



(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 I439497 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：099145842

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 24 日

(51)Int. Cl. : C08G8/04 (2006.01) B01J31/02 (2006.01)
C01B31/02 (2006.01) C01B31/08 (2006.01)
C04B35/528 (2006.01)

(30)優先權：2010/02/01 日本 2010-019946

(71)申請人：旭有機材工業股份有限公司 (日本) ASAHI ORGANIC CHEMICALS INDUSTRY CO.,
LTD. (JP)
日本

(72)發明人：松本泰宏 MATSUMOTO, YASUHIRO (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

US 3451984

US 4594287

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

球狀糠醇樹脂粒子之製造方法、利用其製得之球狀糠醇樹脂粒子以及利用其製得之球狀碳粒子及球狀活性碳粒子

(57)摘要

本發明提供一種有利於製造微細球狀之糠醇樹脂粒子之方法，其無需對反應體系照射超聲波，亦無需對原料使用有害之醛類，僅單獨利用糠醇並透過使其樹脂化及硬化來進行製造。即，在保護膠體之存在下，利用 pKa 低於 1.5 之酸催化劑令糠醇發生自縮合反應而樹脂化，再進一步加熱使其硬化，藉以製得球狀之糠醇樹脂粒子。

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99145842

※申請日：99.11.24

※IPC 分類：

C08G 8/04

(2006.01)

B01J 31/52

(2006.01)

C01B 31/52

(2006.01)

31/58

(2006.01)

C04B 35/68

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

球狀糠醇樹脂粒子之製造方法、利用其製得之球狀糠醇樹脂粒子以及
利用其製得之球狀碳粒子及球狀活性碳粒子

二、中文發明摘要：

本發明提供一種有利於製造微細球狀之糠醇樹脂粒子之方法，其
無需對反應體系照射超聲波，亦無需對原料使用有害之醛類，僅單獨
利用糠醇並透過使其樹脂化及硬化來進行製造。即，在保護膠體之存
在下，利用pKa低於1.5之酸催化劑令糠醇發生自縮合反應而樹脂化，
再進一步加熱使其硬化，藉以製得球狀之糠醇樹脂粒子。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。 (無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係關於球狀糠醇樹脂粒子之製造方法，與利用其製得之球狀糠醇樹脂粒子以及將其燒成且碳化，進一步活化以製得之球狀碳粒子和球狀活性碳粒子者。

【先前技術】

發明背景

自過去以來，利用球狀樹脂粒子之性質，其在填充材料、阻燃劑、研磨材料、多孔材料、隔片、碳材料前驅物等之各種領域受到使用。而且，作為這種球狀樹脂粒子之一，對原料使用呋喃類製得之球狀呋喃樹脂粒子係如特開2007-66669號公報等所明確揭示地，令糠醛或糠醇等之呋喃化合物與甲醛或多聚甲醛等之醛類反應加以製造，作為電池之電極材料等之應用正在受到研究，不過在此，必須對原料使用成為有害物質的甲醛之類的醛類，因此，在不得不考慮與糠醇之類的呋喃化合物之反應條件之外，對作業環境等亦不得不加以注意，其固有地存在該等問題。

另外，在特開2007-63377號公報中明確揭示，在糠醛或糠醇等之呋喃化合物之外，在利用甲醛或多聚甲醛等的醛類製造呋喃樹脂之際，為獲得球狀而且粒徑為奈米量級之樹脂粒子，對反應體系照射超聲波，同時使其發生加成縮合反應之技術，在此，依然會在因利用甲醛之類的醛類造成問題之外，存在不得不對反應體系照射超聲波之問題，

因此，存在不得不使用特別的製造裝置之問題。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：特開2007-66669號公報

