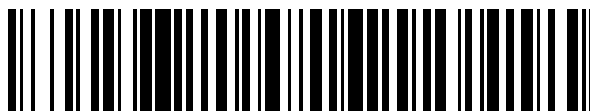


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 583 176**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 20/20</b>	(2006.01) <b>H01G 11/42</b>	(2013.01)
<b>B01J 20/28</b>	(2006.01) <b>H01G 11/24</b>	(2013.01)
<b>C01B 21/04</b>	(2006.01) <b>B01J 20/30</b>	(2006.01)
<b>C01B 13/02</b>	(2006.01)	
<b>C08J 3/12</b>	(2006.01)	
<b>C08G 59/62</b>	(2006.01)	
<b>C08G 8/10</b>	(2006.01)	
<b>H01M 4/587</b>	(2010.01)	
<b>H01M 4/133</b>	(2010.01)	
<b>H01G 11/38</b>	(2013.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2007 E 09011644 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2141184**

54 Título: **Material en polvo para electrodo de carbono**

30 Prioridad:

**20.10.2006 JP 2006286278**  
**02.07.2007 JP 2007174033**  
**21.08.2007 JP 2007214781**  
**27.09.2007 JP 2007251605**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.09.2016**

73 Titular/es:

**AIR WATER INC. (100.0%)**  
**2, KITA 3-JO NISHI 1-CHOME, CHUO-KU**  
**SAPPORO-SHI, HOKKAIDO 060-0003, JP**

72 Inventor/es:

**YOSHINAGA, NAOTO;**  
**WAKAYAMA, YOSHIHARU;**  
**SHIMOMURA, JUN;**  
**MURAGE, YOSHIMI;**  
**SHIOMI, NIRO;**  
**KODANI, YOSHINOBU;**  
**IKEDA, TAKAOMI y**  
**IBARAKI, SATOSHI**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 583 176 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Material en polvo para electrodo de carbono

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un polvo de resina fenólica no termofusible y un método para producir la misma. Más específicamente, se refiere a un polvo de resina fenólica no termofusible muy segura útil como carga orgánica o como precursor de un material de carbono funcional tal como un tamiz de carbono molecular, un material de electrodo de carbono o similar, y que se puede emplear de forma adecuada como aditivos para materiales en diferentes campos industriales tales como material de moldeo, pintura, material refractario, fabricación de papel, material de fricción, un abrasivo y un adhesivo y un método para producir la misma. Además, la presente invención se refiere a una composición de resina termoendurecible que contiene este polvo de resina fenólica no termofusible, así como un material de sellado para un semiconductor y un adhesivo para un semiconductor que utiliza esta composición de resina termoendurecible.

**Antecedentes de la técnica**

Una resina fenólica es un material con buen equilibrio entre la resistencia térmica, comportamiento dinámico y características eléctricas y de coste, y de utilidad en diferentes campos industriales. En particular, se ha descubierto aplicabilidad en diferentes campos muy recientemente, en forma de resina fenólica granulada o en polvo, o una sustancia endurecida de la misma, y algunos productos ya se han comercializado como materiales multiuso.

Por ejemplo, la patente japonesa abierta a inspección pública n.º 57-177011 (Documento de patente 1) divulga una sustancia endurecida de resina fenólica granular o en polvo que consiste en un condensado de un compuesto fenólico y formaldehído, que se ha comercializado con el nombre comercial "Bellpearl (marca registrada) Tipe R" (de Air Water Inc.). Esta sustancia endurecida de resina fenólica es útil como carga orgánica para proporcionar resistencia térmica o mejorar las propiedades de deslizamiento o una carga para reducir la cantidad de gas generado durante el endurecimiento de una resistencia fenólica no endurecida, o similar, por ejemplo. Además, se trata de una resina que tiene un elevado índice de carbono residual debido a su estructura química y, por tanto, la misma es útil como un precursor de ignición de un material de carbón activado o de carbón en polvo utilizado adecuadamente como material para un electrodo de carbono, por ejemplo. Además, la sustancia endurecida de resina fenólica granular o en polvo descrita en el Documento de patente 1 no contiene ningún monómero de fenol peligroso ni un componente de condensación de bajo peso molecular, y es muy seguro.

Cuando se utiliza la resina fenólica en polvo anteriormente mencionada, o la sustancia endurecida de la misma como carga orgánica o un precursor de un material de carbono pulverulento, las formas y configuraciones de estas partículas deben controlarse adecuadamente para que tenga el comportamiento deseable como carga orgánica o precursor de un material de carbono pulverulento. En otras palabras, es necesario que (i) el diámetro promedio de partícula partículas sea lo suficientemente pequeño, y (ii) haya muy poca cantidad de aglomerados secundarios resultantes de la agregación de partículas primarias, para poder conseguir una elevada propiedad de carga en un producto, una superficie específica elevada durante la formación del material de carbono pulverulento y una baja viscosidad durante el uso como suspensión acuosa. Además de los puntos (i) y (ii) anteriores, es más deseable que (iii) la distribución del tamaño de partícula de las partículas sea lo suficientemente estrecha, y/o (iv) las formas de las partículas se acerquen a una forma esférica. Además, es deseable que (v) es residuo de un monómero de fenol (fenol libre) en el polvo de resina fenólica sea menor, teniendo en cuenta la seguridad del producto al que se aplica este polvo de resina, o la seguridad durante la producción. El diámetro de partícula lo suficientemente pequeño anteriormente mencionado puede ser como mínimo no superior a 20 µm, más preferentemente no superior a 10 µm, teniendo en cuenta la aplicación del polvo de resina fenólica o la sustancia endurecida del mismo a varios usos industriales.

Sin embargo, aunque se han realizado hasta ahora numerosos estudios sobre el polvo de resina fenólica o la sustancia endurecida del mismo, en la actualidad, aún no se conoce un polvo de resina fenólica que tenga las propiedades anteriormente mencionadas, o una sustancia endurecida del mismo, y tampoco se conoce aún un método de producción adecuado para la producción en masa de dicho polvo de resina fenólica o sustancia endurecida del mismo.

Por ejemplo, aunque el Documento de patente 1 anteriormente mencionado describe una técnica para obtener una resina fenólica no termofusible granulada o en polvo optimizando las condiciones sintéticas tales como las relaciones entre las cantidades de formaldehído, fenol, ácido clorhídrico y medio acuoso utilizadas, así como la condición de temperatura, la resina fenólica no termofusible obtenida tiene estos puntos de mejora (i) los diámetros de las partículas primarias son relativamente grandes, (ii) la cantidad de aglomerados secundarios formados mediante la agregación de las partículas primarias es relativamente grande, (iii) la distribución del tamaño de partícula es amplia, y (iv) la resina contiene una gran cantidad de partículas con formas que no son esféricas.

La patente japonesa abierta a consulta n.º 2000-239335 (Documento de patente 2) divulga una sustancia de resina fenólica esférica endurecida obtenida mediante la reacción de fenol y formaldehído con un catalizador alcalino en presencia de un agente de suspensión, y realización posterior de una reacción de endurecimiento con un catalizador

ácido. Sin embargo, el diámetro promedio de partícula específicamente descrito en el Ejemplo es de 100 a 800  $\mu\text{m}$ .

La patente japonesa abierta a inspección pública n.º 50-98537 (Documento de patente 3) describe una técnica para obtener un polvo de resina fenólica no termofusible obtenido mediante la adición de un compuesto celulósico a un condensado inicial obtenido por reacción de un compuesto fenólico y formaldehído en presencia de al menos uno de un catalizador ácido y un catalizador básico y un compuesto que contiene nitrógeno, granular la mezcla continuando adicionalmente la reacción, y realizando posteriormente la deshidratación/secado. Sin embargo, el diámetro promedio de partícula de este polvo de resina fenólica es aproximadamente 700  $\mu\text{m}$ . Además, el polvo de resina fenólica contiene aproximadamente 6000 ppm de fenol libre, y existe posibilidad de mejora desde el punto de vista de la seguridad.

La patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2001-114852 (Documento de patente 4) describe una técnica para obtener una resina fenólica esférica por condensación de un compuesto fenólico y un aldehído en presencia de un catalizador de condensación y una emulsión dispersante en condiciones de una temperatura de al menos 105 °C y no superior a 200 °C y una presión de al menos 1,3 kg/cm<sup>2</sup> y no superior a 15 kg/cm<sup>2</sup>. Esta resina fenólica esférica tiene un diámetro promedio de partícula de 2 a aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ , como se describe en el Ejemplo. Sin embargo, la técnica tiene tal complicación que la reacción se realiza con un autoclave, y además tiene el problema de que el diámetro de la partícula varía notablemente dependiendo del método de agitación o de la velocidad de agitación. Además, el diseño de reacción es esencialmente similar al del Documento de patente 3 anteriormente mencionado, y la estructura química de la resina fenólica obtenida supuestamente es también equivalente y, por tanto, la resina fenólica lógicamente contiene una gran cantidad de fenol libre.

La patente japonesa abierta a inspección pública n.º 59-6208 (Documento de patente 5) describe una resina fenólica esférica obtenida por el endurecimiento de una dispersión de resina fenólica esférica de tipo resol, obtenida por reacción de un compuesto fenólico y formaldehído con un compuesto que contiene nitrógeno en presencia de un compuesto polimérico soluble en agua, con un catalizador ácido. Sin embargo, la resina fenólica esférica obtenida por este método tiene un diámetro promedio de partícula de aproximadamente 350 a 520  $\mu\text{m}$ .

La patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2002-226534 (Documento de patente 6) divulga un método para producir un material particulado de resina esférica a partir de resorcina y un aldehído configurando la relación (relación en peso) de la resorcina y el agua de 1:5 a 1:100 y ajustando el pH del sistema de reacción de 5 a 7. Este material particulado de resina esférica tiene un diámetro promedio de partícula de 500 nm a 2  $\mu\text{m}$ , como se describe en el Ejemplo. Sin embargo, tiene el problema que solamente se puede usar resorcina como la fuente de fenol, y, por tanto, el índice de carbono residual de la resina fenólica obtenida es lógicamente bajo si se compara con un caso que utiliza otro compuesto fenólico como fenol.

La patente japonesa abierta a inspección pública n.º 10-338728 (Documento de patente 7) describe un método para producir una sustancia endurecida de resina fenólica esférica eliminando un disolvente de un líquido mixto homogéneo que contiene una resina fenólica, un derivado de celulosa y el disolvente, provocando la separación de fases de la resina fenólica y el derivado de celulosa, endurecimiento de la resina fenólica y eliminación posterior del derivado de celulosa del material compuesto de la sustancia endurecida de resina fenólica y el derivado de celulosa. Por este método, se obtiene una sustancia endurecida de resina fenólica esférica que tiene un diámetro promedio de partícula de 28 nm a 5  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, en este método debe utilizarse un disolvente orgánico que supone un problema para el medio ambiente y de seguridad para el organismo humano. Además, se utiliza una reacción de separación de fases en fase sólida, y por tanto se requiere un tiempo prolongado de 21 horas a 114 horas para la formación/extracción de las partículas.

La patente japonesa abierta a inspección pública n.º 7-18043 (Documento de patente 8) divulga un método para producir una resina basada en fenol-formaldehído esférica por reacción de un compuesto de fenol formaldehído en una cantidad especificada de agua o un disolvente mixto de agua/disolvente orgánico compatible con agua en presencia de un catalizador ácido condensando al mismo tiempo el disolvente y endureciendo las partículas esféricas de novolac depositadas mediante reacción con un agente de endurecimiento. De acuerdo con este método, se puede obtener una resina fenólica esférica que tiene un diámetro de partícula de aproximadamente 9  $\mu\text{m}$  o 15  $\mu\text{m}$ , por ejemplo. Sin embargo, no se puede decir que la resina fenólica esférica obtenida con este método sea lo suficientemente satisfactoria desde el punto de vista de la distribución del tamaño de partícula. Además, el diseño de reacción es esencialmente similar al del Documento de patente 3 anteriormente mencionado, y la estructura química de la resina fenólica obtenida supuestamente es también equivalente y, por tanto, la resina fenólica lógicamente contiene una gran cantidad de fenol libre.

Aunque se han propuesto de forma general varios métodos que utilizan un aditivo, tal como un agente de suspensión o un dispersante de emulsión, y la optimización de las condiciones de polimerización, etc. de la resina como técnicas para obtener partículas de resinas fenólicas, las partículas de resina fenólica que tienen un diámetro promedio de partícula mínimo no superior a 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente no superior a 10  $\mu\text{m}$ , que contengan pocos aglomerados secundarios, que tenga un contenido extremadamente pequeño de un compuesto fenólico monomérico y que tenga una elevada seguridad y un método para producirla, no se ha propuesto aún. Además, aún no se ha propuesto un polvo de resina fenólica de ese tipo cuya forma de las partículas sea esférica, y la distribución del tamaño de partícula

sea lo suficientemente estrecha además de estas características, y un método para producirlas.

Por ejemplo, incluso si se optimizaran las condiciones de polimerización etc., de la resina fenólica, resulta que la resina fenólica obtenida contiene un compuesto fenólico monomérico con un contenido elevado prácticamente idéntico al de la técnica anterior cuando las condiciones de polimerización para polimerizar el compuesto fenólico y el aldehído mismas son esencialmente equivalentes a las condiciones de polimerización que se han utilizado de forma general. En dicho método para producir un polvo de resina fenólica donde la velocidad de agitación afecta al tamaño de partícula, la distribución del tamaño de partícula inevitablemente se amplía ya que la parte interna del recipiente de reacción no se puede agitar continuamente de forma homogénea.

Un dispositivo de circuito integrado tal como un CI (circuito integrado) o una memoria consiste, de forma general, en un elemento semiconductor, un sustrato soporte aislante, un marco de conexión y una conexión, y se emplea un material sellante o adhesivo para sellar y unir los anteriores. En general, ha sido una tendencia dominante utilizar una composición de resina que contiene una carga inorgánica tal como una resina esférica, una resina epoxi y un agente de endurecimiento como este material de sellado o adhesivo.

En años recientes, sin embargo, se requiere que el material de sellado o adhesivo tenga resistencia térmica, con el fin de soportar el aumento en la temperatura de soldadura resultante de la transición a la soldadura sin plomo y la aplicación de un componente electrónico tal como un componente electrónico en un vehículo que requiere garantía de funcionamiento a temperatura elevada. Además, aunque se produzca un refinamiento de la carga en el material de sellado y el adhesivo y se requiera una reducción en la viscosidad de material de sellado y el adhesivo para soportar el afinado posterior del cableado interno de la oblea de circuito integrado, ha sido difícil satisfacer estas dos nuevas características requeridas con mezcla convencional.

En otras palabras, la resina epoxi, que es una sustancia orgánica, y la sílice esférica (sílice fundida) que es una sustancia inorgánica son notablemente diferentes entre sí en lo que respecta al coeficiente de dilatación lineal y, por tanto, es posible que aparezca un deterioro derivado de las tensiones formadas en la interfase entre la resina epoxi y la sílice esférica con agrietamiento durante la producción en una etapa de soldadura o similar, o después de un aumento o reducción de la temperatura durante el uso.

La patente japonesa abierta a inspección pública n.º 11-172077 (Documento de patente 9) describe una técnica para combinar un agente de acoplamiento de tipo aminosilano que actúa sobre una superficie de sílice con una composición para sellar un semiconductor con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de una sustancia endurecida. Sin embargo, la resistencia térmica del propio agente de acoplamiento de silano es baja y, por tanto, la resistencia térmica del material de sellado también es relativamente baja dependiendo de la resistencia térmica del agente de acoplamiento de silano.

