑包括彈性體。在某些實施例中，彈性體係選自天然橡膠、合成橡膠(諸如苯乙烯-丁二烯橡膠)、聚氯平(neoprene)、腈橡膠、丁基橡膠)、聚矽氧、聚胺甲酸酯、烷基化氯磺化聚乙烯、聚烯烴、氯磺化聚乙烯、全氟彈性體、乙烯-丙烯-二烯三聚物、氯化聚乙烯、氟彈性體、及其組合。

【0103】 在某些實施例中，黏合劑包括天然存在聚合物。在某些實施例中，天然存在聚合物係選自纖維素、膠原蛋白、有機酸、及其組合。在某些實施例中，天然存在聚合物係生物可降解聚合物。在某些實施例中，生物可降解聚合物係選自聚乙二醇、聚乳酸、聚乙烯基醇、聚乳酸交酯乙醇酸交酯(poly lactide glycolide)之共聚物、纖維素、藻酸、單離自海藻之角叉菜膠、多醣、果膠、黃原膠(xanthan)、澱粉、及其組合。在某些實施例中，生物可降解聚合物係選自聚乙二醇、聚乳酸、聚乙烯基醇、聚乳酸交酯乙醇酸交酯之共聚物、及其組合。

【0104】 在某些實施例中，黏合劑包括導電聚合物。在某些實施例中，導電聚合物係選自經摻雜之聚苯胺及聚噻吩。

【0105】 在某些實施例中，黏合劑包括膠化材料、吸收性材料、或其組合。

【0106】 在某些實施例中，吸收性黏合劑材料係超吸收性材料。在某些實施例中，超吸收性材料係選自聚丙烯酸、聚丙烯醯胺、聚醇、聚胺、聚氧化乙烯、纖維素、幾丁質、明膠、澱粉、聚乙烯基醇、聚丙烯酸、聚丙烯腈、羧甲基纖維素、藻酸、單離自海藻之角叉菜膠、多醣、果膠、黃原膠、聚氯化二烯丙基二甲基銨、聚乙烯基吡啶、聚乙烯基苄基三甲基銨鹽、聚乙烯基乙酸酯、聚乳酸、及其組合。

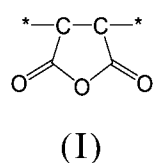
複合顆粒之用途

【0107】 複合顆粒可用來捕捉鹼性、含氮化合物之蒸氣。因此，提供一種捕捉鹼性、含氮化合物之方法。該方法包括提供包括如上所述之含金屬聚合材料的複合顆粒，然後使該含金屬聚合材料曝露於鹼性、含氮化合物之蒸氣。形成金屬錯合物。金屬錯合物包括如上所定義之二價金屬與至少一種鹼性、含氮化合物之反應產物。

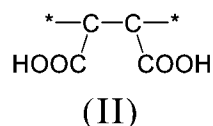
【0108】 會與二價金屬反應而形成金屬錯合物之鹼性含氮化合物可分類成路易斯(Lewis)鹼、布羅(Bronsted-Lowry)鹼、或兩者。合適鹼性含氮化合物常具有低分子量（例如，不大於 150 克/莫耳）。也就是，鹼性、含氮化合物在室溫下或接近室溫下可能具有揮發性，或者

在使用條件下可能具有揮發性。鹼性、含氮化合物之實例包括但不限於氨、胼化合物、胺化合物（例如，烷胺、二烷胺、三烷胺、烷醇胺、仲烷二胺、芳胺）、及含氮雜環（飽和及不飽和）化合物。具體鹼性含氮化合物包括，例如氨、胼、甲胼、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、異丙胺、二異丙胺、三異丙胺、乙醇胺、環己胺、嗎福林、吡啶、苜胺、苯胼、乙二胺、及 1,3-丙二胺。

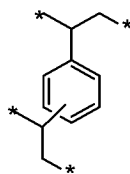
【0109】 在曝露於鹼性、含氮化合物之蒸氣後，複合顆粒內之含金屬聚合材料即會轉化成含金屬錯合物聚合材料。含金屬錯合物聚合材料包括 a) 聚合材料及 b) 結合至（即，吸著於上）聚合材料中之金屬錯合物。聚合材料含有 i) 15 至 65 wt-% 的具有以下式之第一單體單元：式(I)、



式(II)、

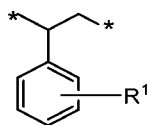


、或其混合物；ii) 30 至 85 wt-% 的具有以下式(III)之第二單體單元；
及



(III)

iii) 0 至 40 wt-% (或 5 至 40 wt-%) 的具有以下式(IV)之第三單體單元



(IV)

其中各 R^1 獨立地係氫或烷基。式(I)至式(IV)中之各星號(*)表示對另一個單體單元或該聚合材料中之末端基團的附接位點。金屬錯合物包括二價金屬與至少一種鹼性、含氮化合物之反應產物。

【0110】 在含金屬錯合物聚合材料之許多實施例中，結合至聚合材料中之二價金屬保持尚未轉化成金屬錯合物。也就是，含金屬錯合物聚合材料包括未與鹼性、含氮化合物錯合之二價金屬及已與至少一種鹼性、含氮化合物錯合之二價金屬之混合物。

【0111】 以聚合材料之總重量計，二價金屬之總量（無論其是否與鹼性、含氮化合物錯合）係至少 10 wt-%。以聚合材料之總重量計，二價金屬之總量可係至少 20 wt-%、至少 25 wt-%、至少 30 wt-%、至少 40 wt-%、或至少 50 wt-%。量可係至多 100 wt-%或更多。舉例而言，以聚合材料之總重量計，量可係至多 90 wt-%、至多 80 wt-%、至多 75 wt-%、至多 70 wt-%、至多 60 wt-%、或至多 50 wt-%。