專利文獻2：特開2007-63377號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

在此，本發明係以相關事實為背景提出者，作為該解決課題之處，在於提供一種可以有利地製造微細球狀之糠醇樹脂粒子之方法，其無需對反應體系照射超聲波，而且亦無需對原料使用有害之醛類，僅單獨利用糠醇，透過使其樹脂化、硬化加以製造，另外，該課題在於提供一種如此處理製得之球狀糠醇樹脂粒子，進一步地，提供一種將這種樹脂粒子燒成還有活化以製得球狀之碳粒子和活性碳粒子。

用以解決課題之手段

而且，本發明人為克服上述之課題進行悉心研究之結果，發現在pKa值低於1.5之酸催化劑以及保護膠體之存在下，透過令糠醇發生自縮合反應以樹脂化，進一步地使其硬化，就無需如以往地對反應體系照射超聲波，而且，亦無需對原料使用有害之醛類，可以有利地製造平均粒徑從0.01 μm 直到1000 μm 之球狀糠醇樹脂粒子，而且，基於這種深刻見解進一步反復研究，終而完成本發明。

從而，基於這種深刻見解完成之本發明的要旨之處在於一種球狀糠醇樹脂粒子之製造方法，該製造方法之特徵在於，在保護膠體之存在下，利用pKa低於1.5之酸催化劑令糠醇發生自縮合反應以樹脂化，進一步地加熱使其硬化，藉以製得球狀之糠醇樹脂粒子。

再者，若依據這種遵循本發明之球狀糠醇樹脂粒子之製造方法的理想態樣之一，希望前述酸催化劑為烷基苯磺酸，特別地，希望是具有碳數為10以上之烷基的烷基苯磺酸，而且在此，作為反應媒介係有利地使用相對於糠醇為0.5質量倍～25質量倍之水。另外，在此，作為保護膠體係有利地使用阿拉伯膠。

另外，若依據本發明，會有利地製得一種平均粒徑為 $0.01\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ 之糠醇樹脂之球狀粒子，另外，透過燒成這種球狀之樹脂粒子會製得球狀碳粒子，進一步地，透過將該製得之球狀碳粒子進行活化處理，可以有效地形成球狀活性碳粒子。

發明效果

這樣地，若依據本發明，就可以容易地製造平均粒徑從 $0.01\mu\text{m}$ 直到 $1000\mu\text{m}$ 之球狀糠醇樹脂粒子，而無需使用對反應體系照射超聲波之特別裝置，而且亦無需對原料使用有害之醛類，因而，可在工業上有利地提供一種由糠醇樹脂構成之微細球狀粒子。

而且，在本發明中，係利用糠醇之單獨體系，令其發生自縮合以樹脂化，進一步地進行由呋喃環之開裂的進展

造成之三次元交聯(硬化)，藉以製得微細球狀粒子者，由此可在工業上有利地提供一種糠醇樹脂粒子，另外，將這種球狀樹脂粒子進行碳化還有活化以製得之碳粒子和活性碳粒子，亦可有利地用於各種用途。

【實施方式】

用以實施發明之形態

然而，依據本發明，製造希望得到之由糠醇樹脂構成之微細球狀粒子時，首先，要以水作為反應媒介，在保護膠體之存在下利用pKa值低於1.5之酸催化劑令糠醇發生自縮合反應，使其樹脂化，進一步地，進行加熱使其硬化。而且，之後將包含形成之樹脂粒子之反應生成液過濾、洗淨，藉以形成平均粒徑為 $0.01\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 之微細球狀粒子，再進行選出。

在此，存在於這種糠醇之反應體系的保護膠體，其添加目的係以微細球狀粒子之形態製得生成之糠醇樹脂，其種類不作特殊限定，可以使用以往公知的各種保護膠體。此處，作為更進一步地有利達成本發明之目的者，可以例示阿拉伯膠、哥地膠、羥烷基瓜爾膠、部分水解聚乙醇醇、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、羧甲基纖維素等，該等之中可以特別合適地使用阿拉伯膠。