Como medio para cancelar la formación de tensiones en la interfase entre la resina epoxi anteriormente mencionada y la sílice esférica, se puede pensar en utilizar una carga orgánica que sea una sustancia orgánica en lugar de una carga inorgánica como la sílice esférica. Esto se debe a que la diferencia entre los coeficientes de dilatación lineal de la carga y la resina epoxi se reduce mediante el uso de la carga orgánica. Por ejemplo, la patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2000-269247 (Documento de patente 10), la patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2002-226824 (Documento de patente 11) y la patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2004-168848 (Documento de patente 12) describe que se puede emplear una carga orgánica como material de sellado para un semiconductor o como un adhesivo para un semiconductor. Sin embargo, no se propone una carga orgánica específica que tenga las características necesarias anteriormente mencionadas.

La resina fenólica es un material con buena resistencia térmica, comportamiento mecánico y propiedades eléctricas, y se utiliza en diferentes materiales industriales como tal como material electrónico. Si se puede emplear como carga orgánica una sustancia endurecida de la resina fenólica, las excelentes propiedades que pertenecen a esta resina fenólica se pueden suministrar al material de sellado o el adhesivo para un semiconductor.

Sin embargo, no se ha propuesto hasta el momento ninguna sustancia endurecida de resina fenólica que tenga una elevada resistencia térmica e implemente la mejora de partículas de resina y una reducción de la viscosidad en el caso de formación de un material de sellado o adhesivo. Además, aunque se desea que el contenido en impurezas inorgánicas, especialmente el contenido en iones halógeno sea bajo, ya que la carga orgánica se va a utilizar en un material de sellado para un semiconductor o como el adhesivo para un semiconductor, la resina fenólica se suele polimerizar en primer lugar en un medio acuoso con un catalizador iónico y, por tanto, es difícil obtener dicha sustancia endurecida de resina fenólica donde el contenido de impurezas iónicas sea reducido hasta un nivel aplicable para el uso como semiconductor.

La patente japonesa abierta a inspección pública n.º 10-60068 (Documento de patente 13) y la patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2-245011 (Documento de patente 14) describen resinas fenólicas cuyo contenido de impurezas iónicas se ha reducido mediante tratamientos de lavado específicos, y se menciona que estas resinas fenólicas son útiles para su aplicación a materiales de sellado para semiconductores o similares. Sin embargo, las resinas fenólicas descritas en dichos documentos no están endurecidas, y no se utilizan como cargas orgánicas.

Además, los métodos de lavado descritos en dichos documentos no se pueden utilizar para eliminar una impureza iónica de una sustancia endurecida de resina fenólica.

- 5 Documento de patente 1: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 57-177011
- Documento de patente 2: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2000-239335
- Documento de patente 3: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 50-98537
- Documento de patente 4: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2001-114852
- Documento de patente 5: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 59-6208
- 10 Documento de patente 6: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2002-226534
- Documento de patente 7: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 10-338728
- Documento de patente 8: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 7-18043
- Documento de patente 9: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 11-172077
- Documento de patente 10: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2000-269247
- 15 Documento de patente 11: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2002-226824
- Documento de patente 12: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2004-168848
- Documento de patente 13: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 10-60068
- Documento de patente 14: patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2-245011

20 El documento US-B2-7 061750 se refiere a un electrodo de polarización para un condensador eléctrico de doble capa y un condensador eléctrico de doble capa para el anterior. El documento JP-2003-203829A se refiere a un carbón activo para un condensador eléctrico de doble capa, y método para fabricar el mismo. El documento JP 2004-221332A se refiere a una composición de carbón activo para un electrodo de un condensador eléctrico de doble capa y su método de fabricación. El documento WO 2006/126721A se refiere a un condensador eléctrico de doble capa. El documento WO 2006/028257A se refiere a partículas esféricas ultrafinas y al proceso para producirlas. El documento JP 2002-226534 se refiere a un método para producir partículas finas esféricas de resina.

## Divulgación de la invención

### Problemas que debe resolver la invención

30 Se ha propuesto la presente invención teniendo en cuenta dicha situación, y un objeto de la misma es proporcionar un polvo de resina fenólica no termofusible que tenga un diámetro promedio de partícula diminuto, que no contenga agregados secundarios, que consista en partículas de forma esférica, con una distribución del tamaño de partícula estrecha, que tenga un bajo contenido de fenol libre y que sea muy segura, y un método para producir el mismo.

35 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un polvo de resina fenólica no termofusible que tenga elevada resistencia térmica, que tenga un diámetro promedio de partícula mínimo, que pueda implementar una reducción de viscosidad cuando conforma un material de sellado o un adhesivo y que tenga un contenido reducido en impurezas iónicas y un método para producir el mismo.

40 Otro objeto adicional de la presente invención es proporcionar una composición de resina que contenga un polvo de resina fenólica no termofusible que tenga resistencia térmica elevada y baja viscosidad y que tenga un contenido reducido en impurezas iónicas, así como un material de sellado para un semiconductor y un adhesivo para un semiconductor que utiliza esta composición de resina.

### Medios para resolver los problemas

50 Como resultado de un intenso estudio, los inventores han descubierto que se puede obtener un polvo de resina fenólica no termofusible que tenga las excelentes características anteriormente mencionadas mediante la reacción de un aldehído y un compuesto fenólico en un medio acuoso con un catalizador ácido en concentración elevada en presencia de un agente coloidal de protección y, posteriormente, calentar el líquido de reacción.

55 Los inventores han descubierto también que es necesario que el diámetro promedio de partícula del polvo de resina fenólica sea lo suficientemente pequeño y que el contenido de aglomerados secundarios resultantes de la agregación de partículas sea bajo con el fin de implementar una reducción de la viscosidad en una composición de resina fenólica que contiene el polvo de resina fenólica.

60 La presente invención se refiere a un material en polvo para electrodo de carbono que tiene un diámetro promedio de partícula no superior a 10 µm y un índice de partículas individuales de al menos 0,7, donde:

el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula expresado en la fórmula [1] siguiente no es superior a 0,65:

65 **coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula =  $(d_{84} \% - d_{16} \%) / (2 \times \text{diámetro promedio de partícula})$  [1], donde  $d_{84} \%$  y  $d_{16} \%$  representan tamaños de partícula que muestran una acumulación**

donde  $d_{84\%}$  y  $d_{16\%}$  representan tamaños de partícula que tienen frecuencias acumuladas del 84 % y del 16 % en una distribución de frecuencia obtenida mediante dispersión de la difracción láser, respectivamente; la esfericidad es al menos 0,7;

5 el diámetro promedio de partícula denota un valor de una frecuencia acumulada del 50 % en una distribución de frecuencia obtenida con un método de medida que utiliza un equipo de medición del tamaño de partícula mediante difracción láser;

10 el índice de partículas individuales denota el número de partículas individuales/el número total de partículas primarias, donde el índice se determina mediante la dispersión del material en polvo para electrodo de carbono en gotículas de agua, realización de una observación al microscopio óptico y un recuento del número total de partículas primarias y el número de partículas individuales en un campo visual seleccionado al azar que contenga 300 partículas primarias, siendo las partículas individuales partículas primarias que no forman aglomerados secundarios resultantes de la agregación; y

15 la esfericidad denota, en el caso de decidir aleatoriamente un campo visual que contenga 300 partículas primarias durante la observación al microscopio óptico, seleccionar 10 partículas primarias que tengan las relaciones de aspecto más bajas, es decir, los cocientes de ejes menores/ejes mayores, y medir las relaciones de aspecto de sus perfiles proyectados como los respectivos de estas 10 partículas primarias, el promedio de estas 10 relaciones de aspecto.

20 Los aglomerados resultantes de la agregación de partículas son bajos para implementar una reducción de la viscosidad en una composición de resina fenólica que contiene el polvo de resina fenólica, y que el polvo de resina fenólica endurecido se puede lavar con un alcohol y/o una solución alcalina para reducir el contenido de impurezas inorgánicas, especialmente de iones halógeno, en el polvo de resina fenólica endurecido. En otras palabras, la presente invención está de acuerdo con la reivindicación 1. Un ejemplo de referencia es el siguiente:

25 El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia tiene un diámetro promedio de partícula no superior a 20  $\mu\text{m}$  y el índice de partículas individuales es al menos 0,7. El diámetro promedio de partícula es preferentemente no superior a 10  $\mu\text{m}$ . Las definiciones de los términos "no termofusible", "diámetro promedio de partícula" y "relación de partículas individuales" se describen más adelante.

30 En el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia, el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula expresado en la fórmula [1] siguiente preferentemente no es superior a 0,65:

35 **coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula =  $(d_{84\%} - d_{16\%}) / (2 \times \text{diámetro promedio de partícula})$  [1]**

donde  $d_{84\%}$  y  $d_{16\%}$  representan tamaños de partícula que tienen frecuencias acumuladas del 84 % y del 16 % en una distribución de frecuencia obtenida mediante dispersión de la difracción láser, respectivamente.

40 En el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia, la esfericidad de las partículas es preferiblemente al menos 0,5.

45 En el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia, además, el contenido de fenol libre es preferentemente no superior a 500 ppm. Las definiciones de los términos anteriormente mencionados "esfericidad" y "contenido en fenol libre" se describen más adelante. Más preferentemente, el diámetro promedio de partícula no es superior a 10  $\mu\text{m}$ , el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula expresado en la fórmula [1] anterior no es superior a 0,65, la esfericidad es al menos 0,5, y el contenido en fenol libre no es superior a 500 ppm en el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia.

50 En el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia, el contenido de cloruro es preferentemente no superior a 500 ppm, más preferentemente no superior a 100 ppm.

55 Un ejemplo de referencia proporciona un método para producir un polvo de resina fenólica no termofusible, que incluye (1) una etapa de formación del polvo de resina fenólica para formar un polvo de resina fenólica por reacción de un aldehído y un compuesto fenólico en un medio acuoso en presencia de un catalizador ácido que tiene una concentración molar de al menos 2,0 mol/l en un líquido de reacción y un agente de protección coloidal, (2) una etapa de supresión de la termofusión para formar un polvo de resina fenólica no termofusible mediante el calentamiento del líquido de reacción que contiene el polvo de resina fenólica, y (3) una etapa de separación-lavado del polvo de resina fenólica no termofusible del líquido de reacción y lavar el mismo. El método se aplica de forma adecuada como un método para producir el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia anteriormente mencionado.

60 Preferentemente, el catalizador ácido anteriormente mencionado es ácido clorhídrico, y el aldehído anteriormente mencionado es formaldehído, paraformaldehído, o una mezcla de ambos.

65

Preferentemente, la relación molar de alimentación del compuesto fenólico anteriormente mencionado con respecto al aldehído anteriormente mencionado no es superior a 0,9. Preferentemente, el agente coloidal de protección anteriormente mencionado es un derivado de polisacárido soluble en agua.

5 La etapa de separación-lavado puede incluir una etapa de lavar el mencionado polvo de resina fenólica no termofusible con al menos un medio líquido seleccionado entre un alcohol y una solución alcalina. Por tanto, se puede obtener un polvo de resina fenólica no termofusible que tiene un contenido de cloruro no superior a 500 ppm.

10 Preferentemente, el lavado con el alcohol se realiza a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea del polvo de resina fenólica no termofusible anteriormente mencionado.

15 Además, el ejemplo de referencia proporciona una composición de resina termoendurecible que contiene el polvo de resina fenólica no termofusible de la invención cuyo contenido de cloro no es superior a 500 ppm, resina epoxi y un agente de endurecimiento. La composición de resina termoendurecible de acuerdo con el ejemplo de referencia puede incluir además una carga inorgánica.

Además, el ejemplo de referencia proporciona un material de sellado para un semiconductor y un adhesivo para un semiconductor que consiste en la composición de resina termoendurecible anteriormente mencionada.

## 20 Efectos de la invención

25 De acuerdo con el ejemplo de referencia, un polvo de resina fenólica no termofusible que tiene diámetros de partícula diminutos con un diámetro promedio de partícula no superior a 20  $\mu\text{m}$  y con muy poca cantidad de aglomerados secundarios resultantes de la agregación de estas partículas primarias diminutas, es decir, que tiene un índice elevado de partículas individuales. Dicho polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia se puede utilizar de forma adecuada como aditivo para materiales de diferentes campos industriales tales como material de moldeo, pintura, material refractario, fabricación de papel, material de fricción, un abrasivo y un adhesivo, especialmente como carga orgánica, o un precursor de un material de carbono funcional tal como un material de electrodo de carbono, carbón activo o un tamiz molecular de carbono.

30 De acuerdo con el ejemplo de referencia, además, un polvo de resina fenólica no termofusible que tienen un diámetro de partícula realmente diminuto con un diámetro promedio de partícula no superior a 20  $\mu\text{m}$ , que contengan pocos aglomerados secundarios, resultantes de la agregación de estas partículas primarias diminutas, y que tiene un contenido en ion cloruro notablemente reducido, se proporciona. Dicho polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia también se puede utilizar de forma adecuada como aditivo para materiales de diferentes campos industriales. En particular, una composición de resina termoendurecible que utiliza este polvo de resina fenólica no termofusible como carga orgánica es extremadamente útil como material de sellado para un semiconductor y un adhesivo para un semiconductor.

40 Además, el ejemplo de referencia proporciona un método de producción adecuado para producir un polvo de resina fenólica no termofusible que tiene las excelentes características anteriormente mencionadas. De acuerdo con el método de la invención para producir un polvo de resina fenólica no termofusible, se puede producir un polvo de resina fenólica no termofusible que tenga excelentes propiedades con un método relativamente sencillo, y el método de acuerdo con el ejemplo de referencia es un método adecuado para la producción en masa.

## 45 Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una fotografía SEM de un ejemplo preferido de un polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia.

50 La Fig. 2 es una micrografía óptica de un polvo de resina fenólica no termofusible obtenido en el Ejemplo 2.

La Fig. 3 es una micrografía óptica de un polvo de resina fenólica no termofusible obtenido en el Ejemplo 3.

La Fig. 4 es una micrografía óptica de un polvo de resina fenólica obtenido en el Ejemplo 1.

55 La Fig. 5 es un gráfico que muestra la relación entre la concentración de un agente coloidal de protección (peso (ppm) del agente coloidal de protección con respecto al peso total de un líquido de reacción) y el diámetro promedio de partícula de un polvo de resina fenólica.

La Fig. 6 es una micrografía de barrido electrónico (fotografía SEM) (500 aumentos) de un polvo de resina fenólica 12A-c obtenido en el Ejemplo 12.

La Fig. 7 es otra fotografía SEM ampliada (3500 aumentos) del polvo de resina fenólica 12A-c.

60 La Fig. 8 es una fotografía SEM de un ejemplo preferido de un material en polvo de electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención.

La Fig. 9 es una micrografía óptica de un material en polvo de electrodo de carbono obtenido en el Ejemplo 9a.

La Fig. 10 es una micrografía óptica de un material en polvo de electrodo de carbono obtenido en el Ejemplo 11 a.

La Fig. 11 es una micrografía óptica de un material en polvo de electrodo de carbono obtenido en el Ejemplo comparativo 1a.

65 La Fig. 12 es un gráfico que muestra la relación entre la concentración de un agente coloidal de protección (peso (ppm) del agente coloidal de protección con respecto al peso total de un líquido de reacción) y el diámetro promedio

de partícula de un material en polvo de electrodo de carbono.

La Fig. 13 es una vista en sección esquemática que muestra un condensador eléctrico de doble capa producido mediante el ensayo del Ejemplo 15a.

5 La Fig. 14 es un diagrama esquemático modelo que muestra un ejemplo preferido de un generador de nitrógeno PSA de acuerdo con el ejemplo de referencia.