%。舉例而言，量常在 10 至 100 wt-%、10 至 80 wt-%、10 至 60 wt-%、10 至 50 wt-%、10 至 40 wt-%、10 至 30 wt-%、15 至 60 wt-%、15 至 50 wt-%、15 至 40 wt-%、15 至 30 wt-%、20 至 60 wt-%、20 至 50 wt-%、20 至 40 wt-%、或 20 至 30 wt-% 之範圍內。

【0112】 換言之二價金屬之總量（無論其是否與鹼性、含氮化合物錯合）係每克聚合材料至少 1.5 mmol。二價金屬之總量可係每克聚合材料至少 3.0 mmol、至少 3.75 mmol、至少 4.5 mmol、至少 6 mmol、或至少 7.5 mmol。二價金屬之總量可係每克至多 15 mmol 或更多。舉例而言，量可係每克聚合材料至多 13.5 mmol、至多 12 mmol、至多 11.25 mmol、至多 10.5 mmol、至多 9 mmol、或至多 7.5 mmol。舉例而言，二價金屬之總量可在每克聚合材料 1.5 至 15 mmol、1.5 至 12 mmol、1.5 至 9 mmol、1.5 至 7.5 mmol、1.5 至 6 mmol、1.5 至 4.5 mmol、2.25 至 9 mmol、2.25 至 7.5 mmol、2.25 至 6 mmol、2.25 至 5 mmol、2.25 至 4.5 mmol、3.0 至 9 mmol、3.0 至 7.5 mmol、3.0 至 6 mmol、或 3.0 至 4.5 mmol 之範圍內。

【0113】 含金屬聚合材料對鹼性、含氮化合物之最大吸著（例如，錯合）量與結合至聚合材料中之二價金屬量有關。對鹼性、含氮化合物的最大吸著量常係每克複合顆粒至少 0.35 毫當量（即，每克複合顆粒 0.35 毫當量的經吸著之鹼性、含氮化合物）並且可係每克至多 10 毫當量或甚至更高。在許多實施例中，最大吸著量係每克至少 1 毫當量、每克至少 2 毫當量、或每克至少 3 毫當量。吸著量可係例如每

克至多 9 毫當量、每克至多 8 毫當量、每克至多 7 毫當量、每克至多 6 毫當量、或每克至多 5 毫當量。

【0114】 雖然含金屬聚合材料中之二價金屬量對於最大化鹼性、含氮化合物之吸著容量係重要因素，但二價金屬量有其上限，超過此上限後容量即不會繼續增加。也就是，一旦超過某個點，再將更多二價金屬結合至含金屬聚合材料不會導致對鹼性、含氮化合物的容量增加。如果所結合之二價金屬量太大，聚合材料之表面可能會變成飽和，並且/或者可能發生二價金屬之叢聚及/或成層。叢聚及/或成層可能導致可用於與鹼性、含氮化合物配位（即，與之錯合）之二價金屬量降低。因此，結合至聚合材料中之二價金屬量可經最佳化，以獲得對鹼性、含氮化合物之最大吸著容量。

【0115】 聚合材料之孔隙度亦會影響含金屬材料對鹼性、含氮化合物之吸著容量。一般而言，含金屬材料之聚合材料若具有較高孔隙度，則對於官能基位點會有較高可進入性(accessibility)。較高孔隙度聚合材料（可能由於微孔洞及/或中孔洞存在於聚合材料中）一般會導致較高之二價金屬結合量。較高之二價金屬結合量（至少高達叢集及/或成層發生之點）會導致有更多可用於吸附鹼性、含氮化合物之配位位點。聚合材料之孔隙度及 BET 比表面積可藉由用來製備聚合材料之交聯量（即，二乙烯基苯量）、以及聚合材料形成期間所存在之有機溶劑種類及量來改變。

【0116】 在一些實施例中，含金屬聚合材料中僅有一部分的二價金屬會與鹼性、含氮化合物錯合。也就是，並未吸著到最大量的鹼

性、含氮化合物。在此情況中，聚合材料同時含有金屬錯合物及未與鹼性、含氮化合物錯合之二價金屬。

【0117】 可使用任何在含金屬聚合材料上捕捉鹼性、含氮化合物之方法。該方法可例如用來判定是否已對於氨或另一種鹼性、含氮化合物有任何曝露。捕捉可例如發生在用來偵測鹼性、含氮化合物存在之感測器組件內。更具體而言，含金屬聚合材料可係感測器組件之一部分。感測器可位在意欲偵測鹼性、含氮化合物之處。

【0118】 在一些實施例中，尤其是如果複合顆粒之含金屬聚合材料中的二價金屬係選自鋅、鎳、或銅，則一經曝露於鹼性、含氮化合物即會發生變色。舉例而言，一經曝露於鹼性、含氮化合物，含鋅聚合材料會從粉紅色變成黃褐色，含銅聚合材料會從深灰綠色變成青綠色，而含鎳聚合材料會從黃褐色變成橄欖綠色。此變色可用來指示對鹼性、含氮化合物之曝露。在曝露於鹼性、含氮化合物之後的顏色強度可能與曝露量有關。

【0119】 除了偵測對鹼性、含氮化合物之曝露外，可使用其他分析技術。舉例而言，含金屬聚合材料可用於分析氮含量。作為另一個實例，鹼性含氮材料之存在可藉由熱重分析來偵測（例如，隨著溫度增加可偵測到鹼性含氮化合物之重量損失）。

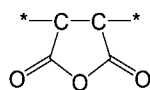
【0120】 除了可用於捕捉鹼性、含氮化合物外，含鋅聚合材料可用於偵測水蒸汽存在（或者是否曝露於水蒸汽）。該方法包括提供如上所述之含鋅聚合材料且其中二價金屬係 Zn(II) ，然後使含鋅聚合材料曝露於水蒸汽（諸如空氣中之水或氣體組成物中之水）。在曝露於水蒸

汽之後，含鋅聚合材料之顏色會從粉紅色變成黃褐色。含鋅聚合材料可作為乾燥劑中之指示劑或者用於濕度指示卡中，以取代具有致癌性之常用氯化鈷。水蒸汽最大吸著量與含鋅聚合材料對揮發性鹼性、含氮化合物的最大可吸著量相當。