再者，這種保護膠體可以單獨使用，或者亦可組合2種以上使用。另外，亦可與這種保護膠體共同併用適當之界面活性劑。進一步地，其使用量係依據所用之保護膠體之種類等適當確定，不過一般而言，係相對於糠醇落在 $0.1\sim$

10質量%左右之比例，合適的是落在0.5~5質量%左右之比例，進一步合適的是落在1~3質量%左右之比例的量中加以使用。

而且，在本發明中，與上述之保護膠體共同地，作為用以令糠醇發生自縮合反應(樹脂化)和硬化之催化劑，係使用pKa值低於1.5的酸催化劑，藉此，可有效地實現生成之糠醇樹脂之微細化，有利地形成平均粒徑為0.01 μ m~1000 μ m之球狀微粒子。再者，這種酸催化劑之pKa值若達到1.5以上，就會引起糠醇之自縮合反應(樹脂化)和硬化無法充分進行，還有生成之樹脂粒子難以有效微細化等之問題。

此處，這種酸催化劑具體而言可以例舉，鹽酸、硫酸、硝酸、草酸、三氟乙酸、甲磺酸、苯磺酸、對甲苯磺酸、苯酚磺酸、癸基苯磺酸、十二烷基苯磺酸、十四烷基苯磺酸、十六烷基苯磺酸、十八烷基苯磺酸等，而且，該等酸係單獨或者組合使用，該等之中，烷基苯磺酸特別是具有碳數為10以上之烷基的烷基苯磺酸可以有利地合適使用，從經濟性和易獲得性，還有催化劑機能等之觀點來看，進一步希望的是特別推薦使用十二烷基苯磺酸。

再者，該酸催化劑係依據糠醇之反應條件，進一步地依據保護膠體之種類等適當地確定其使用量，不過一般而言，相對於糠醇係在0.1~10質量%左右之比例，合適的是在0.5~7質量%左右之比例，進一步合適的是在1~5質量%左右之比例使用。因為該酸催化劑之使用量若減少，恐怕

就會難以充分達到本發明之目的，另外，其使用量若增多，就會引起反應中途產生大量泡而難以均勻地攪拌，無法形成 $1\mu\text{m}$ 以下之粒子等的問題。

另外，用以令糠醇發生自縮合反應(樹脂化)，進一步地進行硬化反應所使用之，作為反應媒介之水的量，也是依據反應條件等適當選定，一般而言，相對於混入之糠醇量是在0.5質量倍 $\sim$ 25質量倍左右之比例，合適的是在1質量倍 $\sim$ 20質量倍左右之比例，進一步合適的是在5質量倍 $\sim$ 15質量倍左右之比例使用為佳。再者，因為該水之使用量相對於混入之糠醇若少於0.5質量倍，就會引起反應生成物發生塊狀化等的問題，另外，若多於25質量倍，就會引起反應時間過長，不經濟等的問題。

而且，遵循本發明之糠醇之自縮合反應(樹脂化)和硬化(交聯)之反應之際所採用的反應溫度，從反應效率之觀點來看一般係選定在 50°C 以上之溫度，合適的是在 70°C 以上之溫度，較合適的是在 80°C 以上之溫度發生反應，來嘗試獲得生成之樹脂之微粒子化。再者，該自縮合反應(樹脂化)與硬化(交聯)之反應亦可在分別另一個的步驟中實施，不過在本發明中，係有利地接著自縮合反應連續地進行硬化反應，另外，該等2個反應步驟在可利用相同溫度施行之外，亦可有利地採用在高於自縮合反應(樹脂化)所採用之溫度的溫度中進行硬化(交聯)反應。進一步地，反應時間係在考慮該等反應溫度和反應體系之含水量、生成物之縮合狀況和硬化之狀況等的同時，適當地確定，作為該等2個反應所