La Fig. 15 es una fotografía SEM de la superficie de un tamiz molecular de carbono obtenido en el Ejemplo de referencia 18.

10 La Fig. 16 es un diagrama esquemático modelo que muestra un aparato para medir la adsorptividad de un tamiz molecular de carbono. La Fig. 17 es un diagrama que muestra la relación entre la pureza del producto de nitrógeno y un caudal de nitrógeno gaseoso producido en un generador de nitrógeno PSA que utiliza tamices moleculares de carbono que tienen diferentes rendimientos.

### Descripción de los signos de referencia

15 101 a, 101 b torre de adsorción, 102 compresor, 103 secador de aire, 104 tanque de producto, 105, 106a, 106b, 109a, 109b, 113a, 113b, 115a, 115b, 116, 305 válvula electromagnética, 107a, 107b, 108a, 108b, 110, 112, 114, 117, 317 tubería, 111 regulador de presión, 301 bomba de vacío, 302, 303, 308, 316 válvula, 304, 307 indicador de presión, 306 válvula de presión constante, 309 regulador de gas, 310 bombona de gas, 311 cámara de medición, 20 312 cámara de muestra, 313, 314 sensor de presión, 315 registrador, 601 material de electrodo de carbono en suspensión, 602 colector, 603 separación, 604 separador, 605 placa terminal.

### Mejores modos de llevar a cabo la invención

#### <Polvo de resina fenólica no termofusible>

25 El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia es una resina fenólica no termofusible que consiste en un producto de la reacción entre un compuesto fenólico y un aldehído, y caracterizada por que el diámetro promedio de partícula de las partículas (también denominadas como partículas primarias como término relacionado con los aglomerados secundarios) o es superior a 20  $\mu\text{m}$  y un índice de partículas individuales que 30 sirve como indicación ya que el contenido de aglomerados secundarios es al menos 0,7. Por tanto, el diámetro promedio de partícula de las partículas de resina fenólica se ajusta para que no sea superior a 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente no superior a 10  $\mu\text{m}$ , y el índice de partículas individuales se ajusta para que sea al menos 0,7, en donde el polvo de resina fenólica se puede rellenar con un factor de llenado mayor cuando se emplea como carga orgánica, y una sustancia rellena tal como una composición de resina rellena con este polvo de resina fenólica tiene una viscosidad inferior en comparación con la técnica anterior, y por tanto la misma es fácil de manipular. Dicha reducción en la viscosidad de la composición de resina cumple las propiedades prescritas para un material de sellado o adhesivo 35 recientemente requeridas en el campo de los semiconductores.

40 El polvo de resina fenólica de acuerdo con el ejemplo de referencia se puede utilizar también de forma adecuada como precursor de un material de carbono funcional tal como carbón activo, un material para electrodo de carbono o un tamiz molecular de carbono, por ejemplo. El diámetro promedio de partícula de las partículas de resina fenólica se ajusta para que no sea superior a 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente no superior a 10  $\mu\text{m}$ , y el índice de partículas individuales se ajusta para que sea al menos 0,7, en donde la propiedad de relleno espacial del polvo de carbono obtenido mediante ignición se ve notablemente mejorada. Por tanto, el comportamiento del material funcional de carbono por unidad de volumen 45 o por unidad de superficie por unidad de peso se puede mejorar notablemente usando el polvo de resina fenólica de acuerdo con el ejemplo de referencia. Además, un líquido de dispersión preparado mediante dispersión del material funcional de carbono obtenido a partir del polvo de resina fenólica de acuerdo con el ejemplo de referencia en un medio líquido como el agua, por ejemplo, tiene tales propiedades que el mismo presenta baja viscosidad también en una región de concentración elevada. El líquido de dispersión que tiene tales propiedades se puede utilizar 50 adecuadamente cuando se prepara un electrodo recubierto de carbono, por ejemplo. Dicho polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia se puede aplicar no solamente al uso anteriormente mencionado, sino también en una amplia gama de campos industriales como material para moldeo, pintura, material refractario, fabricación de papel, material de fricción, un abrasivo y un adhesivo.

55 Aunque un método de pulverización de una resina fenólica endurecida se puede considerar un método convencional para obtener un polvo fino de resina fenólica no termofusible, la forma es tan indeterminada que no se puede obtener ninguna sustancia granular que tenga buenas propiedades de llenado con este método.

60 La Fig. 1 muestra una micrografía de barrido electrónico (denominada a partir de ahora en el presente documento como fotografía SEM) de un ejemplo preferido de un polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia. Como se muestra en la Fig. 1, el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia es un polvo de resina fenólica que tiene partículas de diámetro diminuto, y la cantidad de aglomerados secundarios resultantes de la agregación de estas partículas (partículas primarias) es pequeña. El polvo de resina fenólica que se muestra en la Fig. 1 es un polvo de resina fenólica tal que el diámetro promedio de partícula 65 definido a continuación es de 5  $\mu\text{m}$  y el índice de partículas individuales es 1,0.



El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia se describe detalladamente. El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia es una resina fenólica no termofusible que consiste en un producto de la reacción entre un compuesto fenólico y un aldehído. El producto de la reacción entre un compuesto fenólico y un aldehído significa básicamente un producto obtenido mediante una reacción de adición y una reacción de condensación de estos. El producto de reacción puede incluir parcialmente un producto obtenido mediante la reacción de adición de un compuesto fenólico y un aldehído. Aunque el compuesto fenólico no está especialmente limitado, se pueden citar fenol, naftol, hidroquinona, resorcina, xilanol y pirrogalol, por ejemplo. El compuesto fenólico puede ser de un tipo, o al menos dos tipos se pueden combinar y utilizar. En particular, el compuesto fenólico es preferentemente fenol, teniendo en cuenta el equilibrio entre el comportamiento de la resina fenólica obtenida y el coste.

Aunque el aldehído no está especialmente limitado, se pueden citar formaldehído, paraformaldehído, glioxal y benzaldehído, por ejemplo. El aldehído puede ser de un tipo, o al menos dos tipos se pueden combinar y utilizar. En particular, el aldehído es preferentemente formaldehído, paraformaldehído, o una mezcla de ambos.

En esta memoria descriptiva, "no termofusible" significa que el polvo de resina fenólica no se suelda mediante una condición específica de presión a alta temperatura, y de forma más específica, el término se define como una propiedad tal que el polvo de resina fenólica no forma una placa plana, las partículas de resina fenólica no se deforman, o las partículas de resina fenólica no se adhieren entre sí mediante fusión y/o soldadura cuando aproximadamente 5 g de una muestra de polvo de resina fenólica se introducen entre dos placas de acero inoxidable de 0,2 mm de espesor y se comprimen en una prensa previamente calentada a 100 °C con una carga total de 50 kg durante dos minutos. Dicha propiedad se puede suministrar durante la producción del polvo de resina fenólica sintetizando la resina fenólica mediante reacción entre un compuesto fenólico y un aldehído, y a continuación reticulando y endureciendo esta resina fenólica. El reticulado y el endurecimiento se pueden llevar a cabo calentando un líquido de reacción donde se realiza la reacción entre el compuesto fenólico y el aldehído, por ejemplo.

La solubilidad del polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia en metanol en ebullición es preferentemente menor del 30 %, más preferentemente menor del 20 %. En esta memoria descriptiva, "solubilidad en metanol en ebullición" denota el contenido de componentes del polvo de resina fenólica solubles en metanol, y de forma más específica, el término se define como un valor calculado en el siguiente ensayo: En otras palabras, aproximadamente 10 g de una muestra de resina fenólica se pesan con precisión, se calientan en aproximadamente 500 ml de metanol prácticamente anhidro a temperatura de reflujo durante 30 minutos, a continuación se filtra a través de un filtro de vidrio n° 3, y el residuo que queda en el filtro de vidrio se lava adicionalmente con aproximadamente 100 ml de metanol anhidro. Después, el residuo lavado en el filtro de vidrio se seca a 40 °C durante cinco horas, y este residuo se pesa posteriormente con precisión. El valor calculado mediante la siguiente fórmula [2] se considera como la "solubilidad en metanol en ebullición":

**solubilidad en metanol en ebullición (% en peso) = (diferencia entre el peso de una muestra de resina fenólica y el peso del residuo seco)/(peso de la muestra de resina fenólica) x 100 [2]**

La "solubilidad en metanol en ebullición", que no es un criterio directo de que esta resina fenólica sea "no termofusible" o no, puede ser una indicación para conocer el grado de termofusibilidad de la resina fenólica. En otras palabras, la termofusibilidad tiende a reducirse a medida que la "solubilidad en metanol en ebullición" se reduce. Si la solubilidad en metanol en ebullición es igual o mayor del 30 %, la resina fenólica puede mostrar termofusibilidad debido a calentamiento o presurización durante el uso, y las partículas se pueden deformar o soldar.

El diámetro promedio de partícula de las partículas (partículas primarias) que constituyen el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la presente invención no es superior a 20 µm, preferentemente no superior a 10 µm, tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento. El diámetro promedio de partícula también se ajusta para que no sea mayor de 10 µm, ya que la propiedad de llenado y la baja viscosidad durante la aplicación del polvo de resina fenólica de acuerdo con el ejemplo de referencia a una carga orgánica con un material funcional de carbono y una baja viscosidad durante su aplicación a un líquido de dispersión se pueden mejorar adicionalmente. En esta memoria descriptiva, "diámetro promedio de partícula" denota un valor de una frecuencia acumulada del 50 % en una distribución de frecuencia obtenida con un método de medida que utiliza un equipo de medición del tamaño de partícula mediante difracción láser, es decir, dispersión de la difracción laser (método Microtrac). Como aparato para medir el tamaño de las partículas mediante difracción láser, se puede utilizar adecuadamente el Microtrac X100 de Nikkiso Co.

Si el diámetro promedio de partícula de las partículas de resina fenólica no termofusible supera los 20 µm, es posible que el contenido de cloro no se reduzca lo suficiente con un método para producir un polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia descrito posteriormente. También, en este sentido, el diámetro promedio de partícula de las partículas de resina fenólica no termofusible se ajusta para que sea preferentemente no superior a 20 µm, se ajusta más preferentemente para que no sea superior a 10 µm.

El índice de partículas individuales del polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia es al menos 0,7, preferentemente al menos 0,8. Si el índice de partículas individuales es inferior a 0,7, la propiedad de

llenado y la baja viscosidad durante la aplicación de una carga orgánica para un material sellante para semiconductor o un adhesivo para un semiconductor o un material funcional de carbono y una baja viscosidad durante su aplicación a un líquido de dispersión tiende a ser insuficiente. En esta memoria descriptiva, "partículas individuales" denotan partículas primarias que no forman aglomerados secundarios resultantes de la agregación, e "índice de partículas individuales" denota una relación en un caso de dispersar el polvo de resina fenólica en gotículas de agua, para una observación al microscopio óptico y un recuento del número total de partículas primarias y el número de partículas individuales en un campo visual seleccionado al azar que contenga 300 partículas primarias, es decir, el número de partículas individuales/el número total de partículas primarias.

El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia tiene una distribución del tamaño de partícula estrecha. Más específicamente, el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula de las partículas (partículas primarias) que constituyen el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia preferentemente no es superior a 0,65. El coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula más preferentemente no es superior a 0,6. En esta memoria descriptiva, el "coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula" es un valor calculado mediante la siguiente fórmula [1]:

$$\text{coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula} = (d_{84\%} - d_{16\%}) / (2 \times \text{diámetro promedio de partícula}) \quad [1]$$

En la fórmula [1] anterior,  $d_{84\%}$  y  $d_{16\%}$  representan tamaños de partícula que tienen frecuencias acumuladas del 84 % y del 16 % en una distribución de frecuencia obtenida mediante dispersión de la difracción láser, respectivamente, y el diámetro promedio de partícula es el diámetro promedio de partícula anteriormente definido. El coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula también está configurado para que no sea mayor de 0,65 de tal forma que una propiedad de llenado y baja viscosidad durante su uso como una carga orgánica para un material de sellado para un semiconductor o un adhesivo para un semiconductor o una propiedad de llenado espacial en una aplicación a un material de carbono funcional, por ejemplo, se pueda mejorar adicionalmente, cuando se proporciona un polvo de resina fenólica de aplicación a una amplia gama de campos industriales como material de moldeo, pintura, material refractario, fabricación de papel, material de fricción, abrasivo y adhesivo. Como aparato para medir el tamaño de las partículas mediante difracción láser, se puede utilizar adecuadamente el Microtrac X100 de Nikkiso Co.

Para mejorar el comportamiento del material de sellado para un semiconductor o similar, es preferible que el factor de llenado de una carga introducida en el aglomerante de la resina mejore. Como método para mejorar el factor de llenado de una carga esférica, se puede citar un método para combinar cargas que tengan diferentes tamaños de partícula. En otras palabras, se trata de un método para realizar una combinación/diseño de tal forma que una carga más pequeña se introduzca exactamente entre los huecos de una carga más grande. Aunque la sílice fundida se emplea generalmente como carga para un material de sellado, por ejemplo, materiales de sílice fundida que tienen diferentes tamaños de partícula promedio se mezclan y se utilizan para mejorar el factor de llenado. En aplicación de este tipo de técnica, se necesita una carga que tenga un diámetro promedio de partícula deseado y que tenga una distribución de tamaño de partícula estrecha. De acuerdo con el ejemplo de referencia, se puede proporcionar una carga orgánica para un material de sellado para un semiconductor también aplicable a dicha combinación/diseño. Además, en un campo específico de un adhesivo o similar utilizado para pegar una oblea de CI a un sustrato, por ejemplo, resulta que para dicho campo la mera presencia de una cantidad muy pequeña de una carga que tenga un diámetro de partícula grande (es decir, que tenga una distribución del tamaño de partícula amplia) tiene una influencia negativa sobre el espesor de una capa de unión que causa dificultades durante el uso incluso si el diámetro promedio de partícula es pequeño. De acuerdo con el ejemplo de referencia, se puede proporcionar un polvo de resina fenólica no termofusible que también se puede aplicar de manera adecuada en un campo de ese tipo.

La forma de partícula del polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia es preferiblemente tan próxima a una forma esférica como sea posible. Más específicamente, la esfericidad es preferentemente al menos 0,5, más preferentemente al menos 0,7, especialmente preferentemente al menos 0,9. A medida que el tamaño de partícula es más cercano a la forma esférica, es decir, a medida que la esfericidad se acerca a 1,0, la propiedad de llenado y la baja viscosidad durante el uso como carga orgánica para un material de sellado para un semiconductor o un adhesivo para un semiconductor y la propiedad de relleno espacial durante la aplicación al material de carbono funcional, por ejemplo, se pueda mejorar adicionalmente, cuando se proporciona un polvo de resina fenólica de aplicación a una amplia gama de campos industriales como material de moldeo, pintura, material refractario, fabricación de papel, material de fricción, abrasivo y adhesivo. En esta memoria descriptiva, "esfericidad" denota, en el caso de decidir aleatoriamente un campo visual que contenga 300 partículas primarias durante la observación al microscopio óptico, se seleccionan 10 partículas primarias que tengan las relaciones de aspecto más bajas (es decir, cociente de ejes menores/ejes mayores) y medir las relaciones de aspecto de sus perfiles proyectados como los respectivos de estas 10 partículas primarias, el promedio de estas 10 relaciones de aspecto.