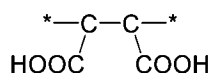
例示性實施例

【0121】 針對包括含金屬聚合材料及黏合劑之複合顆粒、捕捉鹼性、含氮化合物之方法、包括含金屬錯合物聚合材料及黏合劑之複合顆粒、及偵測水蒸汽存在之方法，提供各式不同實施例。

【0122】 實施例 1 係關於包含黏合劑及含金屬聚合材料之複合顆粒。該含金屬聚合材料包含聚合物及結合至該聚合材料中之二價金屬，其中該二價金屬之存在量係每克的該聚合材料等於或至少 1.5 mmol（或者以聚合材料之總重量計，等於或至少 10 wt-%）。該聚合物包含：i) 15 至 65 wt-%的具有以下式(I)、式(II)、或其混合物之第一單體單元：

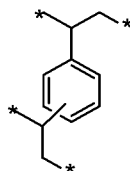


(I)、



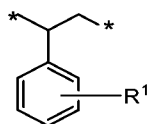
(II)；

ii) 30 至 85 wt-%的具有以下式(III)之第二單體單元：



(III) ;

及 iii) 0 至 40 wt-% (或 5 至 40 wt-%) 的具有以下式(IV)之第三單體單元：



(IV) ;

其中各 R^1 獨立地係氫或烷基；且式(I)至式(IV)中之各星號(*)表示對另一個單體單元或該聚合材料中之末端基團的附接位點。

【0123】 實施例 2 係實施例 1 之複合顆粒，其中該二價金屬結合至該聚合材料中之量係在每克的該聚合材料 1.5 至 15 mmol 之範圍內（或者以該聚合材料之總重量計，在 10 至 100 wt-%之範圍內）。

【0124】 實施例 3 係實施例 1 或 2 之複合顆粒，其中該二價金屬係來自 IUPAC 元素週期表之第 2 族或第 6 族至第 12 族金屬。

【0125】 實施例 4 係實施例 3 之複合顆粒，其中該二價金屬係來自 IUPAC 元素週期表之第 6 族至第 12 族金屬。

【0126】 實施例 5 係實施例 4 之複合顆粒，其中該二價金屬係銅、鈷、鋅、或鎳。

【0127】 實施例 6 係實施例 5 之複合顆粒，其中該二價金屬係鋅或銅。

【0128】 實施例 7 係實施例 6 之複合顆粒，其中該二價金屬係鋅。

【0129】 實施例 8 係實施例 1 至 7 中任一者之複合顆粒，其中該聚合材料包含：i) 25 至 60 wt-%的具有式(I)、式(II)、或其混合物之單體單元；ii) 30 至 75 wt-%的具有式(III)之單體單元；及 iii) 1 至 30 wt-%（或 10 至 30 wt-%）的具有式(IV)之單體單元。

【0130】 實施例 9 係實施例 1 至 8 中任一者之複合顆粒，其中該聚合材料包含：i) 30 至 60 wt-%的具有式(I)、式(II)、或其混合物之單體單元；ii) 30 至 65 wt-%的具有式(III)之單體單元；及 iii) 5 至 20 wt-%（或 10 至 20 wt-%）的具有式(IV)之單體單元。

【0131】 實施例 10 係實施例 1 至 9 中任一者之複合顆粒，其中該聚合材料包含：i) 40 至 60 wt-%的具有式(I)、式(II)、或其混合物之單體單元；ii) 30 至 55 wt-%的具有式(III)之單體單元；及 iii) 5 至 20 wt-%（或 10 至 20 wt-%）的具有式(IV)之單體單元。

【0132】 實施例 11 係實施例 1 至 10 中任一者之複合顆粒，其中該含金屬聚合材料具有等於至少 15 m²/g 或至少 25 m²/g 之 BET 比表面積。

【0133】 實施例 12 係實施例 1 至 11 中任一者之複合顆粒，其中該黏合劑包含有機材料、無機材料、或其組合。

【0134】 實施例 13 係實施例 12 之複合顆粒，其中該黏合劑包含有機聚合材料。

【0135】 實施例 14 係實施例 13 之複合顆粒，其中該有機聚合材料包含聚電解質材料。

【0136】 實施例 15 係實施例 14 之複合顆粒，其中該聚電解質材料係衍生自天然聚合物或改質的天然聚合物。

【0137】 實施例 16 係實施例 15 之複合顆粒，其中該聚電解質材料係選自聚胺、聚醯胺、聚醇、多醣、聚丙烯醯胺、聚丙烯酸酯、腐植酸、蛋白質、聚氯化二烯丙基二甲基銨、聚二烯丙基二甲基銨鹽、聚胺-聚氯化二烯丙基二甲基銨摻合物、聚四級胺、無機-聚胺摻合物、及無機聚氯化二烯丙基二甲基銨摻合物、陽離子性澱粉、陽離子性聚甲基丙烯酸酯、甲氯化乙烯基咪唑與乙烯基吡咯啉酮之共聚物、四級化乙烯基吡咯啉酮/二甲基胺乙基甲基丙烯酸酯共聚物、聚乙烯亞胺、及其組合。

【0138】 實施例 17 係實施例 16 之複合顆粒，其中該聚電解質材料包含陽離子性澱粉。

【0139】 實施例 18 係實施例 12 之複合顆粒，其中該黏合劑包含選自下列者之材料：聚有機鋇酸鹽、聚有機鋁酸鹽、聚矽氧烷、聚矽烷、聚矽氮烷、聚碳矽烷、聚硼矽烷、二甲基丙烯酸鋇、四甲基丙烯酸鋇、2-乙基己酸鋇、硬脂酸鎂、丁氧化鋁、乙基乙醯乙酸二異丙氧化鋁、四甲基二矽氧烷、參三甲基矽基磷酸鹽、參三甲基矽氧基硼、及其組合。