必須之合計反應時間，一般係採用1~50小時左右。

而且，遵循本發明之球狀糠醇樹脂粒子係如上所述地因糠醇發生反應而生成樹脂粒子，透過將含有該樹脂粒子之反應生成液過濾、洗淨，來選出其平均粒徑為 $0.01\mu\text{m}$ 以上，合適的是 $0.1\mu\text{m}$ 以上，上限為 $1000\mu\text{m}$ 以下之球狀樹脂粒子。

另外，這樣處理所選出之，遵循本發明之球狀糠醇樹脂粒子，係遵循公知的各種技術加以燒成，有利地供以微細之球狀碳粒子者。例如，利用回轉式外熱爐等，在氮氣氛圍下以 $400\sim 850^{\circ}\text{C}$ 燒成這種樹脂粒子，以進行碳化，藉以有利地製得希望得到之微細球狀碳粒子。

進一步地，透過對這種球狀碳粒子施以適當的活化處理，就會形成希望得到之球狀活性碳粒子。再者，這種球狀碳粒子之活化處理可以遵循常法實施，例如採用氣體活化或藥品活化的任一種，在 $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 之溫度實施活化處理，可藉以有利地形成希望得到之活性碳粒子。另外，該活化步驟，在可以接著上述碳化步驟連續地進行之外，亦可作為另一個步驟獨立實施。

實施例

以下，將示出若干本發明之實施例，進一步具體地明確說明本發明，惟本發明自然並不因這些實施例之記載受到任何制約。另外，應該理解本發明中，在以下之實施例之外，進一步地在上述之具體記述以外，只要不脫離本發明之要旨，基於本領域技術人員的知識，可以加以各種變

更、修正、改良等。再者，以下製得之球狀糠醇樹脂粒子之平均粒徑以及殘碳率、球狀活性碳粒子之比表面積係分別遵循以下所示之方法加以評估者。

(1)平均粒徑

利用日機裝株式會社製MicroTrack粒度分佈測定裝置：MT3200II，測定體積平均粒徑(D_{50})。

(2)殘碳率

利用外熱式回轉爐，利用將各自之球狀糠醇樹脂粒子進行碳化之時的重量變化量算出殘碳率。

(3)比表面積

利用日本BEL株式會社製BELSORP-mini測定比表面積。

(實施例1)

在具備溫度計、攪拌裝置以及迴流冷卻器之反應容器內混入100質量份之糠醇、147.75質量份之水、0.5質量份之阿拉伯膠以及2.5質量份之十二烷基苯磺酸($pK_a = -2.0$)之10%水溶液後，邊攪拌混合內容物，邊加熱直到80℃，使其反應2小時(自縮合反應)。之後，在100℃使其反應5小時(硬化反應)。該反應之後，將反應容器內冷卻直到室溫，接下來透過過濾、洗淨、乾燥製造成希望得到之糠醇樹脂粒子。然後，用SEM相片確認該製得之樹脂粒子為球狀，同時進一步測定該球狀樹脂粒子之體積平均粒徑(D_{50})，將其結果示於下述表1。

進一步地，利用外熱式回轉爐，在氮氣氛圍下將該製

得之球狀糠醇樹脂粒子在800°C加熱30分鐘，藉以燒成且碳化。繼而，利用外熱式回轉爐，在氮氣與水蒸氣之混合氛圍中，將該製得之球狀碳粒子在900°C活化4小時以製得球狀活性碳粒子。然後，測定所利用之球狀糠醇樹脂粒子之殘碳率以及球狀活性碳粒子的比表面積，將該等結果一併示於下述表1。

(實施例2)

在具備溫度計、攪拌裝置以及迴流冷卻器之反應容器內混入100質量份之糠醇、147.75質量份之水、0.05質量份之阿拉伯膠以及2.5質量份之10%十二烷基苯磺酸水溶液後，邊攪拌混合內容物，邊加熱直到80°C，使其反應2小時(自縮合反應)。之後，在100°C使其反應5小時(硬化)。該反應之後，將反應容器內冷卻直到室溫，接下來透過過濾、洗淨、乾燥製造成希望得到之球狀糠醇樹脂粒子。然後，測定該製得之球狀樹脂粒子之體積平均粒徑(D_{50})，將其結果示於下述表1。