El contenido en fenol libre en el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia es preferentemente no superior a 500 ppm. Este contenido de fenol libre es más preferentemente no superior a 300 ppm, adicionalmente preferentemente no superior a 200 ppm. El contenido en fenol libre está configurado para que no sea superior a 500 ppm de forma que se pueda mejorar la seguridad durante la manipulación de la resina fenólica y la seguridad de los productos en el caso de aplicar esta resina fenólica a diferentes productos. En esta memoria

descriptiva, el "contenido en fenol libre" se define como un valor calculado en el siguiente ensayo: En otras palabras, aproximadamente 10 g de una muestra de resina fenólica se pesan con precisión, se extraen en 190 ml de metanol a temperatura de reflujo durante 30 minutos, y se filtra a través de un filtro de vidrio. La concentración de compuesto fenólico en el filtrado se determina mediante cromatografía líquida, y se calcula el peso del compuesto fenólico en el filtrado. La relación entre el peso de este compuesto fenólico y el peso de la muestra, es decir, el peso del compuesto fenólico/el peso de la muestra de resina fenólica se considera como el "contenido en fenol libre".

Además, y el contenido en cloro en el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia es preferentemente no superior a 500 ppm. En el campo de los semiconductores, se requiere material electrónico exento de halógeno por motivos de seguridad con respecto al medio ambiente y la salud, y para mejorar las propiedades electrónicas de la corrosividad de los alambres finos, y el contenido de cloro es preferentemente menor. Si el contenido de color supera 500 ppm, la constante dieléctrica de una composición de resina que contiene el polvo de resina fenólica no termofusible se ve afectada, un contacto o similar se puede corroer con facilidad, y el polvo de resina fenólica no termofusible no cumple las características necesarias como material de sellado para un semiconductor o un adhesivo para un semiconductor. El contenido de cloruro es preferentemente no superior a 100 ppm, y el polvo de resina fenólica no termofusible se puede emplear de manera más adecuada como material de sellado para un semiconductor o un adhesivo para un semiconductor con ese contenido. En esta memoria descriptiva, el "contenido de cloro" es un contenido de cloro calculado con el siguiente método de medida:

Equipo de medida: Analizador de fluorescencia de rayos ZSX100E de Rigaku Corporation

Método de medida: Una muestra de medición (partículas de resina fenólica no termofusible) y aglutinante en polvo para medición se comprimen para formar un aglomerado de medición, y a continuación se realiza un análisis de fluorescencia de rayos x es un modo de barrido EZ con el equipo de medida anteriormente citado. Un valor medido de intensidad de difracción de un rayo  $K\alpha$  del cloro se normaliza a partir de una fórmula molecular estimada ( $C_7H_6O_1$ ) de una sustancia de resina fenólica endurecida, y se considera como el contenido de cloro (p/p). Aunque no solo se incluyen los iones cloro, también se incluyen los átomos de cloro de un compuesto organoclorado, o similar en el objeto de la medición por fluorescencia de rayos x, no se introduce intencionadamente ningún compuesto de cloro cuando la resina fenólica no termofusible se produce según el método de acuerdo con el ejemplo de referencia descrito posteriormente, por ejemplo, y por tanto, se puede decir que el contenido en cloro obtenido a partir de la medición por fluorescencia de rayos x, es sustancialmente igual al contenido en ion cloro.

Aunque el método para producir el polvo de resina fenólica no termofusible que tiene las excelentes propiedades anteriormente mencionadas no está especialmente limitado, se puede utilizar el siguiente método.

<Método para producir polvo de resina fenólica no termofusible >

El método para producir un polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia comprende preferentemente las siguientes etapas (1) a (3). Las respectivas etapas se describen ahora detalladamente.

1.

(1) Una etapa de formación del polvo de resina fenólica para formar un polvo de resina fenólica por reacción de un aldehído y un compuesto fenólico en un medio acuoso en presencia de un catalizador ácido que tiene una concentración molar de al menos 2,0 mol/l en un líquido de reacción y un agente de protección coloidal,

(2) una etapa de supresión de la termofusión para formar un polvo de resina fenólica no termofusible mediante el calentamiento del líquido de reacción que contiene el polvo de resina fenólica anteriormente mencionado, y

(3) una etapa de separación-lavado del polvo de resina fenólica no termofusible anteriormente mencionado del líquido de reacción y lavar el mismo.

(1) Etapa de formación del polvo de resina fenólica

En esta etapa, el polvo de resina fenólica se forma haciendo reaccionar el aldehído y el compuesto fenólico en un medio acuoso en presencia de un catalizador ácido y el agente coloidal de protección. Aunque el aldehído no está especialmente limitado, se pueden citar formaldehído, paraformaldehído, glioxal y benzaldehído, por ejemplo. El aldehído puede ser de un tipo, o al menos dos tipos se pueden combinar y utilizar. En particular, el aldehído es preferentemente formaldehído, paraformaldehído, o una mezcla de ambos. Aunque una de las características del método de acuerdo con el ejemplo de referencia se encuentra en el punto del uso de un catalizador ácido a concentración elevada, como se describe más adelante, el paraformaldehído se despolimeriza en esas condiciones cuando el paraformaldehído, que es un polímero de formaldehído, se utiliza como el aldehído y, por tanto, es teóricamente el formaldehído que contribuye de forma importante a la reacción. El tipo de aldehído utilizado y la carga del mismo se seleccionan preferentemente de tal forma que el aldehído se disuelve en el medio acuoso de reacción.

Aunque el compuesto fenólico no está especialmente limitado, se pueden citar fenol, naftol, hidroquinona, resorcina, xilanol y pirrogalol, por ejemplo. El compuesto fenólico puede ser de un tipo, o al menos dos tipos se pueden combinar y utilizar. En particular, el compuesto fenólico es preferentemente fenol, teniendo en cuenta el equilibrio entre la solubilidad en agua y el comportamiento de la resina fenólica obtenida y el coste. El tipo de compuesto fenólico

utilizado y la carga del mismo se seleccionan preferentemente de tal forma que el compuesto fenólico se disuelve en el medio acuoso de reacción.

Más específicamente, la carga (cantidad alimentada) del compuesto fenólico se selecciona preferentemente de tal forma que la concentración (relación en peso) del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de la reacción no es superior a 10 % en peso cuando el fenol o similar se utiliza como el compuesto fenólico, por ejemplo. Cuando se emplea un compuesto fenólico (naftol o similar, por ejemplo), que tiene una solubilidad en agua más baja, se utiliza de forma deseable una concentración más baja, con el fin de garantizar la disolución en el medio acuoso de la reacción y hacer que el polvo de resina fenólica presente excelentes propiedades (un diámetro promedio de partícula diminuto y un elevado índice de partículas individuales, por ejemplo). El "peso total del líquido de reacción" denota el peso total del compuesto fenólico, el aldehído, el catalizador ácido, el agente coloidal de protección y el medio acuoso. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción se ajusta de tal forma que no sea superior al 10 % en peso, de forma que el control de temperatura desde la etapa de inicio de reacción hasta la etapa de formación del polvo de resina fenólica se puede realizar con facilidad. En el caso de iniciar la reacción a una temperatura aproximadamente normal, por ejemplo, no se produce una generación de calor excesiva resultante de una reacción incontrolada o similar que aparece especialmente en la etapa inicial de la reacción cuando la concentración del compuesto fenólico se configura para que no sea superior al 10 % en peso, por lo que se puede formar un polvo de resina fenólica que tenga un diámetro promedio de partícula pequeño y pueda inhibir la agregación secundaria, mientras que al mismo tiempo se realiza el control de temperatura. Aunque la concentración (relación en peso) del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción puede superar el 10 % en peso, el control de temperatura en la reacción debe poder realizarse adecuadamente en ese caso.

La carga (cantidad alimentada) del aldehído anteriormente mencionado se selecciona preferentemente de tal manera que la relación molar alimentada del compuesto fenólico con respecto al aldehído no es superior a 0,9. La relación molar de alimentación del compuesto fenólico con respecto al aldehído preferentemente no es superior a 0,75, adicionalmente preferentemente no superior a 0,5. La relación molar de alimentación del compuesto fenólico con respecto al aldehído se selecciona por tanto para que no sea superior a 0,9 para que se pueda formar el polvo de resina fenólica que tenga un diámetro promedio de partícula diminuto, inhibición de la agregación secundaria, una forma casi esférica, con una distribución del tamaño de partícula estrecha y que tenga un contenido en fenol libre pequeño. Además, la agregación secundaria se puede suprimir adicionalmente configurando la relación molar de alimentación del compuesto fenólico con respecto al aldehído para que no sea superior a 0,75. Para que estas características relacionadas con el polvo de resina fenólica sean más excelentes, la relación molar de alimentación del compuesto fenólico con respecto al aldehído se ajusta de una forma especialmente preferida para que no sea superior a 0,5. Aunque el límite inferior de la relación molar de alimentación del compuesto fenólico con respecto al aldehído no está especialmente limitado, la relación molar de alimentación del compuesto fenólico con respecto al aldehído se puede reducir aumentando la cantidad del aldehído en el intervalo disuelto en el medio acuoso, por ejemplo, la relación molar de alimentación del compuesto fenólico con respecto al aldehído es preferentemente al menos 0,1 teniendo en cuenta el uso eficaz de la materia prima.

Aunque en esta etapa el aldehído y el compuesto fenólico anteriormente mencionados reaccionan en medio acuoso, una de las características del método de producción de acuerdo con el ejemplo de referencia se basa en el punto de que esta reacción se realiza con el catalizador ácido de concentración elevada. Este catalizador ácido es preferentemente un catalizador ácido fuerte. Por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y ácido sulfúrico se pueden citar como dicho catalizador. En particular, el ácido clorhídrico es más preferible, teniendo en cuenta la facilidad de eliminación o las reacciones secundarias en caso de que quede parte del mismo. Los ácidos con un punto de ebullición suficientemente alto también se pueden utilizar suficientemente dependiendo del uso del polvo de resina fenólica. La "concentración elevada" significa específicamente que la concentración molar del catalizador ácido en el líquido de reacción es al menos 2,0 mol/l, más preferentemente al menos 3 mol/l cuando la reacción se inicia a una temperatura aproximadamente normal. En el caso de utilizar ácido clorhídrico como el catalizador ácido, la "concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción" denota la concentración del cloruro de hidrógeno en el líquido de reacción.

Para obtener un polvo de resina fenólica que tenga un diámetro promedio de partícula pequeño e inhibición de la agregación secundaria, especialmente un polvo de resina fenólica con una forma casi esférica, con una distribución del tamaño de partícula estrecha y que tenga un contenido en fenol libre pequeño además de lo anterior, la concentración molar del catalizador ácido en el líquido de reacción debe configurarse para ser al menos 2,0 mol/l cuando la reacción se inicia a una temperatura aproximadamente normal. En previsión de una velocidad de reacción adecuada para la producción industrial y de la resistencia al ácido de las instalaciones relacionadas, la concentración molar del catalizador ácido es preferentemente no superior a 6 mol/l. La temperatura inicial de la reacción es por tanto mayor que la temperatura normal, de forma que la concentración molar del catalizador ácido necesaria para conseguir una velocidad de reacción equivalente es algo menor que en el caso en que la temperatura inicial de la reacción sea aproximadamente la temperatura normal.

Otra característica del método de producción de acuerdo con el ejemplo de referencia se basa en el punto de que la reacción entre el aldehído y el compuesto fenólicos se realiza en presencia del agente coloidal de protección. El agente coloidal de protección contribuye a la formación del polvo de resina fenólica. Para formar un polvo de resina fenólica que tenga un diámetro promedio de partícula pequeño e inhibición de la agregación secundaria, especialmente un polvo de resina fenólica con una forma casi esférica, con una distribución del tamaño de partícula estrecha y que tenga

un contenido en fenol libre pequeño además de lo anterior, es necesario utilizar dicho agente coloidal de protección. En el ejemplo de referencia, se utiliza un agente coloidal de protección soluble en agua preferentemente como el agente coloidal de protección. Por ejemplo, un derivado de polisacárido soluble en agua se puede utilizar de forma adecuada como el agente coloidal de protección soluble en agua. Los ejemplos específicos del derivado de polisacárido soluble en agua que se puede utilizar de forma adecuada incluyen sales de metales alcalinos o sales de amonio de carboximetilcelulosa; adhesivos de almidón natural compuestos principalmente de un derivado de polisacárido soluble en agua tal como goma arábiga, acacia, goma guar o goma de garrofín. Aunque el grado de carboximetilación de la celulosa no está especialmente limitado, cuando se utilizan sales de metales alcalinos o sales de amonio de carboximetilcelulosa, existe en el mercado un producto que tiene un grado de carboximetilación de aproximadamente un 75 %, y se puede utilizar de manera adecuada. Cuando el agente coloidal de protección se obtiene en forma de polvo seco, este se puede añadir directamente y disolverse en el líquido de reacción, o bien, se puede preparar con antelación una solución acuosa del agente coloidal de protección y esta se puede añadir al líquido de reacción.

La carga del agente coloidal de protección anteriormente mencionado, que no está especialmente limitada, es preferentemente de 0,01 al 3 % en peso de la carga del compuesto fenólico anteriormente mencionado en peso de sólido. Si la carga del agente coloidal de protección es inferior al 0,01 % en peso, es insuficiente para configurar el diámetro promedio de partícula de las partículas de resina fenólica a un valor que no sea superior a 20  $\mu\text{m}$ , y se requiere el control del tamaño de partícula con otro parámetro tal como la carga de compuesto fenólico o la velocidad de agitación, por ejemplo. Para configurar el diámetro promedio de partícula de las partículas de resina fenólica a un valor que no sea superior a 10  $\mu\text{m}$ , la carga del agente coloidal de protección se ajusta preferentemente a al menos 0,04 % en peso de la carga del compuesto fenólico. Si la carga del agente coloidal de protección es mayor del 3 % en peso de la carga del compuesto fenólico, la tasa de separación tiende a disminuir en la etapa de separación-lavado descrita posteriormente debido al aumento en la viscosidad del líquido de reacción, se debe prestar especial atención. Se debe mencionar especialmente que el diámetro promedio de partícula de las partículas de resina fenólica se puede controlar ajustando la carga del agente coloidal de protección si la carga del agente coloidal de protección está en el intervalo anteriormente mencionado, especialmente si la carga del agente coloidal de protección es de 0,02 a 1 % en peso de la carga del compuesto fenólico.

Aunque el agua, o un disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico acuoso se pueden citar como el medio acuoso anteriormente mencionado, en el ejemplo de referencia se utiliza preferentemente un disolvente de agua. La carga del medio acuoso se selecciona de esta forma para que la concentración del catalizador ácido esté en el intervalo anteriormente mencionado, y preferentemente seleccionada de forma que la concentración del compuesto fenólico esté adicionalmente en el intervalo preferido anteriormente mencionado.

Los métodos específicos para realizar la reacción con los anteriormente mencionados, el compuesto fenólico, el catalizador ácido y el agente coloidal de protección se van a describir a continuación. Los dos siguientes métodos se pueden citar como los métodos específicos de la reacción: (i) Un método para preparar una mezcla líquida mezclando el catalizador ácido, el agente coloidal de protección y el aldehído en el medio acuoso y posteriormente añadir el compuesto fenólico con agitación del medio líquido, y (ii) un método para preparar una mezcla líquida mezclando el agente coloidal de protección, el aldehído y el compuesto fenólico en el medio acuoso y posteriormente añadir el catalizador ácido mientras se agita el medio líquido.

En cada uno de los métodos (i) y (ii) anteriormente mencionados, el líquido mezclado anteriormente mencionado es preferentemente una solución prácticamente homogénea. En otras palabras, los solutos mezclados en el medio acuoso están preferentemente completamente disueltos, o al menos prácticamente completamente disueltos. En la preparación del líquido mezclado, el orden de mezclado no está especialmente limitado. La temperatura para iniciar la reacción de este líquido mezclado, que no está especialmente limitada, es preferentemente aproximadamente de 10 a 50 °C, más preferentemente aproximadamente de 20 a 40 °C.