【0140】 實施例 19 係實施例 12 之複合顆粒，其中該黏合劑包含金屬氫氧化物、金屬氧化物、或其組合。

【0141】 實施例 20 係實施例 19 之複合顆粒，其中該黏合劑包含衍生自鋁、鈣、鎂、或鐵之金屬氧化物或氫氧化物（包括聚硫酸鋁及聚氯化鋁）。

【0142】 實施例 21 係實施例 13 之複合顆粒，其中該黏合劑包含熱塑性聚合物。

【0143】 實施例 22 係實施例 21 之複合顆粒，其中該熱塑性聚合物係選自聚醯胺（諸如耐淪）、聚烯烴（諸如聚乙烯，例如 LDPE、LLDPE、HDPE、聚乙烯與其他聚烯烴之共聚物、聚丙烯）、聚氯乙烯（經塑化或未經塑化者皆是）、氟碳樹脂（諸如聚四氟乙烯）、聚苯乙烯、纖維素樹脂（諸如纖維素乙酸丁酸酯）、丙烯酸樹脂（諸如聚丙烯酸酯及聚甲基丙烯酸酯）、苯乙烯共聚物（諸如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯或丙烯腈-苯乙烯）、聚碳酸酯、聚乙烯基乙酸酯、乙烯-乙酸乙烯酯、聚乙烯基醇、聚甲醛 (polyoxymethylene)、聚甲醛 (polyformaldehyde)、聚縮醛、聚酯（諸如聚對酞酸乙二酯）、聚醚酮、及酚醛樹脂（諸如可溶酚醛樹脂及酚醛清漆樹脂）、及其組合。

【0144】 實施例 23 係實施例 13 之複合顆粒，其中該黏合劑包含熱固物聚合物。

【0145】 實施例 24 係實施例 23 之複合顆粒，其中該熱固性聚合物係選自聚胺甲酸脂、聚矽氧、氟聚矽氧、酚系樹脂、三聚氰胺樹脂、三聚氰胺甲醛、及脲甲醛。

【0146】 實施例 25 係實施例 13 之複合顆粒，其中該黏合劑包含彈性體。

【0147】 實施例 26 係實施例 25 之複合顆粒，其中該彈性體係選自天然橡膠、合成橡膠（諸如苯乙烯-丁二烯橡膠）、聚氯平(neoprene)、腈橡膠、丁基橡膠)、聚矽氧、聚胺甲酸酯、烷基化氯磺化聚乙烯、聚烯烴、氯磺化聚乙烯、全氟彈性體、乙烯-丙烯-二烯三聚物、氯化聚乙烯、氟彈性體、及其組合。

【0148】 實施例 27 係實施例 13 之複合顆粒，其中該黏合劑包含天然存在聚合物。

【0149】 實施例 28 係實施例 27 之複合顆粒，其中該天然存在聚合物係選自纖維素、膠原蛋白、有機酸、及其組合。

【0150】 實施例 29 係實施例 27 之複合顆粒，其中該天然存在聚合物係生物可降解聚合物。

【0151】 實施例 30 係實施例 29 之複合顆粒，其中該生物可降解聚合物係選自聚乙二醇、聚乳酸、聚乙烷基醇、聚乳酸交酯乙醇酸交酯之共聚物、纖維素、藻酸、單離自海藻之角叉菜膠、多醣、果膠、黃原膠、澱粉、及其組合。

【0152】 實施例 31 係實施例 13 之複合顆粒，其中該黏合劑包含導電聚合物。

【0153】 實施例 32 係實施例 13 之複合顆粒，其中該黏合劑包含膠化材料、吸收性材料、或其組合。

【0154】 實施例 33 係實施例 32 之複合顆粒，其中該吸收性黏合劑材料係超吸收性材料。

【0155】 實施例 34 係實施例 33 之複合顆粒，其中該超吸收性材料係選自聚丙烯酸、聚丙烯醯胺、聚醇、聚胺、聚氧化乙烯、纖維素、幾丁質、明膠、澱粉、聚乙烯基醇、聚丙烯酸、聚丙烯腈、羧甲基纖維素、藻酸、單離自海藻之角叉菜膠、多醣、果膠、黃原膠、聚氯化二烯丙基二甲基銨、聚乙烯基吡啶、聚乙烯基苄基三甲基銨鹽、聚乙烯基乙酸酯、聚乳酸、及其組合。

【0156】 實施例 35 係實施例 12 之複合顆粒，其中該黏合劑包含矽酸鹽（例如，金屬矽酸鹽）。在某些實施例中，該金屬矽酸鹽包括矽酸鈉（例如，偏矽酸鈉）、矽酸鉀、矽酸鈣、矽酸鎂、及其組合。在某些實施例中，該金屬矽酸鹽包括偏矽酸鈉。

【0157】 實施例 36 係實施例 1 至 35 中任一者之複合顆粒，其中以該等複合顆粒之總重量計，該黏合劑之存在量係至少 1 wt-%。

【0158】 實施例 37 係實施例 1 至 36 中任一者之複合顆粒，其中以該等複合顆粒之總重量計，該黏合劑之存在量係至多 30 wt-%、至多 25 wt-%、或至多 20 wt-%。

【0159】 實施例 38 係實施例 1 至 37 中任一者之複合顆粒，其中以該等複合顆粒之總重量計，該含金屬聚合材料之存在量係至少 70 wt-%、至少 75 wt-%、或至少 80 wt-%。

【0160】 實施例 39 係實施例 1 至 38 中任一者之複合顆粒，其中以該等複合顆粒之總重量計，該含金屬聚合材料之存在量係至多 99 wt-%。

【0161】 實施例 40 係實施例 1 至 39 中任一者之複合顆粒，其中該含金屬聚合材料進一步包含酸鹼比色指示劑。

【0162】 實施例 41 係實施例 1 至 40 中任一者之複合顆粒，其中該等複合顆粒所吸收之鹼性、含氮化合物量係每克的複合顆粒至少 0.35 毫當量（或者量係在每克的複合顆粒 0.35 至 10 毫當量之範圍內）。