進一步地，利用外熱式回轉爐，在氮氣氛圍下將該製得之球狀糠醇樹脂粒子在800°C加熱30分鐘，藉以燒成且碳化。繼而，利用外熱式回轉爐，在(氮氣+水蒸氣)中，將該製得之球狀碳粒子在900°C活化5小時以製得球狀活性碳粒子。測定所利用之球狀糠醇樹脂粒子之殘碳率以及球狀活性碳粒子的比表面積，將該等結果一併示於下述表1。

(實施例3)

在具備溫度計、攪拌裝置以及迴流冷卻器之反應容器

內混入100質量份之糠醇、72.75質量份之水、0.5質量份之阿拉伯膠以及2.5質量份之10%十二烷基苯磺酸水溶液後，邊攪拌混合內容物，邊加熱直到80℃，使其反應2小時(自縮合反應)。之後，在100℃使其反應5小時(硬化)。該反應之後，將反應容器內冷卻直到室溫，接下來透過過濾、洗淨、乾燥製造成希望得到之球狀糠醇樹脂粒子。然後，測定該製得之球狀樹脂粒子之體積平均粒徑(D_{50})，將其結果示於下述表1。

進一步地，利用外熱式回轉爐，在氮氣氛圍下將該製得之球狀糠醇樹脂粒子在650℃加熱30分鐘，藉以燒成且碳化。繼而，利用外熱式回轉爐，在(氮氣+水蒸氣)中，將該製得之球狀碳粒子在900℃活化5小時以製得球狀活性碳粒子。測定所利用之球狀糠醇樹脂粒子之殘碳率以及球狀活性碳粒子的比表面積，將該等結果一併示於下述表1。

(實施例4)

在具備溫度計、攪拌裝置以及迴流冷卻器之反應容器內混入100質量份之糠醇、97.75質量份之水、0.08質量份之阿拉伯膠以及2.5質量份之10%十二烷基苯磺酸水溶液後，邊攪拌混合內容物，邊加熱直到80℃，使其反應2小時(自縮合反應)。之後，在100℃使其反應5小時(硬化)。該反應之後，將反應容器內冷卻直到室溫，接下來透過過濾、洗淨、乾燥製造成希望得到之球狀糠醇樹脂粒子。然後，測定該製得之球狀樹脂粒子之體積平均粒徑(D_{50})，將其結果示於下述表1。

進一步地，利用外熱式回轉爐，在氮氣氛圍下將該製得之球狀糠醇樹脂粒子在650°C加熱30分鐘，藉以燒成且碳化。繼而，利用外熱式回轉爐，在(氮氣+水蒸氣)中，將該製得之球狀碳粒子在800°C活化17小時以製得球狀活性碳粒子。測定所利用之球狀糠醇樹脂粒子之殘碳率以及球狀活性碳粒子的比表面積，將該等結果一併示於下述表1。

(實施例5)

在具備溫度計、攪拌裝置以及迴流冷卻器之反應容器內混入100質量份之糠醇、97.75質量份之水、1質量份之羥乙基纖維素以及2.5質量份之10%十二烷基苯磺酸水溶液後，邊攪拌混合內容物，邊加熱直到80°C，使其反應2小時(自縮合反應)。之後，在100°C使其反應5小時(硬化)。該反應之後，將反應容器內冷卻直到室溫，接下來透過過濾、洗淨、乾燥製造成希望得到之球狀糠醇樹脂粒子。然後，測定該製得之球狀樹脂粒子之體積平均粒徑(D_{50})，將其結果示於下述表1。