En el método (i) anteriormente mencionado, la reacción entre el aldehído y el compuesto fenólico se lleva a cabo mediante adición del compuesto fenólico mientras se agita el líquido mezclado anteriormente mencionado. La adición del compuesto fenólico se puede realizar añadiendo directamente el compuesto fenólico al líquido mezclado, o el compuesto fenólico puede estar previamente disuelto en agua, de forma que es esta solución acuosa la que se añade al líquido mezclado. Esta reacción preferentemente está controlada de forma que la temperatura de reacción es de aproximadamente 10 a 60 °C, preferentemente de aproximadamente 20 a 50 °C. La velocidad de reacción tiende a ser pequeña si la temperatura de reacción está por debajo de aproximadamente 10 °C, aunque existe la posibilidad de ocasionar el engrosamiento del diámetro de partícula o aumentar la cantidad de aglomerados secundarios si la temperatura de reacción supera los 60 °C. La temperatura para iniciar la reacción del líquido mezclado anteriormente mencionado se ajusta de esta forma de aproximadamente 20 a 30 °C alrededor de la temperatura normal, y la concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción se ajusta de tal forma que no sea superior al 10 % en peso con el fin de no producir una cantidad de calor excesiva, por lo que la reacción se puede llevar a cabo en el intervalo de temperatura preferida anteriormente mencionado por lo que no se realiza demasiado control de la temperatura.

En el método (ii) anteriormente mencionado, la reacción entre el aldehído y el compuesto fenólico se lleva a cabo mediante adición del catalizador ácido mientras se agita el líquido mezclado anteriormente mencionado. La adición del

catalizador ácido puede realizarse de una vez, o se puede realizar mediante goteo durante un tiempo constante. Además, la adición del catalizador ácido puede realizarse directamente añadiendo el catalizador ácido al líquido mezclado (cuando se utiliza el ácido clorhídrico como el catalizador ácido, el ácido clorhídrico concentrado se puede añadir directamente, por ejemplo), o bien, el catalizador ácido (ácido clorhídrico concentrado, por ejemplo) se puede diluir con agua, de forma que la solución diluida del catalizador se añada al líquido mezclado. La temperatura de reacción se controla preferentemente para que sea aproximadamente de 10 a 60 °C, preferentemente de 20 a 50 °C, análogamente al caso (i) anteriormente mencionado.

Aunque el líquido de reacción se enturbia gradualmente (suspende) y el polvo de resina fenólica se forma a medida que la reacción progresa en cada uno de los métodos (i) y (ii) anteriormente mencionados, dicho enturbiamiento normalmente se produce después de varias decenas de segundos hasta varios minutos después de la adición del compuesto fenólico o el catalizador ácido. Dicha tendencia es tal que el tiempo necesario para el enturbiamiento, es decir, la precipitación de las partículas de resina fenólica es más corta en el método (ii) que en el método (i). Aunque el líquido de reacción normalmente se vuelve de color rosa pálido a rosa oscuro tras el enturbiamiento, la reacción preferentemente se continúa hasta que dicha coloración se observa en el ejemplo de referencia. El tiempo hasta la coloración tras el enturbiamiento es generalmente de varias decenas de minutos a varias horas. Aunque haya sido necesario detener la agitación tras la precipitación de las partículas de resina fenólica en el método descrito en el Documento de patente 1 anteriormente mencionado para evitar que las partículas se aglomeren en forma de grumos pegajosos, la agitación se puede llevar a cabo de forma continua también después de la precipitación de las partículas de resina fenólica de acuerdo con el método de producción de la invención usando el agente coloidal de protección.

De acuerdo con el método de producción de la invención, por lo tanto, la temperatura del líquido de reacción puede controlarse de forma más estricta, y el líquido de reacción se puede someter a la etapa posterior sin termofusión en un estado donde el grado de polimerización y el grado de reticulación de la resina fenólica son uniformes. Esto puede contribuir a la homogeneidad del polvo de resina fenólica finalmente obtenido.

## (2) Etapa de supresión de la termofusión

En esta etapa, el polvo de resina fenólica se vuelve no termofusible mediante el calentamiento de líquido de reacción que contiene el polvo de resina fenólica anteriormente mencionado. Dicha no termofusibilidad se consigue reticulando y endureciendo la resina resultante del calentamiento. La temperatura de calentamiento del líquido de reacción en esta etapa es preferentemente al menos 60 °C, más preferentemente al menos 70 °C. Además, la temperatura de calentamiento para el líquido de reacción es preferentemente no superior a 100 °C, más preferentemente no superior a 90 °C. Si la temperatura de calentamiento es inferior a 60 °C, existe una posibilidad de no obtener una no termofusibilidad suficiente. La no termofusibilidad suficiente aquí mencionada significa que el polvo de resina fenólica tiene la "no termofusibilidad" definida anteriormente. Si la temperatura de calentamiento supera los 100 °C, por otra parte, existe la posibilidad de que se requiera un reactor que tenga un condensador o deba tenerse en cuenta la resistencia al ácido de las instalaciones relacionadas. Incluso si la temperatura de calentamiento está en un nivel relativamente bajo de aproximadamente 60 °C, se puede suministrar una no termofusibilidad suficiente proporcionando un tiempo de retención suficiente. El polvo de resina fenólica se puede ajustar a un grado de polimerización deseado y un grado de reticulación deseado en respuesta al uso mediante el ajuste de la temperatura de calentamiento y del tiempo de calentamiento en los intervalos preferidos anteriormente mencionados.

El tiempo de calentamiento, que no está especialmente limitado siempre que se puede suministrar una no termofusibilidad suficiente al polvo de resina fenólica, es típicamente de varios minutos a varias horas, dependiendo de la temperatura de calentamiento. Cuando se avanza a la siguiente etapa tras finalizar este tratamiento térmico, el líquido de reacción se puede enfriar a una temperatura adecuada, o bien, el proceso puede avanzar a la siguiente etapa como tal sin enfriar el líquido de reacción.

## (3) Etapa de separación-lavado

En esta etapa, el polvo de resina fenólica no termofusible obtenido se separa del líquido de reacción y se lava. Filtración o compresión, por ejemplo, se pueden utilizar de forma adecuada como el método de separación. Como equipo para esta operación de separación, se puede usar un filtro, un deshidratador centrífugo, una prensa de cintas o un filtro prensa., por ejemplo. Un método de separación que utiliza evaporación tal como una destilación a presión reducida o secado por pulverización tiene la posibilidad de dañar el equipo debido al líquido de reacción que contiene el catalizador ácido a concentración elevada. Cuando se realiza la operación de separación mediante filtración, se puede utilizar un auxiliar de filtración tal como tierra de diatomeas o un floculante. El polvo de resina fenólica de acuerdo con el ejemplo de referencia tiene un peso específico de aproximadamente 1,2 a 1,3, y sedimenta en reposo y, por tanto, se puede realizar una operación preliminar como la decantación antes de esta operación de separación.

Después, el polvo de resina fenólica separado se lava. La reacción prácticamente completa finaliza con esta operación de lavado. Como método específico de lavado, se pueden citar, (i) un método para añadir una solución de lavado a una torta de resina fenólica separada en la operación de separación anteriormente mencionada (vertido de la solución de lavado sobre la torta de resina fenólica separada sobre el filtro y eliminar la solución de lavado mediante purga de gas o succión, por ejemplo), o (ii) un método para dispersar la torta de resina fenólica separada en la solución de lavado y

realizar posteriormente de nuevo la operación de separación, por ejemplo. Como solución de lavado, se puede utilizar agua de forma adecuada. El componente ácido se puede eliminar de la torta de resina fenólica por lavado de la misma con agua.

5 Como parte de la operación de lavado, o en lugar de la operación de lavado con agua anteriormente mencionada, se puede realizar una operación de neutralización poniendo la torta de resina fenólica en contacto con una solución acuosa básica. La reacción de neutralización se realiza de modo que el componente catalizador ácido contenido en la resina fenólica se pueda eliminar de forma eficaz. Como solución acuosa básica utilizada en la reacción de neutralización, se emplea preferentemente una solución básica débil orgánica o inorgánica. Cuando se emplea una  
10 solución fuertemente básica concentrada, existe la posibilidad de que las partículas de resina fenólica se decoloren o se disuelvan. Como solución básica débil, se puede usar de forma adecuada una solución diluida de amoníaco, por ejemplo. Esto se debe, cuando se utiliza la solución diluida de amoníaco, la sal formada es soluble en agua y, por tanto, esta sal se puede eliminar por lavado con agua mientras que el propio amoníaco se puede sublimar/eliminar mediante calentamiento.

15 Para extraer/separar los iones cloro infiltrados dentro del polvo de resina fenólica por la reacción, el polvo de resina fenólica separado se lava preferentemente con un alcohol y/o una solución alcalina. Para realizar eficazmente la extracción/separación de los iones cloro, también se puede llevar a cabo el lavado anteriormente mencionado con agua para eliminar por lavado el líquido de reacción de la superficie de la resina fenólica o bien también se puede usar  
20 una operación de neutralización de los iones cloro de la superficie de la resina fenólica con una solución alcalina.

Se puede emplear un disolvente de lavado (medio de lavado de la solución) empleado para extraer/separar los iones cloro que puede ser el alcohol o la solución alcalina o ambos. El contenido en ion cloro del polvo de resina fenólica no termofusible puede reducirse efectivamente por el lavado con el alcohol y/o la solución alcalina. Más específicamente,  
25 el contenido en cloro en el polvo de resina fenólica no termofusible se puede reducir a no más de 500 ppm, y también es posible reducir el contenido de cloro a no más de 100 ppm o inferior.

Se debe mencionar especialmente que el contenido en ion cloro en el polvo de resina fenólica no termofusible se puede reducir por lavado del mismo con el alcohol y/o la solución alcalina ya que el diámetro promedio de partícula del  
30 polvo de resina fenólica no termofusible es lo suficientemente diminuto y el índice de partículas individuales es alto. En otras palabras, es difícil reducir el contenido en ion cloro en el polvo de resina fenólica no termofusible con el alcohol y/o la solución alcalina si el diámetro promedio de partícula del polvo de resina fenólica no termofusible es grande, o el índice de partículas individuales es bajo. También en este punto, por lo tanto, se requiere en el ejemplo de referencia que el diámetro promedio de partícula del polvo de resina fenólica no termofusible no sea superior a 20  $\mu\text{m}$  y que el  
35 índice de partículas individuales sea al menos 0,7.

Como ejemplo preferido de un método específico de lavado con el alcohol y/o de la solución alcalina, se puede citar un método para dispersar el polvo de resina fenólica no termofusible separado del líquido de reacción en el disolvente de lavado (medio de solución de lavado) y agitar el mismo durante un tiempo constante. Tal como se ha descrito  
40 anteriormente en el presente documento, el polvo de resina fenólica no termofusible separada del líquido de reacción se puede prelavado anteriormente con agua o similar antes del lavado con el alcohol y/o de la solución alcalina. Como método de prelavado, se puede citar un método para dispersar el polvo de resina fenólica no termofusible separado del líquido de reacción en un medio líquido tal como agua, por ejemplo, y agitación del mismo a temperatura ordinaria hasta una temperatura inferior a 100 °C. Más preferentemente, se emplea agua caliente en el prelavado. Sin embargo,  
45 aunque el contenido de cloro se puede reducir hasta cierto punto con este prelavado, es imposible reducir el contenido de cloro hasta una cantidad no superior a 500 ppm solamente mediante este prelavado o se requiere un tiempo extremadamente prolongado para reducir el contenido de cloro a un valor no superior a 500 ppm y, por tanto, el lavado con el alcohol y/o de la solución alcalina se realiza preferentemente, para reducir lo suficientemente  
50 el contenido de cloro.

El alcohol no está especialmente limitado, pero se pueden citar metanol, etanol, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, alcohol isobutílico, alcohol s-butílico, alcohol t-butílico, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol y propilenglicol, por ejemplo. Como se describe más adelante, la temperatura de transición vítrea del  
55 polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia es de aproximadamente 80 a 200 °C, y si la operación de extracción con el alcohol se realiza en una región que supera esta temperatura, la velocidad de extracción aumenta notablemente. Cuando se realiza la extracción de cloro con un alcohol que tiene un bajo punto de ebullición endicha región de temperatura preferida, se debe utilizar un autoclave o similar. Cuando se emplea un alcohol que tiene un punto de ebullición elevado, la operación de extracción en la región de temperatura preferida anteriormente mencionada puede realizarse a temperatura normal, mientras que la operación de secado tras el lavado  
60 (extracción) se puede complicar. Teniendo en cuenta estos puntos, entre los alcoholes ilustrados, el etilenglicol, que tiene un punto de ebullición intermedio con respecto a la temperatura de transición vítrea de la resina fenólica no termofusible y permitir una operación de lavado simple (extracción) y una operación de secado simple, se puede utilizar preferentemente. Como alcohol, solamente se puede utilizar un tipo, o al menos dos tipos se pueden utilizar conjuntamente.

65

La carga del alcohol, que no está especialmente limitada, se puede ajustar a al menos 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del contenido sólido del polvo de resina fenólica no termofusible separada del líquido de reacción, por ejemplo.

5 Preferentemente, la temperatura de lavado en el tratamiento de lavado que utiliza el alcohol es igual o superior a la temperatura de transición vítrea del polvo de resina fenólica no termofusible, más preferentemente una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea. El lavado de esta forma se realiza a una temperatura igual o superior a la temperatura de transición vítrea para convertir el polvo de resina fenólica no termofusible a un estado de caucho, de donde el cloro (especialmente los iones de cloro) contenidos en este polvo de resina fenólica se puede extraer eficazmente al alcohol. El límite superior de la temperatura de lavado, que no está especialmente limitada, se ajusta más preferentemente para que no sea superior a 250 °C, para evitar la pirólisis del polvo de resina fenólica no termofusible y el alcohol. La temperatura de transición vítrea del polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia es generalmente de aproximadamente 80 a 200 °C.

15 La condición de presión en el lavado con el alcohol no está especialmente limitada, pero el lavado se puede realizar a presión normal o bajo presión. Cuando se emplea un alcohol que tiene un punto de ebullición relativamente bajo, por ejemplo, el lavado se puede realizar bajo la presión, para configurar la temperatura de lavado a un nivel que sea igual o superior a la temperatura de transición vítrea del polvo de resina fenólica no termofusible. El tiempo de lavado, es decir, el tiempo de agitación del líquido de dispersión del polvo de resina fenólica no termofusible no está especialmente limitado, pero se puede ajustar de varios minutos a varias decenas de horas, por ejemplo.

El lavado anteriormente mencionado con el alcohol puede realizarse solamente una vez, o puede repetirse varias veces, para conseguir el contenido de cloro deseado.

25 La solución alcalina durante el lavado con la solución alcalina, que no está especialmente limitada, es preferentemente una solución alcalina débil. Cuando se emplea una solución fuertemente alcalina concentrada, existe la posibilidad de que las partículas de resina fenólica se decoloren o se disuelvan. Además, adicionalmente a lo anterior, una solución de hidróxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo, cuyo componente iónico es no volátil, tiene la posibilidad de permanecer también por la operación de secado tras el lavado. Como solución alcalina básica débil, se puede usar de forma adecuada una solución de amoníaco, una solución de piridina o una solución de dimetilamina, por ejemplo. En particular, la solución de amoníaco, que tiene elevada capacidad de eliminar el ion cloro, es más preferible. La concentración de amoníaco en la solución de amoníaco, que no está especialmente limitada, es preferentemente una concentración que supera el 0,5 % en peso al 30 % en peso, más preferentemente de 1 a 25 % en peso. Si la concentración de amoníaco no es superior a 0,5 % en peso, los iones cloro en el polvo de resina fenólica no se pueden extraer eficazmente a la solución de amoníaco. Si la concentración de amoníaco supera el 30 % en peso, por otra parte, existe la posibilidad de que las partículas de resina fenólica se decoloren o se disuelvan. Si la concentración de amoníaco supera el 30 % en peso, además, la presión de vapor es tan elevada que se necesita un condensador o se requiere el uso de un autoclave dependiendo de la temperatura de lavado (temperatura de extracción).