【0163】 實施例 42 係一種捕捉鹼性、含氮化合物之方法，該方法包含：提供實施例 1 至 41 中任一者之複合顆粒；及使該等複合顆粒曝露於該鹼性、含氮化合物之蒸氣；其中該鹼性、含氮化合物會與該等複合顆粒內之該含金屬聚合材料的該二價金屬反應以形成金屬錯合物。

【0164】 實施例 43 係實施例 42 之方法，其中一經使該等複合顆粒曝露於該鹼性、含氮化合物，該等複合顆粒即會變色。

【0165】 實施例 44 係實施例 42 或 43 之方法，其中該鹼性、含氮化合物具有不大於 150 克/莫耳之分子量。

【0166】 實施例 45 係實施例 42 至 44 中任一者之方法，其中該鹼性、含氮化合物係氨、胼化合物、胺化合物、或含氮雜環化合物。

【0167】 實施例 46 係實施例 45 之方法，其中該鹼性、含氮化合物係選自氨、胼、甲胼、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三

甲胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、異丙胺、二異丙胺、三異丙胺、乙醇胺、環己胺、嗎福林、吡啶、苜胺、苯肼、乙二胺、1,3-丙二胺、及其混合物。

【0168】 實施例 47 係實施例 42 至 46 中任一者之方法，其中對該鹼性、含氮化合物之吸著量係等於每克的複合顆粒至少 0.35 毫當量。

【0169】 實施例 48 係實施例 42 至 47 中任一者之方法，其中對該鹼性、含氮化合物之吸著量係在每克的複合顆粒 0.35 至 10 毫當量之範圍內。

【0170】 實施例 49 係關於根據實施例 42 至 48 中任一者之方法所製備之含金屬錯合物複合顆粒，其中該複等合顆粒包含黏合劑及含金屬錯合物聚合材料，其中該金屬錯合物包含二價金屬與至少一種鹼性、含氮化合物之反應產物。

【0171】 實施例 50 係實施例 49 之含金屬錯合物複合顆粒，其中該含金屬錯合物聚合材料進一步包含非呈金屬錯合物形式之二價金屬。

【0172】 實施例 51 係一種偵測水蒸汽存在之方法，該方法包含：提供實施例 1 至 41 中之任一者之複合顆粒，其中該二價金屬係鋅（即，該含金屬聚合材料係含鋅聚合材料）；及使該等複合顆粒曝露於水蒸汽；其中在使該含鋅聚合材料曝露於水蒸氣後，該等複合顆粒內之該含鋅聚合材料即會改變。

【0173】 實施例 52 係實施例 51 之方法，其中以聚合材料之重量計，該含鋅聚合材料包含 10 至 100 wt-%鋅（或者在每克的聚合材料 1.5 至 15 mmol 鋅之範圍內）。

實例

【0174】 這些實例僅用於闡釋之目的，並非意圖過度限制隨附申請專利範圍的範疇。雖然本揭露之廣泛範疇內提出之數值範圍及參數係近似值，但盡可能準確地報告在特定實例中提出之數值。然而，任何數值本質上都含有在其各自測試測量中所見的標準偏差必然導致之某些誤差。起碼，至少應鑑於所記述之有效位數的個數，並且藉由套用普通捨入技術，詮釋各數值參數，但意圖不在於限制申請專利範圍範疇均等論之應用。

【0175】 除非另有註明，否則實例及說明書其他部分中的所有份數、百分比、比率等皆以重量計，且實例中所用的所有試劑係自諸如 Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, Missouri 之一般化學供應商獲得或購得，或者可藉由習知方法合成。

【0176】 以下實例中使用這些縮寫：ppm =百萬分點；cm =公分；mL =毫升；L =公升；g =公克；mg =毫克；min =分鐘；h =小時；℃ =攝氏度；p/p° =相對壓力；psi =每平方英吋；mol =莫耳；mmol =毫莫耳；M =莫耳濃度；且 wt-% =重量百分比；每平方英吋磅 = psi。

使用的材料：

【0177】 材料以及其來源係列示於表 1 中。除非另有指示，所有材料皆購自商業來源並以收到時之原樣使用。

表 1.材料列表

化學物名稱	化學物供應商
二乙烯基苯(DVB)（80%工業級），其含有 80 wt-%之 DVB 與 20 wt-%之 苯乙烯型單體。用來製備聚合材料之 DVB 之莫耳數計算已將純度納入考量。	Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI
馬來酸酐(MA)	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(VAZO 52)；	E.I. du Pont Nemours, Wilmington, DE
乙酸乙酯(EtOAc)	EMD Millipore Corporation, Billerica, MA
氫氧化鈉(NaOH)	EMD Millipore Corporation, Billerica, MA
1M 氯化氫(HCl)	Avantor Performance Materials, Central Valley, PA
氯化鋅(II) (ZnCl ₂)，無水，98+%	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
METHOCEL E50 PVC，經丙基甲基纖維素(CMC)	Dow Chemical Company, Midland, MI
硬脂酸鎂(MgSt)	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
偏矽酸鈉(Na ₂ O ₃ Si)，無水 -18 篩目顆粒狀	Alfa Aesar, Ward Hill, MA

氣體吸著分析

【0178】 孔隙度及氣體吸著實驗係使用加速表面積及孔隙度測定法(ASAP, Accelerated Surface Area and Porosimetry) 2020 系統來執行，該系統來自 Micromeritics Instrument Corporation (Norcross, GA)。被吸附物係具有超高純度。下文係用於例示的材料中之孔隙度之表徵的一般方法。在 Micromeritics 半吋(1.3 cm)直徑之樣本管中，

使至 50 至 250 mg 材料於超高真空（3 至 7 微米 Hg）下，於 ASAP 2020 之分析埠上加熱除氣，以移除殘餘溶劑及其他被吸附物。用於未水解共聚物之除氣程序係在 150°C 下 2 h。用於水解共聚物之除氣程序係在 80°C 下 2 h。用於含金屬共聚物之除氣程序係在 150°C 下 3 h。