進一步地，利用外熱式回轉爐，在氮氣氛圍下將該製得之球狀糠醇樹脂粒子在500°C加熱30分鐘來燒成，藉以碳化。繼而，利用外熱式回轉爐，在(氮氣+水蒸氣)中，將該製得之球狀碳粒子在800°C活化9小時以製得球狀活性碳粒子。測定所利用之球狀糠醇樹脂粒子之殘碳率以及球狀活性碳粒子的比表面積，將該等結果一併示於下述表1。

(實施例6)

在具備溫度計、攪拌裝置以及迴流冷卻器之反應容器

內混入100質量份之糠醇、291質量份之水、1質量份之阿拉伯膠以及10質量份之10%十二烷基苯磺酸水溶液後，邊攪拌混合內容物，邊加熱直到100℃，使其反應7小時，連續地進行自縮合與硬化之反應。該反應之後，將反應容器內冷卻直到室溫，接下來透過過濾、洗淨、乾燥製造成希望得到之球狀糠醇樹脂粒子。然後，測定該製得之球狀樹脂粒子之體積平均粒徑(D_{50})，將其結果示於下述表1。

進一步地，利用外熱式回轉爐，在氮氣氛圍下將該製得之球狀糠醇樹脂粒子在650℃加熱30分鐘來燒成，藉以碳化。測定所利用之球狀糠醇樹脂粒子之殘碳率，將其結果一併示於下述表1。

(實施例7)

在具備溫度計、攪拌裝置以及迴流冷卻器之反應容器內混入100質量份之糠醇、973質量份之水、2質量份之阿拉伯膠以及30質量份之10%十二烷基苯磺酸水溶液後，與實施例6同樣地處理，邊攪拌混合內容物，邊加熱直到100℃，使其反應7小時。該反應之後，將反應容器內冷卻直到室溫，接下來透過過濾、洗淨、乾燥製造成希望得到之球狀糠醇樹脂粒子。然後，測定該製得之球狀樹脂粒子之體積平均粒徑(D_{50})，將其結果示於下述表1。

(實施例8)

在具備溫度計、攪拌裝置以及迴流冷卻器之反應容器內混入100質量份之糠醇、473質量份之水、2質量份之阿拉伯膠以及30質量份之10%十二烷基苯磺酸水溶液後，與實

施例6同樣地處理，邊攪拌混合內容物，邊加熱直到100°C，使其反應7小時。該反應之後，將反應容器內冷卻直到室溫，接下來透過過濾、洗淨、乾燥製造成希望得到之球狀糠醇樹脂粒子。然後，測定該製得之球狀樹脂粒子之體積平均粒徑(D₅₀)，將其結果示於下述表1。

(實施例9)

在具備溫度計、攪拌裝置以及迴流冷卻器之反應容器內混入100質量份之糠醇、300質量份之水、1質量份之阿拉伯膠以及1質量份之對甲苯磺酸(pKa=-2.8)後，與實施例6同樣地處理，邊攪拌混合內容物，邊加熱直到100°C，使其反應7小時。該反應之後，將反應容器內冷卻直到室溫，接下來透過過濾、洗淨、乾燥製造成希望得到之糠醇樹脂粒子。然後，測定該製得之球狀樹脂粒子之體積平均粒徑(D₅₀)，將其結果示於下述表1。

進一步地，利用外熱式回轉爐，在氮氣氛圍下將該製得之球狀糠醇樹脂粒子在650°C加熱30分鐘來燒成，藉以碳化。測定所利用之球狀糠醇樹脂粒子之殘碳率，將其結果一併示於下述表1。

(比較例1)

在具備溫度計、攪拌裝置以及迴流冷卻器之反應容器內混入100質量份之糠醇、500質量份之水、3質量份之阿拉伯膠以及2質量份之89%磷酸(pKa=2.2)後，邊攪拌混合內容物，邊加熱直到100°C，使其反應7小時。該反應之後，將反應容器內冷卻直到室溫，反應物未硬化。