40 La carga de la solución alcalina no está especialmente limitada, pero se puede ajustar a al menos 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del contenido sólido del polvo de resina fenólica no termofusible separada del líquido de reacción, por ejemplo, dependiendo de la concentración de la sustancia alcalina contenida.

45 La temperatura de lavado en el tratamiento de lavado que utiliza la solución alcalina no está especialmente limitada, pero los iones de cloro se pueden eliminar eficazmente del polvo de resina fenólica no termofusible incluso a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del polvo de resina fenólica no termofusible. No hay que decirlo, el lavado se puede realizar a una temperatura igual o superior a la temperatura de transición vítrea del polvo de resina fenólica no termofusible. Puede ser posible de forma general extraer de forma más eficaz el cloro en un corto periodo de tiempo lavando el polvo de resina fenólica no termofusible a una temperatura igual o superior a la temperatura de transición vítrea. Cuando se realiza el lavado con la solución de amoníaco a temperatura elevada, se puede utilizar preferentemente un autoclave o similar. El límite superior de la temperatura de lavado, que no está especialmente limitada, se ajusta más preferentemente para que no sea superior a 250 °C, para evitar la pirólisis del polvo de resina fenólica no termofusible. El límite superior preferentemente no es superior a 100 °C.

55 La condición de presión en el lavado con la solución alcalina no está especialmente limitada, pero el lavado se puede realizar a presión normal o bajo presión. Además, el tiempo de lavado, es decir, el tiempo de agitación del líquido de dispersión del polvo de resina fenólica no termofusible no está especialmente limitado, pero se puede ajustar de varios minutos a varias decenas de horas, por ejemplo.

60 El lavado anteriormente mencionado con la solución alcalina puede realizarse solamente una vez, o puede repetirse varias veces, para conseguir el contenido de cloro deseado.

65 De acuerdo con el ejemplo de referencia, es también preferible lavar el polvo de resina fenólica no termofusible tanto con el alcohol como con la solución alcalina, para reducir lo suficientemente el contenido de cloro. En este caso, "tanto con el alcohol como con la solución alcalina" incluye i) un método para emplear un líquido mezclado del alcohol y la solución alcalina como el disolvente de lavado, ii) un método para lavar el polvo de resina fenólica no termofusible con



el alcohol y posteriormente lavar el mismo con la solución alcalina, y iii) un método para lavar el polvo de resina fenólica no termofusible con la solución alcalina y posteriormente lavar el mismo con la solución alcalina. Entre estos, los métodos ii) y iii) son preferibles, aunque el método iii) es más preferible ya que el contenido de cloro se puede reducir lo suficiente y también se puede eliminar una sustancia alcalina derivada de la solución alcalina utilizada.

En el ejemplo de referencia, se proporciona preferentemente una etapa (etapa de lavado posterior) para lavar el polvo de resina fenólica no termofusible con un medio líquido distinto del alcohol y la solución alcalina después del lavado anteriormente mencionado con el alcohol y la solución alcalina. Este medio líquido preferentemente no contiene impurezas iónicas, y se puede citar el agua pura o el agua de intercambio iónico como dicho medio líquido, por ejemplo. El alcohol o la solución alcalina que se adhiere al polvo de resina fenólica no termofusible y la sal formada durante la reacción de neutralización entre la solución alcalina y el catalizador ácido se eliminan mediante este lavado posterior. Se puede realizar una separación sólido-líquido entre el polvo de resina fenólica y la solución de lavado tras el lavado con el alcohol y/o la solución alcalina o después de la etapa de lavado posterior, análogamente a la etapa de separación anteriormente mencionada.

El polvo de resina fenólica lavado se puede usar en el estado que contiene el medio líquido sin secado, y dicho polvo de resina fenólica no termofusible que contienen el medio líquido también pertenece al intervalo del ejemplo de referencia. Por ejemplo, se puede usar un polvo de resina fenólica que contiene agua en el caso de preparar un líquido de dispersión acuosa, o similar. Como alternativa, se puede proporcionar una etapa de secado después de la etapa de lavado. Cuando se utiliza como carga orgánica, el polvo de resina fenólica no termofusible está preferentemente seco. Aunque el método de secado no está especialmente limitado, se puede citar un método que utiliza un secador de tipo bandeja estática, un secador ultrarrápido, o un secador de lecho fluidizado, por ejemplo. El secado se realiza de tal forma que se puede obtener un polvo de resina fenólica no termofusible que tenga una excelente fluidez con un contenido en medio líquido no superior a aproximadamente 5 %. Aunque se puede obtener un polvo de resina fenólica que tiene el índice de partículas individuales adecuado de acuerdo con el método de la invención realizando una ligera pulverización en caso necesario, el índice de partículas individuales se puede mejorar adicionalmente con un pulverizador o similar durante o después de dicha etapa de secado anteriormente mencionada.

De acuerdo con el método de la invención para producir un polvo de resina fenólica no termofusible anteriormente mencionado, un polvo de resina fenólica no termofusible que tiene un diámetro promedio de partícula no superior a 20  $\mu\text{m}$ , especialmente no superior a 10  $\mu\text{m}$ , que tiene un índice de partículas individuales de al menos 0,7 y que tiene preferentemente un contenido en cloro no superior a 500 ppm se puede producir mediante un método relativamente sencillo y por un método adecuado a la producción en masa. De acuerdo con el método de producción de la invención, además, se puede producir un polvo de resina fenólica no termofusible que tiene estas características, así como tener una distribución del tamaño de partícula estrecha, con partículas esféricas, y que tiene un contenido en fenol libre extremadamente bajo, y también es posible reducir el contenido de ion cloro a no más de 100 ppm. Dicho polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia se puede utilizar adecuadamente para su uso en semiconductores, por ejemplo.

#### <Composición de resina termoendurecible>

La composición de resina termoendurecible de acuerdo con el ejemplo de referencia contiene el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia anteriormente mencionado, resina epoxi y un agente de endurecimiento. El contenido en cloro en el polvo de resina fenólica no termofusible es preferentemente no superior a 500 ppm. Esta composición de resina termoendurecible contiene el polvo de resina fenólica no termofusible de la invención con un contenido reducido de cloro, especialmente en contenido en ion cloro, en donde el mismo se suministra con elevada resistencia térmica, comportamiento dinámico etc. pertenecientes a la resina fenólica, y se puede utilizar adecuadamente como material de sellado para un semiconductor y un adhesivo para un semiconductor. La elevada resistencia térmica de la composición de resina termoendurecible no solo es el resultado de la elevada resistencia térmica perteneciente al propio el polvo de resina fenólica no termofusible, sino que también es resultado del polvo de resina fenólica no termofusible y la resina epoxi que constituyen un material compuesto. En otras palabras, el polvo de resina fenólica no termofusible y la resina epoxi forman un material compuesto blando debido a la reacción entre un grupo hidroxilo de la estructura principal del fenol que pertenece al polvo de resina fenólica no termofusible y un grupo glicidilo de la resina epoxi. La resistencia de la interfase entre el polvo de resina fenólica no termofusible y la resina epoxi aumenta debido a la formación de dicho material compuesto, en donde la composición de resina termoendurecible de acuerdo con el ejemplo de referencia tiene una excelente resistencia térmica. Es también un factor de la elevada resistencia térmica que la diferencia entre el coeficiente de dilatación lineal del polvo de resina fenólica no termofusible y la resina epoxi sea pequeña.

En la composición de resina termoendurecible de acuerdo con el ejemplo de referencia, la carga de polvo de resina fenólica no termofusible que es una carga orgánica, que no está especialmente limitada, se puede ajustar de 20 a 900 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la cantidad total de la resina epoxi y un agente de endurecimiento del mismo cuando se utiliza la resina epoxi como resina aglutinante, por ejemplo. Cuando se utiliza la composición de resina termoendurecible como material de sellado para un semiconductor o un adhesivo para un semiconductor, la carga del polvo de resina fenólica no termofusible se ajusta preferentemente de 60 a 500 partes en peso, se ajusta más preferentemente de 300 a 400 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la cantidad total de la resina epoxi

y un agente de endurecimiento del mismo cuando se utiliza la resina epoxi como resina aglutinante. Si la carga es inferior a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la cantidad total de la resina epoxi y un agente de endurecimiento del mismo cuando se utiliza la resina epoxi como resina aglutinante, el efecto de suministrar resistencia térmica tiende a ser difícil de obtener. Si la carga supera 900 partes en peso, por otra parte, es difícil obtener una estructura densa ya que el polvo de resina fenólica no es termofusible, y la aplicación está generalmente limitada a un uso que no requiera densidad. Si el polvo de resina fenólica no termofusible en una cantidad superior a las 500 partes en peso se añade con respecto a 100 partes en peso de la cantidad total de la resina epoxi y el agente de endurecimiento del mismo, no se puede obtener una fluidez excelente como material de sellado para un semiconductor o el adhesivo para un semiconductor.

Como la resina epoxi, se puede utilizar una bien conocida, una resina epoxi de tipo éter de glicidilo o fenol se puede utilizar adecuadamente, por ejemplo. Los ejemplos específicos son el bisfenol A (o AD, S o F) glicidil éter, bisfenol A glicidil éter hidrogenado, aducto de óxido de etileno con bisfenol A glicidil éter, aducto de óxido de propileno con bisfenol A glicidil éter, resina novolac con glicidil éter de fenol, resina novolac con glicidil éter de cresol, resina novolac con glicidil éter, resina de naftaleno con glicidil éter, glicidil éter trifuncionalizado (o tetrafuncionalizado), resina fenólica con glicidil éter de ciclopentadieno, glicidil éter de ácido dimérico, glicidil amina trifuncionalizada (o tetrafuncionalizada) y resina de naftaleno con glicidil amina. Estos se pueden utilizar en solitario o en una combinación de al menos dos tipos.

El agente de endurecimiento se añade para endurecer la resina epoxi anteriormente mencionada. El agente de endurecimiento de la resina epoxi no está especialmente limitado, se puede utilizar una bien conocido. Los ejemplos específicos son un compuesto fenólico, amina alifática, amina cicloalifática, poliamina aromática, poliamida, anhídrido de ácido alifático, anhídrido de ácido cicloalifático, anhídrido de ácido aromático, dicianidamida, dihidrazida de ácido orgánico, complejo de trifluoruro de boro con amina, imidazol y amina terciaria, por ejemplo.

La carga del agente de endurecimiento, que no está especialmente limitada, se puede ajustar en el intervalo generalmente usado en este campo, y se puede ajustar de 5 a 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina epoxi, por ejemplo. Sin embargo, el agente de endurecimiento, añadido generalmente en un peso correspondiente al equivalente en epoxi de la resina epoxi, se añade preferentemente con una carga ligeramente menor que el peso correspondiente al equivalente en epoxi del ejemplo de referencia. Esto se debe a que el polvo de resina fenólica no termofusible reacciona con el grupo glicidilo del grupo epoxi en la superficie del mismo, o en las proximidades de la superficie, como se ha descrito anteriormente en el presente documento y, por tanto, el agente de endurecimiento se vuelve excesivo si el agente de endurecimiento se añade según el equivalente en epoxi. El exceso de agente de endurecimiento puede ejercer una influencia negativa tal como una reducción en una propiedad termofísica o una fuga. La cantidad a reducir, no se puede decir obligatoriamente, ya que la misma depende del tipo de resina epoxi, la carga de polvo de resina fenólica no termofusible, el tipo de agente de endurecimiento y similares, se puede ajustar de aproximadamente 5 a 10 % del peso correspondiente al equivalente de epoxi de la resina epoxi.

La composición de resina termoendurecible de acuerdo con el ejemplo de referencia puede incluir además un acelerador del endurecimiento. Como acelerador del endurecimiento, se puede usar uno bien conocido, y se pueden citar imidazol, un derivado de dicianamida, dihidrazida de ácido dicarboxílico, trifenilfosfina, tetrafenilborato de tetrafenilfosfonio, imidazoletetrafenilborato de 2-etil-4-metilo y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7-tetrafenilborato, por ejemplo. La carga del acelerador del endurecimiento, que no está especialmente limitada, se puede ajustar de 0 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina epoxi, por ejemplo.

La composición de resina termoendurecible de acuerdo con el ejemplo de referencia puede incluir otro aditivo distinto del anterior. Por ejemplo, un agente antiespumante, un agente nivelador, un agente colorante, un diluyente (disolvente orgánico o similar), un modificador de la viscosidad, un tensioactivo, un estabilizante de la luz, un antioxidante, un asistente retardante de incendios, resina termoplástica y resina termoendurecible distinta a la resina epoxi, que se pueden citar como aditivo adicional. La composición de resina termoendurecible de acuerdo con el ejemplo de referencia puede incluir además otra carga orgánica distinta al polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia o una carga inorgánica. Por ejemplo, carbón y una carga basada en caucho (carga de caucho acrilonitrilo butadieno, carga de caucho de silicona o similar), que se pueden citar como otra carga orgánica. Por otra parte, una carga metálica tal como polvo de plata, polvo de oro, polvo de cobre y polvo de níquel; gel de sílice (sílice fundida, sílice triturada o sílice pirolizada), alúmina, nitruro de boro, titanía, vidrio, óxido de hierro, material cerámico, silicato de calcio y mica, que se pueden citar como carga inorgánica.

La composición de resina termoendurecible de acuerdo con el ejemplo de referencia se puede obtener mezclando y amasando el polvo de resina fenólica no termofusible, la resina epoxi, el agente de endurecimiento y el resto de aditivos añadidos de ser necesario en un molino de triple rodillo o en un molino de bolas.

Cuando se utiliza la composición de resina termoendurecible de acuerdo con el ejemplo de referencia como adhesivo para un semiconductor, es también es preferible moldear la composición de resina termoendurecible en forma pelicular, para mejorar la viabilidad en la producción del semiconductor, o similar. Como método para preparar una película adhesiva, se puede citar un método para formar una capa de la composición de resina aplicando la composición de resina termoendurecible sobre un sustrato, secado del mismo y retirada posterior del sustrato, por

ejemplo. La temperatura de secado, que no está especialmente limitada, se puede ajustar de aproximadamente 50 a 200 °C, por ejemplo.

<Material en polvo para electrodo de carbono>

5 De acuerdo con la presente invención, un material en polvo para electrodo de carbono que tiene un diámetro promedio de partícula extremadamente pequeño, con una distribución del tamaño de partícula muy estrecho y con muy poca cantidad de aglomerados secundarios resultantes de la agregación de estas partículas primarias diminutas, es decir, que tiene un índice de partículas individuales muy elevado, se proporciona de acuerdo con la reivindicación 1. Dicho material en polvo de electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención, mejorado en su capacitancia por  
10 unidad de volumen y densidad de salida, se puede utilizar de forma adecuada como un material de electrodo para un condensador de doble capa, una batería de iones litio y un condensador de iones litio.