【0179】 未水解及水解共聚物在 77 K 下之氬氣吸附等溫線係在小於 0.1 之 p/p° 下且在 0.1 至 0.98 之範圍內的 p/p° 之線性間隔壓力點的壓力表下，使用低壓給料(5 cm³/g)來獲得。含金屬共聚物在 77 K 之氬氣吸附等溫線係在小於 0.1 之 p/p° 下且在 0.1 至 0.98 之範圍內的 p/p° 之線性間隔壓力點的壓力表下，使用低壓給料(2 cm³/g)來獲得。製作所有等溫圖之方法係採用下列平衡間隔：在低於 10⁻⁵ 之 p/p° 下係 90 秒，在 10⁻⁵ 至 0.1 之範圍內之 p/p° 下係 40 秒，而在高於 0.1 之 p/p° 下係 20 秒。在氬氣吸附分析之後，於環境溫度與 77 K 兩種溫度下，使用氮氣進行自由空間判定。藉由多點布-埃-特(Brunauer-Emmett-Teller) (BET)分析法，由氬氣吸附數據計算 BET 比表面積(SA_{BET})。採用密度泛函理論(Density Functional Theory)(DFT)分析法，使用 77 K 下之氬氣，於碳裂縫孔上，使用非線性密度泛函理論(non-linear density functional theory) (NLDFT)模型，由氬氣吸附數據計算表觀微孔洞分布。總孔洞體積係由在等於約 0.98 之 p/p° 下之氬氣吸附總量計算。BET、DFT、及總孔洞體積分析係利用 Micromeritics MicroActive Version 1.01 軟體執行。

氮容量測試

【0180】 使用簡易之流經式訂製輸送系統來輸送已知濃度的氮至樣本以進行測量。在整個輸送系統中皆使用不鏽鋼配管。從氮加壓氣體鋼瓶中之無水 1% (10,000 百萬分點(ppm)) 認證氮(Oxygen Service Company, St. Paul, MN)將氮輸送至系統。藉由使用一系列數位質流控制器 (可以名稱 DFC26 得自 Aalborg, Orangeburg, NY)將氮/氮流進一步用額外的氮稀釋，以在 50 mL/min 之流量下將 1000 ppm 氮流輸送至測試管。數位質流控制器係藉由將 Gilibrator-2 主氣流校準器 (Gilibrator-2 Primary Airflow Calibrator)(Sensidyne, St. Petersburg, FL, USA)置於各控制器之輸出處來校準。此 Gilibrator 流量計係用以測量自各流量控制器之一流量範圍，該流量範圍從而用以產生校準曲線。使用這些校準曲線，將質流控制器設定為在所欲氣體流率下輸送所欲氮濃度。

【0181】 測試材料之氮移除容量係藉由以下方式來判定：將測試材料之過篩粒子添加至配衡試管，直到管中床深度在振實之後達 0.5 cm。測試管之內徑係 0.7 cm。之後藉由秤重試管中之測試材料來判定測試材料之質量。接著將此試管與系統連接，從而允許 1000 ppm 之氮氣流流經測試材料。將配管連接至此試管之下游側，並且配管通往氣相層析儀器(SRI 8610C, SRI Instruments, Torrance, CA)。在氮氣流開始通過測試材料的時候，即視為測試開始，並起動計時器。接著讓 SRI 氣相層析儀定期對氣流採樣並使氣流之樣本通過 6 英尺× 1/8 英吋 × 0.085 英吋 (1.83 m × 0.32 cm × 0.22 cm) AT 鋼質 ALLTECH CHROMOSORB 103 80/100 管柱(Alltech Associates, Grace Davidson

Discovery Sciences, Bannockburn, IL)。氣相層析儀係配備有 10.6 eV 燈光離子化(PID)偵測器以偵測流出物中之氨。當氣相層析儀對氣流採樣 20 秒時，即出現良好之氨蒸氣偵測，讓氣流樣本通過管柱 280 秒，然後將氣流樣本沖出持續 60 秒，之後再抽入下一個要分析之氣流樣本。

【0182】 在測試之前，使用氮加壓氣體鋼瓶中之認證 57 ppm 氮 (Oxygen Services Company, St. Paul, MN)來校準氣相層析儀軟體。使用此流出物所產生之信號來將軟體設定為 50 ppm 氮。氮蒸氣測試終點的定義為對應於通過測試材料床之氮流出物在 PID 偵測器上所產生之信號超過對應於 50 ppm 之信號時之點。各測試材料之性能係記述為在進行上述測試時，直至觀察到超越 50 ppm 為止之分鐘數。此外，採用直到超越 50 ppm 之超越圖形之曲線下面積，配合用於此固定體積測試中之測試材料之已知質量，採用最小平方和方程式，計算各測試材料之容量，並以 mmol/g 表示。

製備實例 1

【0183】 在 2 L Parr 不鏽鋼壓力容器中，將 177.11 g (1.09 mol) DVB (80 wt-%純度，工業級)、240.05 g (2.45 mol)的 MA、及 4.17 g (16.8 mmol)的 VAZO 52 溶於 625.92 g 的 EtOAc 中。可聚合組成物具有 40.0 wt-%固體 (在 EtOAc 中)，且含有單體混合物 (34.0 wt-% DVB、57.5 wt-% MA、及 8.5 wt-% 苯乙烯型單體) 及 1 wt-% VAZO 52 (以單體之總重量計)。將可聚合組成物用氮氣鼓泡 15 min。接著