(比較例2)

在具備溫度計、攪拌裝置以及迴流冷卻器之反應容器內混入100質量份之糠醇、147.75質量份之水、1質量份之非離子界面活性劑(竹本油脂株式會社製，PIONIN D409)以及2.5質量份之10%十二烷基苯磺酸水溶液後，邊攪拌混合內容物，邊加熱直到80℃，使其反應2小時。之後加熱直到100℃，在使其反應之中途，內容物發生塊狀化。

表 1

	pKa	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	比較例1	比較例2
混合量〔質量份〕	糠醇	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	10%十二烷基苯磺酸	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	10	30	30	-	-	2.5
	對甲苯磺酸	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
	89%磷酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-
	阿拉伯膠	0.5	0.05	0.5	0.08	-	1	2	2	1	3	-
	羥乙基纖維素	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
	非離子界面活性劑	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
水		147.75	147.75	72.75	97.75	97.75	291	973	473	300	500	147.75
粒徑(D ₅₀)[μm]		122	557	320	800	107	11.5	0.54	2.5	83	未硬化	凝膠化
殘破率[%]		51	51	53	52	60	50	-	-	51	-	-
比表面積[m ² /g]		1382	1558	1533	1349	985	-	-	-	-	-	-

如從該表1之結果明確得知地，遵循本發明技術之實施例1～9中製得之球狀糠醇樹脂粒子均為體積平均粒徑(D_{50})在 $1000\mu\text{m}$ 以下之粒徑者，特別是在較多地使用了作為催化劑之十二烷基苯磺酸和作為保護膠體之阿拉伯膠之實施例7中，可以獲得粒徑小於 $1\mu\text{m}$ 之球狀糠醇樹脂粒子。相對於此，在不添加十二烷基苯磺酸，而是使用89%磷酸水溶液作為催化劑之比較例1，和不使用作為保護膠體之阿拉伯膠和羥乙基纖維素之比較例2中，或形成未硬化之樹脂粒子，或形成塊狀化之樹脂，無法獲得希望得到之球狀糠醇樹脂粒子。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

雙面影印

七、申請專利範圍：

1. 一種球狀糠醇樹脂粒子之製造方法，其特徵在於：在保護膠體之存在下，利用 pKa 低於 1.5 之酸催化劑令糠醇發生自縮合反應而樹脂化，再進一步加熱使其硬化，藉以製得球狀之糠醇樹脂粒子。
2. 如申請專利範圍第 1 項之球狀糠醇樹脂粒子之製造方法，其中前述酸催化劑係烷基苯磺酸。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之球狀糠醇樹脂粒子之製造方法，其中前述酸催化劑係具有碳數為 10 以上之烷基的烷基苯磺酸。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之球狀糠醇樹脂粒子之製造方法，其中球狀糠醇樹脂粒子之平均粒徑為 $0.01\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ 。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之球狀糠醇樹脂粒子之製造方法，其使用相對於糠醇為 0.5 質量倍 $\sim$ 25 質量倍之水作為反應媒介。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之球狀糠醇樹脂粒子之製造方法，其中前述保護膠體係阿拉伯膠。
7. 一種球狀糠醇樹脂粒子，係利用如申請專利範圍第 1 $\sim$ 6 項中任一項之製造方法製得者。
8. 一種球狀糠醇樹脂粒子，係利用糠醇之自縮合反應而製得之球狀樹脂粒子，且其特徵在於具有 $0.01\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ 之平均粒徑。
9. 一種球狀碳粒子，係透過燒成如申請專利範圍第 7 或 8 項

第 99145842 號專利申請案申請專利範圍替換本 修正日期：103 年 1 月 13 日

之樹脂粒子製得者。

10. 一種球狀活性碳粒子，係使如申請專利範圍第 9 項之球狀碳粒子活化而製得者。