15 La batería de iones litio generalmente se carga/descarga usando un material de carbono para un electrodo negativo, y se usa un compuesto que contiene litio para un electrodo positivo, y moviendo los iones de litio entre el electrodo positivo y el electrodo negativo. El condensador eléctrico de doble capa se carga/descarga mediante adsorción/desorción de iones electrolíticos mediante el uso de materiales de carbono que tienen superficies específicas relativamente grandes como electrodo positivo y electrodo negativo. En un condensador de litio reciente  
20 propuesto, un material de carbono, que tiene una superficie específica relativamente elevada, análoga a la de un condensador convencional, se utiliza como electrodo positivo, mientras que un material carbonoso similar al de una batería de iones litio se usa para el electrodo negativo. El condensador de iones litio, cargado/descargado mediante adsorción/desorción de iones de litio e iones electrolíticos, se considera como un nuevo tipo de condensador que mejora la densidad energética del condensador eléctrico de doble capa.

25 Para mejorar adicionalmente el comportamiento de la batería de iones litio, el condensador eléctrico de doble capa y el condensador de iones litio, el desarrollo de un material para electrodo de carbono de rendimiento mejorado, es decir, un material para electrodo de carbono que tenga una elevada capacitancia por unidad de volumen y una densidad de salida elevada es indispensable. En general, se han realizado varios estudios para obtener dicho material para electrodos de carbono de rendimiento mejorado, y se ha propuesto el material de polvo de carbono con diámetros de  
30 partícula pequeños para mejorar una propiedad de llenado por unidad de volumen o para mejorar el área de la interfase de contacto con un electrolito. Sin embargo, ninguno se puede considerar que tiene la propiedad de llenado espacial suficiente y, por tanto, se requieren mejoras adicionales para el material de electrodo de carbono, para obtener una batería de iones litio o similar que tenga un rendimiento mejorado.

35 El material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención se caracteriza por que el diámetro promedio de partícula no es superior a 10  $\mu\text{m}$ , el índice de partículas individuales es al menos 0,7, y el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula expresado en la fórmula [1] anterior no es superior a 0,65. La esfericidad de las partículas del material para electrodo de carbono es preferiblemente al menos 0,5. De acuerdo con la presente invención, se proporciona una mezcla de material en polvo para electrodo de carbono obtenida por mezcla  
40 de al menos dos tipos de material en polvo para electrodo de carbonos de acuerdo con la presente invención que tienen diferentes diámetros promedio de partícula.

45 El material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención se describe ahora detalladamente. En el material en polvo de electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención, el diámetro promedio de partícula de las partículas (también denominadas como partículas primarias, como término relacionado con los aglomerados secundarios) no es superior a 10  $\mu\text{m}$ . El diámetro promedio de partícula es tan reducido, no es superior a 10  $\mu\text{m}$ , que las áreas de las superficies exteriores de las partículas de carbono se agrandan. Por tanto, la frecuencia de infiltración de los iones litio o los iones electrolíticos hacia el interior de las partículas de carbono aumenta, mientras que la longitud de difusión de estos iones en el electrodo de carbono se acorta, por lo que la entrada y salida de los iones durante la carga/descarga se acelera, y como resultado puede mejorar la densidad de carga.  
50 Además, es posible mejorar la densidad de carga del material del electrodo de carbono combinando un material para electrodo de carbono que tenga un diámetro promedio de partícula más pequeño y un material de electrodo de carbono más grande entre sí en una proporción adecuada como se describe más adelante, en donde la capacitancia por unidad de volumen puede aumentarse. Aunque el límite inferior del diámetro promedio de partícula no está especialmente limitado, si es demasiado pequeño, puede complicarse la separación sólido-líquido durante la etapa de producción de las partículas de resina fenólica no termofusible preferentemente utilizadas como materia prima del material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención. Si el diámetro promedio de partícula es demasiado pequeño, además, una suspensión puede ocasionar la reducción de la fluidez en función de la dilatancia, y puede observarse una reducción en la eficacia de revestimiento cuando se produce un electrodo revestido  
55 con el material en polvo para electrodo de carbono para preparar la suspensión y aplicarla sobre un colector. Con este punto de vista, por lo tanto, el diámetro promedio de partícula del material en polvo para electrodo de carbono es preferentemente al menos 0,5  $\mu\text{m}$ , más preferentemente al menos un 1  $\mu\text{m}$ .

65 El "diámetro promedio de partícula" del material en polvo para electrodo de carbono tiene el significado que el "diámetro promedio de partícula" que para el polvo de resina fenólica definido en lo anterior.

El material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención tiene una distribución del tamaño de partícula estrecha, y de forma más específica, el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula de las partículas (partículas primarias) que constituyen el material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención no es superior a 0,65. El coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula más preferentemente no es superior a 0,6. El "coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula" tiene el mismo significado que el "coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula" del polvo de resina fenólica definido en lo anterior, es decir, denota un valor calculado según la fórmula anterior [1].

Aunque es posible mejorar la densidad de carga del material del electrodo de carbono combinando el material para electrodo de carbono que tenga un diámetro promedio de partícula más pequeño y el material de electrodo de carbono más grande entre sí en una proporción adecuada como se describe anteriormente en el presente documento, es difícil conseguir una densidad de llenado suficientemente alta y, por tanto, la mejora de la capacitancia es insuficiente si las distribuciones del tamaño de partícula de estos materiales en polvo para electrodo de carbono son amplias (los coeficientes de variación superan 0,65).

El índice de partículas individuales del material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención es al menos 0,7, preferentemente al menos 0,8. Si el índice de partículas individuales es menor de 0,7 y hay una gran cantidad de aglomerados secundarios, aparecen huecos entre las partículas primarias, y la densidad de carga disminuye. Especialmente cuando los materiales para electrodo de carbono de diferentes diámetros promedio de partícula se mezclan de esta forma para mejorar la densidad de llenado, resulta difícil llenar los espacios entre las partículas primarias con el material para electrodo de carbono que tenga el diámetro promedio de partícula más pequeño y, por tanto, no solo no se puede mejorar la densidad de llenado, sino que la fluidez de la suspensión tiende a disminuir cuando el material para electrodo de carbono se suspende en un electrolito. El "índice de partículas individuales" del material en polvo para electrodo de carbono tiene el significado que el "índice de partículas individuales" que para el polvo de resina fenólica definido en lo anterior.

La Fig. 8 muestra una micrografía de barrido electrónico (denominada a partir de ahora en el presente documento como fotografía SEM) de un ejemplo preferido de un material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención. Como se muestra en la Fig. 8, el material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención es un polvo de resina fenólica que tiene partículas de diámetro diminuto, tiene una cantidad pequeña de aglomerados secundarios resultantes de la agregación de las partículas (partículas primarias), y tiene una distribución del tamaño de partícula estrecha. El material en polvo para electrodo de carbono mostrado en la Fig. 8 tiene un diámetro promedio de partícula de 4  $\mu\text{m}$ , un índice de partículas individuales de 0,98 y un coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partículas de 0,51.

La forma de partícula del material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención es preferiblemente tan próxima a una forma esférica como sea posible. Más específicamente, la esfericidad es al menos 0,7, especialmente preferentemente al menos 0,9. A medida que el tamaño de partícula es más cercano a la forma esférica, es decir, a medida que la esfericidad se acerca a 1,0, la densidad de llenado del material en polvo para electrodo de carbono se puede mejorar adicionalmente, y la fluidez de una suspensión en el caso de suspender el material para electrodo de carbono en un electrolito se puede mejorar más. La "forma esférica" tiene el mismo significado que para la "forma esférica" del polvo de resina fenólica anteriormente definido.

El área de la superficial específica del material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención medido según el método BET mediante adsorción de nitrógeno, que no está especialmente limitada, es preferentemente de 1 a 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferentemente de 1 a 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , adicionalmente preferentemente de 1 a 50  $\text{m}^2/\text{g}$  si el material en polvo para electrodo de carbono se utiliza como material de electrodo negativo de una batería de iones litio o un condensador de iones litio. Si el área de la superficial específica supera los 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , la relación entre la capacidad de descarga y la capacidad de carga tiende a disminuir. Si el material en polvo para electrodo de carbono se utiliza como material para electrodos de un condensador eléctrico de doble capa, el área de la superficial específica está comprendida preferentemente entre 600 y 2300  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferentemente entre 800 y 2000  $\text{m}^2/\text{g}$ . La infiltración de iones electrolíticos en los poros tiende a no realizarse uniformemente si el área superficial específica es menor de 600  $\text{m}^2/\text{g}$ , de lo que resulta que se forman los poros grandes diferentes a los poros utilizados para la adsorción/desorción de los iones electrolíticos y es debido a dicha tendencia que la densidad del material del electrodo disminuye y no se puede garantizar una capacitancia suficiente si el área de la superficie específica supera 2300  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La materia prima del material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención no está especialmente limitada, siempre que se pueda obtener un material para el electrodo de carbono que tenga las características específicas anteriormente mencionadas, pero se puede utilizar una materia prima bien conocida. Como tal materia prima, se puede citar una resina termoendurecible como resina de fenol, resina de melamina, resina de urea y resina epoxi, por ejemplo. El material en polvo para electrodo de carbono se obtiene preferentemente por ignición (carbonización) y/o activación de un polvo de esta resina. La resina fenólica es preferible desde un punto de vista de relación de carbono residual entre las resinas anteriormente mencionadas, y el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia anteriormente mencionado se puede emplear de forma especialmente preferida.

5 Cuando se utiliza el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia como materia prima del material en polvo para electrodo de carbono, su solubilidad en metanol en ebullición es preferentemente menor del 30 %, más preferentemente menor del 20 %. Aunque la esfericidad y el índice de partículas individuales del material en polvo para electrodo de carbono se pueden controlar básicamente ajustando la composición de la materia prima y las condiciones de reacción en la producción de la resina fenólica que sirve como materia prima, la esfericidad y el índice de partículas individuales del material en polvo para electrodo de carbono obtenido se puede mejorar también utilizando un polvo de resina fenólica cuya solubilidad en metanol en ebullición sea menor del 30 %.

10 Además, el contenido en fenol libre del polvo de resina fenólica no termofusible que sirve como materia prima es preferentemente no superior a 500 ppm. Este contenido de fenol libre es más preferentemente no superior a 300 ppm, adicionalmente preferentemente no superior a 200 ppm. El contenido en fenol libre se ajusta por tanto para que no supere las 500 ppm de manera que se puede evitar o suprimir la formación de grietas finas tras la ignición y reducción de la relación de carbono residual, y se puede obtener un material en polvo para electrodo de carbono que tiene una distribución de tamaño de poro aguda tras la activación. Además, el fenol libre es perjudicial para el organismo humano y el medio ambiente, y, por tanto, dicho polvo de resina fenólica está empleado de tal forma que se proporciona un método de producción de alta seguridad con respecto al cuerpo humano y al medio ambiente.

20 Cuando se utiliza el material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención como un material de electrodo para un condensador eléctrico de doble capa, una batería de iones litio y un condensador de iones litio, se pueden mezclar y utilizar al menos dos tipos de materiales en polvo para electrodo de carbono que tienen diferentes diámetros promedio de partícula. De acuerdo con el método de producción de la invención descrito posteriormente, el diámetro promedio de partícula del material en polvo para electrodo de carbono se puede controlar para que tenga un valor deseado, por lo que se puede proporcionar un material en polvo para electrodo de carbono que tiene un diámetro promedio de partícula deseado, así como una distribución del tamaño de partícula aguda y un elevado índice de partículas individuales. Los "tipos" en "al menos dos tipos" denotan la diferencia entre los diámetros promedio de partícula. Al menos dos tipos de materiales en polvo para electrodo de carbonos que tienen diferentes diámetros promedio de partícula se mezclan de esta forma y se utilizan de tal forma que el material para electrodo de carbono que tiene el menor diámetro promedio de partícula pueda entrar en los huecos del material para electrodo de carbono que tiene el mayor diámetro promedio de partícula, por lo que la densidad de llenado del material en polvo para electrodo de carbono se puede mejorar. La proporción de mezclado óptima en el caso de mezclar al menos dos tipos de material en polvo para electrodo de carbonos que tiene diferentes diámetros promedio de partícula, dependiendo de los diámetros promedio de partícula etc. de estos materiales de electrodo de carbono, no se puede determinar de forma general, pero preferentemente se ajusta de tal manera que la capacitancia por unidad de volumen aumenta principalmente en respuesta a los diámetros promedio de partícula etc. de la mezcla de materiales para electrodo de carbono.

40 En el caso de obtener una mezcla de materiales para electrodo de carbono mezclando al menos dos tipos de material en polvo para electrodo de carbono que tienen diferentes diámetros promedio de partícula, al menos un material para electrodo de carbono componente puede ser el material para electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención. Para conseguir alcanzar eficazmente los efectos de mejorar la densidad de carga y la densidad de salida, todos los componentes del material para electrodo de carbono son preferentemente el material para electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención. En otras palabras, los diámetros promedio de partícula de todos los componentes de material para electrodo de carbono se han ajustado de forma que no más de 10  $\mu\text{m}$  de la densidad de salida de la mezcla de material para electrodo de carbono se puede mejorar eficazmente en su conjunto. Cuando la distribución del tamaño de partícula de cada componente de material para electrodo de carbono es aguda, resulta que los huecos formados por las partículas que tienen el mayor diámetro promedio de partícula muestran una magnitud sustancialmente constante, y el diseño mixto de mezclar partículas más pequeñas que tengan las dimensiones adecuadas para rellenar los huecos se facilita tanto que la propiedad de llenado de la mezcla de material para electrodo de carbono simplemente se puede mejorar en su conjunto. En el caso de componentes de material para electrodo mixtos que tienen distribuciones del tamaño de partícula más amplias, por otra parte, resulta que los huecos formados por las partículas que tienen un mayor diámetro promedio de partícula se distribuyen en varias magnitudes, por lo que es difícil producir partículas más finas que tengan distribuciones de tamaño de partículas adecuadas para rellenar correctamente los huecos de dichas diferentes magnitudes. Aunque es posible obtener componentes de material del electrodo que tengan distribuciones del tamaño de partícula tan complicadas, dicha incomodidad surge por que es necesaria una operación de mezcla específica para almacenar todas las partículas en los huecos correspondientes a los correspondientes diámetros de partícula, o bien se requiere un tiempo prolongado para el mezclado. Para poder mejorar la propiedad de llenado, todos los componentes del electrodo de carbono están preferentemente cerca de una forma esférica (esfericidad de al menos 0,5).

60 Se describe ahora un método para producir el material en polvo para electrodo de carbono. El siguiente método para producir un material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención se utiliza adecuadamente como método para producir el material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención anteriormente mencionado. De acuerdo con el método de la invención, el diámetro promedio de partícula del material en polvo para electrodo de carbono obtenido se puede controlar ajustando la concentración de un agente coloidal de protección. De acuerdo con el método de la invención, además, un material para electrodo de carbono que tiene un diámetro promedio de partícula diminuto, una distribución del tamaño de partícula estrecha y un

índice de partículas individuales elevado se puede obtener sin realizar trituración mecánica de una resina fenólica que sirve como material intermedio y el material para electrodo de carbono.

5 El método para producir un material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención incluye las siguientes etapas (a) a (d):

- (a) Una etapa de formación del polvo de resina fenólica para formar un polvo de resina fenólica por reacción de un aldehído y un compuesto fenólico en un medio acuoso en presencia de un catalizador ácido que tiene una concentración molar de al menos 2,0 mol/l en un líquido de reacción y un agente de protección coloidal,
- 10 (b) una etapa de supresión de la termofusión para formar un polvo de resina fenólica no termofusible mediante el calentamiento del líquido de reacción que contiene dicho polvo de resina fenólica,
- (c) una etapa de separación para separar el polvo de resina fenólica no termofusible anteriormente mencionado del líquido de reacción, y
- 15 (d) una etapa de ignición para quemar el polvo de resina fenólica no termofusible.