將壓力容器密封並置於 60°C 之水浴中。使可聚合組成物在此升溫下加熱 18 h。將所形成之白色沉澱物藉由真空過濾單離出來並用 EtOAc 洗滌。將固體置於 4 L 錐形燒瓶中，然後添加 2.0 L 的 EtOAc 至燒瓶中。讓該固體於室溫下於 EtOAc 中靜置一小時。該固體係再次藉由真空過濾而經分離並以 EtOAc 而經洗滌。將固體再次置於 4 L 錐形燒瓶中，然後將 2.0 L 的 EtOAc 添加至燒瓶中。讓固體於 EtOAc 中靜置過夜。該固體係再次藉由真空過濾而經分離並以 EtOAc 而經洗滌。接著將固體在批式烘箱中在 100°C 下乾燥 18 h。如藉由氫氣吸附所判定，此未水解聚合材料具有 320.8 m²/g 之 S_A_{BET} 及 0.250 cm³/g (p/p° 等於 0.977) 之總孔體積。

製備實例 2

【0184】 將製備實例 1 中所述之未水解聚合材料用水解劑（氫氧化鈉(NaOH)）處理。更具體而言，將 40.8 g (1.02 mol) 的 NaOH 溶於 1 L 廣口瓶內之 340 mL 的去離子水中。向此溶液添加 35.0 g 的以上未水解聚合材料，該未水解聚合材料已使用旋轉式磨機（具備來自 IKA (Wilmington, NC) 之 1.0 mm 篩網）磨碎，並且藉由單離過篩至 120 × 170 篩目之粒子大小範圍，過篩係採用 USA 標準測試第 120 號及第 170 號線網篩（ASTM E-11 標準；Hogentogler and Co., Inc. Columbia, MD）及 Meinzer II Sieve Shaker (CSC Scientific Company, Inc., Fairfax, Va) 操作 15 分鐘來進行，之後再收集所分離的材料。

【0185】 接著將廣口瓶加蓋然後置於滾瓶機上。讓此懸浮液在室溫下滾動 18 h。將固體藉由真空過濾單離出來然後用去離子水洗滌。將固體裝回 1 L 廣口瓶，然後將 1 M 氯化氫(HCl)水溶液添加至廣口瓶，使得所測得之 pH 在 1 附近。將廣口瓶加蓋，然後置於滾瓶機上並在室溫下滾動整夜。再次藉由真空過濾單體出固體，然後使用去離子水洗滌。然後使固體於 95℃ 下及高度真空下乾燥 8 h。

【0186】 接著將水解聚合材料用氯化鋅(II) (ZnCl_2)來處理。更具體而言，將 224 g (1.64 mol)的 ZnCl_2 溶於 1 L 廣口瓶內之 274 mL 的去離子水中。向此溶液添加 35 g 的水解聚合材料。將廣口瓶加蓋然後置於滾瓶機上。使懸浮液在室溫下連續滾動 18 h。將固體藉由真空過濾單離出來，並且未使用額外去離子水來轉移或洗滌含鋅聚合材料。然後使固體於 95℃ 下及高度真空下乾燥 18 h。此乾燥含鋅聚合材料具有粉紫色。如藉由氫氣吸附所決定，此含鋅聚合材料具有 25.9 m^2/g 之 SA_{BET} 及 0.060 cm^3/g (p/p° 等於 0.95) 之總孔體積。

實例 1 至實例 6

【0187】 實例 1 至實例 6 之樣本係藉由在 20 mL 小瓶內組合 2.00 g 的含鋅聚合材料（製備實例 2 中所製備者）與表 2 中所列示之下列類型與數量的黏合劑來製備。

表 2.用於實例 1 至實例 6 之黏合劑類型及黏合劑量之列表

實例#	黏合劑類型	黏合劑量(wt-%)	黏合劑量(g)
-----	-------	------------	---------

1	METHOCEL E50 PVC (CMC)	5	0.10
2	METHOCEL E50 PVC (CMC)	10	0.20
3	硬脂酸鎂(MgSt)	5	0.10
4	硬脂酸鎂(MgSt)	10	0.20
5	偏矽酸鈉(Na ₂ O ₃ Si)	5	0.10
6	偏矽酸鈉(Na ₂ O ₃ Si)	10	0.20

【0188】 接著將各樣本個別添加至來自 Carver, Inc. (Wabash, IN) 之 25 mm 內徑粒料模頭。然後將粒料模頭置於台面加熱式壓機的 2 個壓板之間，該壓機具有 230 伏特溫度控制器，型號 4389，來自 Carver, Inc. (Wabash, IN)。接著使用台面壓機，在 38,000 psi 之壓力及 100°C 之溫度下將樣本壓緊 5 min，一次一個。

【0189】 然後使用台面壓機將樣本自粒料模頭中彈出。一旦彈出，使用旋轉式磨機將現在已經壓緊的材料錠打破並磨碎，該磨機具有來自 IKA (Wilmington, NC) 之 2.0 mm 篩網。接著將打碎之材料過篩以單離出所有大小在 40 篩目以下之材料，過篩係採用 USA 標準測試第 40 號線網篩（ASTM E-11 標準；Hogentogler and Co., Inc. Columbia, MD) 及 Meinzer II Sieve Shaker (CSC Scientific Company, Inc., Fairfax, VA) 操作 15 min 來進行，之後再收集所分離之材料。將大小在 40 篩目以下之材料收集在新的乾淨 20 mL 小瓶中。表 3 列示實例 1 至實例 6 在過篩後回收多少材料及產率。可將剩餘微細材料（大於 40 篩目材料）再次壓成粒料、磨碎然後過篩至最終產率接近 100% 之複合顆粒。

表 3.實例 1 至實例 6 所回收之 40 篩目以下材料及產率之列表

實例#	<40 篩目回收量(g)	<40 篩目產率(%)
1	1.02	60.0
2	1.27	62.2
3	0.77	41.2
4	0.63	30.7
5	0.85	43.8
6	0.86	40.6

【0190】 使用複合顆粒（小於 40 篩目材料）來執行如上所述之氨蒸氣測試，以判定實例 1 至實例 6 之複合顆粒的氨蒸氣容量。針對實例 1 至實例 6，各測試所持續之分鐘數及計算得到之 mmol/g 容量可在表 4 中找到。

表 4.表列之氨流量測試結果

樣本	黏合劑	黏合劑裝載量(wt-%)	直到超越 50 ppm 時之分鐘數	容量 (mmol/g)
實例 1	METHOCEL E50 PVC (CMC)	5	164	1.98
實例 2	METHOCEL E50 PVC (CMC)	10	92	1.13
實例 3	硬脂酸鎂(MgSt)	5	205	2.63
實例 4	硬脂酸鎂(MgSt)	10	185	2.41
實例 5	偏矽酸鈉 (Na ₂ O ₃ Si)	5	175	2.04
實例 6	偏矽酸鈉 (Na ₂ O ₃ Si)	10	158	1.79

【0191】 本文中所引用之專利、專利文件及公開文獻的完整揭露係以引用方式全文併入本文中，猶如各上述文獻係個別併入。倘若本說明書之內容與以引用方式併入本說明書中之任何文件之揭露間有任何衝突或差異，應以本說明書的內容為主。本揭露中的各種修改與變

更對於所屬技術領域中具有通常知識者將為顯而易見且不悖離本揭露之範圍與精神。應理解，本揭露不意欲受到本文所提出之說明性實施例及實例過度地限制，且此等實例及實施例僅係以舉例方式呈現，其中本揭露之範疇僅意欲由本文提出如下之申請專利範圍所限制。

【符號說明】

無

申請專利範圍

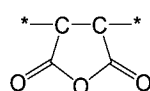
1. 一種複合顆粒，其包含：

黏合劑，其包含有機材料、無機材料、或其組合；及

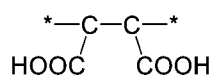
含金屬聚合材料，其包含：

a) 聚合物，其包含：

i) 15至65 wt-%的具有以下式(I)、式(II)、或其混合物之第一單體單元：

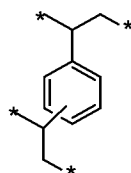


(I)、



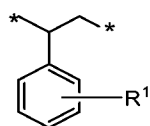
(II)；

ii) 30至85 wt-%的具有以下式(III)之第二單體單元：



(III)；及

iii) 0至40 wt-%的具有以下式(IV)之第三單體單元：



(IV)；

其中各 R^1 獨立地係氫或烷基；且式(I)至式(IV)中之各星號(*)表示對另一個單體單元或該聚合材料中之末端基團的附接位點；及

b) 結合至該聚合材料中之二價金屬，其中該二價金屬係銅、鋅或鎳，且其存在量係每克的該聚合材料等於或至少1.5 mmol。

2. 如請求項1之複合顆粒，其中該二價金屬結合至該聚合材料中之量係在1.5至15 mmol/g的該聚合材料之範圍內。
3. 如請求項1之複合顆粒，其中該黏合劑包含金屬氫氧化物、金屬氧化物、或其組合。
4. 如請求項1之複合顆粒，其中該黏合劑包含矽酸鹽。
5. 如請求項4之複合顆粒，其中該矽酸鹽係選自矽酸鈉、矽酸鉀、矽酸鈣、矽酸鎂、及其組合。
6. 如請求項1之複合顆粒，其中該黏合劑包含選自下列者之材料：聚有機鋇酸鹽、聚有機鋁酸鹽、聚矽氧烷、聚矽烷、聚矽氮烷、聚碳矽烷、聚硼矽烷、二甲基丙烯酸鋇、四甲基丙烯酸鋇、2-乙基己酸鋇、硬脂酸鎂、丁氧化鋁、乙基乙醯乙酸二異丙氧化鋁、四甲基二矽氧烷、參三甲基矽基磷酸鹽、參三甲基矽氧基硼、及其組合。
7. 如請求項1之複合顆粒，其中該黏合劑包含熱塑性聚合物。
8. 如請求項1之複合顆粒，其中該黏合劑包含熱固性聚合物。
9. 如請求項1之複合顆粒，其中該黏合劑包含彈性體。
10. 如請求項1之複合顆粒，其中該黏合劑包含天然存在聚合物。
11. 如請求項1之複合顆粒，其中該黏合劑包含導電聚合物。
12. 如請求項1之複合顆粒，其中該黏合劑包含膠化材料、吸收性材料、或其組合。
13. 如請求項1之複合顆粒，其中該黏合劑包含選自下列者之超吸收性材料：聚丙烯酸、聚丙烯醯胺、聚醇、聚胺、聚氧化乙烯、纖維素、

幾丁質、明膠、澱粉、聚乙基醇、聚丙烯酸、聚丙烯腈、羧甲基纖維素、藻酸、單離自海藻之角叉菜膠、多醣、果膠、黃原膠、聚氯化二烯丙基二甲基銨、聚乙基吡啶、聚乙基苄基三甲基銨鹽、聚乙基乙酸酯、聚乳酸、及其組合。

14. 如請求項1或2之複合顆粒，其中該含金屬聚合材料進一步包含酸鹼比色指示劑。
15. 一種捕捉鹼性、含氮化合物之方法，該方法包含：
 - 提供如請求項1至14中任一項之複合顆粒；及
 - 使該等複合顆粒曝露於該鹼性、含氮化合物之蒸氣；
 - 其中該鹼性、含氮化合物會與該等複合顆粒內之該含金屬聚合材料的該二價金屬反應以形成金屬錯合物。
16. 如請求項15之方法，其中一經使該等複合顆粒曝露於該鹼性、含氮化合物，該等複合顆粒即會變色。
17. 一種根據請求項15或16之方法所製備之含金屬錯合物複合顆粒，其中該等如請求項1至14中任一項之複合顆粒包含黏合劑及含金屬錯合物聚合材料，其中該金屬錯合物包含二價金屬與至少一種鹼性、含氮化合物之反應產物。
18. 一種偵測水蒸汽存在之方法，該方法包含：
 - 提供如請求項1至14中任一項之複合顆粒，其中該二價金屬係鋅；
 - 及
 - 使該等複合顆粒曝露於水蒸汽；
 - 其中在使該含鋅聚合材料曝露於水蒸氣後，該等複合顆粒內之該含鋅聚合材料即會改變。