Aunque las correspondientes etapas se van a describir detalladamente ahora, las etapas (a) a (c) son similares al método anteriormente mencionado para producir un polvo de resina fenólica no termofusible, y por tanto las mismas se describirán con omisiones parciales.

20 Un catalizador ácido fuerte tal como ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido sulfúrico se utiliza preferentemente como catalizador ácido en la etapa de formación del polvo de resina fenólica, y el ácido clorhídrico es más preferible. Esto se debe a que el ácido clorhídrico es un ácido en forma gaseosa, y se puede eliminar fácilmente mediante una operación de secado y, por tanto, una reacción de oxidación por un componente ácido residual ejerce menos influencia perjudicial sobre las características químicas de la superficie y la resistencia del polvo de resina fenólica.

25 la carga del agente coloidal de protección durante la etapa de formación de la resina fenólica se ajusta preferentemente a al menos un 0,04 % en peso de la carga del compuesto fenólico en peso de sólido. Si la carga del agente coloidal de protección es inferior al 0,04 % en peso, es insuficiente para configurar el diámetro promedio de partícula del material en polvo para electrodo de carbono a un valor que no sea superior a 10  $\mu\text{m}$ , y se requiere el control del tamaño de partícula con otro parámetro tal como la carga de compuesto fenólico o la velocidad de agitación, por ejemplo. El límite superior de carga del agente coloidal de protección, que no está especialmente limitada, es preferentemente no superior a un 3 % en peso de la carga del compuesto fenólico. Si la carga supera el 3 % en peso, la tasa de separación tiende a disminuir en la etapa de separación o similar descrita posteriormente debido al aumento en la viscosidad del líquido de reacción, aunque se puede obtener un material en polvo para electrodo de carbono que tiene un diámetro promedio de partícula no superior a 10  $\mu\text{m}$ .

30

35

Tras la etapa de separación, se puede proporcionar una etapa de lavado del polvo de resina fenólica separado. Como método específico de lavado, se pueden citar, (i) un método para añadir una solución de lavado a una torta de resina fenólica separada en la operación de separación anteriormente mencionada (vertido de la solución de lavado sobre la torta de resina fenólica separada sobre un filtro y eliminar la solución de lavado mediante purga de gas o succión, por ejemplo), o (ii) un método para dispersar la torta de resina fenólica separada en la solución de lavado y realizar posteriormente de nuevo la operación de separación, por ejemplo. Como solución de lavado, se puede utilizar agua de forma adecuada. El componente ácido se puede eliminar de la torta de resina fenólica por lavado de la misma con agua.

40

45

Como parte de la operación de lavado, o en lugar de la operación de lavado con agua anteriormente mencionada, se puede realizar una operación de neutralización poniendo la torta de resina fenólica en contacto con una solución acuosa básica. La reacción de neutralización se realiza de modo que el componente catalizador ácido etc. adherido a la superficie del polvo de la resina fenólica se pueda eliminar de forma eficaz. Como solución acuosa básica utilizada en la reacción de neutralización, se emplea preferentemente una solución básica débil orgánica o inorgánica. Cuando se emplea una solución fuertemente básica concentrada, existe la posibilidad de que las partículas de resina fenólica se decoloren o se disuelvan. Como solución básica débil, se puede usar de forma adecuada una solución de amoníaco, por ejemplo. Cuando se utiliza la solución de amoníaco, la sal formada es soluble en agua, y, por tanto, esta sal se puede eliminar por lavado con agua. Además, una pequeña cantidad de la sal residual también se puede sublimar/eliminar mediante calentamiento.

50

55

En el polvo de resina fenólica no termofusible obtenida de la manera anteriormente mencionada, el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula de forma típica no es superior a 0,65, y el índice de partículas individuales es al menos 0,7. El diámetro promedio de partícula también se puede ajustar a un valor deseado en el intervalo no superior a 20  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, mediante el ajuste de la carga del agente coloidal de protección. El diámetro promedio de partícula de las partículas se reduce en cierta extensión (normalmente, en aproximadamente un 30 por ciento) mediante la posterior etapa de ignición y/o una etapa de activación, y, por tanto, el diámetro promedio de partícula de la resina fenólica no termofusible se puede controlar teniendo en cuenta este punto. Las características (el diámetro promedio, la distribución del tamaño de partícula, el índice de partículas individuales, etc.) del material en polvo para electrodo de carbono depende de las características del polvo de resina fenólica no termofusible que es el material intermedio. De acuerdo con el método de la invención, las características del polvo de resina fenólica no

60

65

termofusible se pueden controlar a los intervalos adecuados, por lo que un material en polvo para electrodo de carbono que tiene características deseables como material para electrodo de un condensador eléctrico de doble capa, una batería de iones litio y un condensador de iones litio, se puede obtener de una manera adecuada. De acuerdo con el método anteriormente mencionado, además, se puede obtener un polvo de resina fenólica no termofusible que tiene un contenido de fenol libre extremadamente pequeño (no superior a 500 ppm). El material en polvo para electrodo de carbono obtenido con este polvo de resina fenólica no termofusible tiene una distribución de tamaño de poros aguda.

Se describe a continuación la etapa de ignición. La ignición (carbonización) del polvo de resina fenólica no termofusible se realiza en una atmósfera no oxidantes de un gas inerte como nitrógeno, argón o helio en un intervalo de temperatura de 500 a 2500 °C, preferentemente de 500 a 1200 °C, más preferentemente de 550 a 1000 °C. Cuando se realiza un tratamiento de activación después de la etapa de ignición, la temperatura de ignición se ajusta a un valor preferentemente no superior a aproximadamente 900 °C, de tal forma que la activación puede evolucionar eficazmente. Como equipo para realizar la ignición, se puede utilizar un equipo bien conocido como un horno de arco eléctrico o un horno con calentamiento de gas externo, por ejemplo.

El tratamiento de activación se realiza continuamente hasta la etapa de ignición, si es necesario. La temperatura del tratamiento de activación es de 500 a 1100 °C, preferentemente de 800 a 1000 °C, más preferentemente de 850 a 950 °C. Si la temperatura del tratamiento de activación es superior a 1100 °C, la reducción de la proporción de carbono residual o similar puede dar como resultado la oxidación de la superficie del material del electrodo de carbono de la estructura principal de carbono. Si la temperatura es menor de 500 °C, por otra parte, la formación de poros mediante el tratamiento de activación no progresa lo suficientemente.

Oxígeno, dióxido de carbono, valor o una mezcla de gases de al menos dos tipos de estos, o una atmósfera gaseosa de nitrógeno, argón o helio o la combustión de gas de metano, propano o butano que contiene dicho gas se pueden utilizar en el tratamiento de activación. El tratamiento de activación se lleva preferentemente a cabo de tal forma que la proporción de la reducción en peso del material de carbono que resulta de la activación es de 5 a 90 %. En el caso de formar poros relativamente grandes, denominados mesoporos, el tratamiento de activación se puede llevar a cabo añadiendo adecuadamente un metal como níquel, cobalto o hierro como compuesto metálico. Además, la activación química para añadir una sustancia química como hidróxido de potasio o cloruro de cinc se puede realizar.

Cuando se realiza la ignición y/o el tratamiento de activación empleando el polvo de resina fenólica no termofusible obtenido en las etapas (a) a (c) anteriormente mencionadas como tal, las partículas de resina fenólica pueden volar en el horno o similar y pueden salir junto con los gases de escape, ocasionando una reducción en el rendimiento o una reducción en la operabilidad. En este caso, las partículas primarias se pueden granular en partículas que tengan la resistencia y magnitud adecuadas, antes de la etapa de ignición. Durante la granulación, el alquitrán de hulla, alquitrán, aceite de creosota, resina fenólica licuada, resina de melamina licuada, alcohol polivinílico, almidón, polvo de celulosa cristalina o metil celulosa se pueden utilizar como aglomerante. Se pueden utilizar de forma individual, o al menos dos tipos se pueden combinar y utilizar.

La granulación se puede realizarse por la mezcla homogénea del polvo de resina fenólica no termofusible y el aglutinante entre sí en un mezclador tal como una amasadora y posteriormente moldear la mezcla para conseguir una sustancia granular con un granulador de extrusión por vía húmeda, un granulador vertical, un aglomerador de disco semiseco o un equipo de granulación. El moldeo, generalmente realizado a temperatura ambiente, se puede ejecutar con calentamiento si la cantidad de componente de alquitrán o similar es grande. La superficie granulada, no especialmente limitada en su forma y su magnitud, se puede elaborar de forma columnar hasta aproximadamente 0,5 a 5 mm de diámetro y de 1 a 10 mm de longitud o con una forma esférica de aproximadamente 0,1 a 10 mm de diámetro, por ejemplo. Para mejorar la viabilidad de la mezcla y el moldeo, se puede añadir un agente tensioactivo como etilenglicol, éteres de alquilo polioxietileno, éster de ácido graso polioxietileno o sal de policarboxilato de amonio, un agente de endurecimiento tal como una resina termoendurecible licuada, una pasta como el alcohol polivinílico o un plastificante para la granulación mediante extrusión, por ejemplo. La resistencia de la sustancia granulada está en un nivel capaz de soportar la forma en cierta medida durante el tratamiento de ignición y/o activación, y que se puede pulverizar tras la finalización de dichos tratamientos. La pulverización se puede llevar a cabo con una trituradora o un pulverizador como un molino de bolas, un molino de vibración, un molino de rotor, un molino de martillos o un molino de chorro, por ejemplo.

<Tamiz molecular de carbono>

De acuerdo con un ejemplo de referencia adicional, un tamiz molecular de carbono empleado adecuadamente para un generador de nitrógeno, especialmente se proporciona un generador de nitrógeno con adsorción por oscilación de presión (abreviada en el presente documento como PSA).

En años recientes, la adsorción por oscilación de presión (PSA) se ha desarrollado y puesto en práctica como técnica para separar entre sí el nitrógeno y el oxígeno contenido en el aire. El PSA es un método para separar un componente específico de la fuente de gas mediante llenado de al menos una torre de adsorción con un adsorbente tal como un tamiz molecular de carbono y repetir periódicamente la adsorción selectiva bajo presurización y regeneración del adsorbente tal como un tamiz molecular de carbono en descompresión o a presión normal. La capacidad de

separación de gases del tamiz molecular de carbono se considera resultado de la diferencia entre las velocidades de adsorción de las correspondientes sustancias adsorbida en una combinación específica de una sustancia adsorbida que tiene un diámetro molecular cercano al diámetro de poro del tamiz molecular de carbono y una sustancia adsorbida que tenga un diámetro molecular menor del mismo.

Aunque un generador de nitrógeno PSA por separación de aire que emplea un tamiz molecular de carbono como adsorbente es un sistema de separación a temperatura normal, es ventajoso en términos de coste en comparación con un generador de nitrógeno con un sistema de separación criogénico dependiendo de la carga de nitrógeno o la pureza del mismo y se utiliza ampliamente en la industria, la mejora en el comportamiento del generador de nitrógeno PSA, especialmente del tamiz molecular de carbono se requiere para que el mismo se puede utilizar en mayor número de usos y para obtener nitrógeno a coste inferior, y se han propuesto en los últimos años diferentes tamices moleculares de carbono.

Sin embargo, aunque existe técnica anterior que menciona un intervalo constante de los diámetros de las partículas de carbono primarias que constituyen un tamiz molecular de carbono de tipo aglomerado, el diámetro promedio de partícula de los diámetros de partículas primarias de carbono y el ancho de la distribución del tamaño de partícula del mismo no se han tenido en cuenta hasta el momento.

Esto se debe a que la densidad de un agregado de partículas primarias de carbono que tiene una distribución del tamaño de partícula amplia tiende generalmente a ser fuertemente dependiente de la distribución del tamaño de partícula y dicha propiedad se ha considerado como una ventaja con respecto al rendimiento de un tamiz molecular de carbono. Además, también se pueden citar entre los motivos anteriores que ha sido difícil producir industrialmente un material de resina para un tamiz molecular de carbono que tenga un intervalo del tamaño de partícula controlado en unidades de varios  $\mu\text{m}$  a en un tamiz molecular de carbono de tipo aglomerado con un diámetro de partícula de aproximadamente 0,5 a 5 mm, preferentemente como adsorbente. Además, también se pueden citar entre los motivos anteriores la situación de los diámetros de las partículas no se pueden controlar en unidades de varios  $\mu\text{m}$  en el caso de reducir los diámetros de las partículas mediante trituración de una materia prima que tenga diámetros de partícula grandes, y la situación en que una materia prima con unidades de varios de  $\mu\text{m}$  no se puede clasificar en una distribución del tamaño de partícula estrecha aunque la clasificación o similar se utilice para controlar la distribución del tamaño de partícula y, por tanto, ha sido difícil estrechar industrialmente la distribución del tamaño de partícula de la materia prima que tiene diámetros de partícula de varios  $\mu\text{m}$ .

De acuerdo con el ejemplo de referencia, se proporciona un tamiz molecular de carbono que utiliza partículas de carbono que tienen diámetros de partícula diminutos y que tienen un intervalo de tamaño de partícula estrecho como partículas primarias y permitiendo una notable mejora de la eficiencia en comparación con los tamices moleculares de carbono convencionales.

En otras palabras, el tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia es un tamiz molecular de carbono, que tiene una estructura tal que un gran de partículas primarias de carbono tridimensionales están irregularmente solapadas entre sí y coalescen entre sí, en donde el diámetro promedio de partícula de las partículas de carbono primarias no supera los 10  $\mu\text{m}$ , mientras que el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula de las partículas de carbono primarias expresadas en la siguiente fórmula [3] no supera 0,65 y una densidad volumétrica de las partículas es de 0,7 a 1,2 g/cc.

**coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula de las partículas de carbono primarias = (desviación estándar de los diámetros de partículas de carbono primarias)/(diámetro promedio de partícula de las partículas de carbono primarias) [3]**

Preferentemente en el tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia, la adsorción después de 60 segundos desde el inicio de la medición por unidad de peso del tamiz molecular de carbono en la adsorción de un solo componente realizada con oxígeno gaseoso a 25 °C bajo una presión de 0,3 MPa es de 24 a 28 mg/g, y la adsorción después de 10 segundos desde el inicio de la medición por unidad de peso del tamiz molecular de carbono en la adsorción de un solo componente realizada con nitrógeno gaseoso a 25 °C bajo una presión de 0,3 MPa es de 0,5 a 5 mg/g. Las partículas de carbono primarias son preferentemente esféricas.

Dicho tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia se utiliza por tanto como adsorbente para un generador de nitrógeno PSA que separando el nitrógeno de una mezcla de gases, tal como aire, por ejemplo, de oxígeno y nitrógeno de forma que la mejora el rendimiento del nitrógeno por unidad de peso de tamiz molecular de carbono se puede conseguir debido a la mejora en la recuperación de nitrógeno resultante de la mejora en la pureza del gas nitrógeno.

El tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia se describe ahora detalladamente. El tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia es un artículo carbonizado de tipo aglomerado, obtenido de forma general moldeando materia prima en polvo con un componente aglutinante o similar y carbonizando/incendiando el mismo, que tiene una estructura interna tal que un gran de partículas primarias de carbono tridimensionales están irregularmente solapadas entre sí y coalescen entre sí. Este aglomerado, no



especialmente limitado en su forma, se puede elaborar en forma de varilla tal como una forma columnar o una forma granular tal como una forma esférica, por ejemplo. El diámetro y la longitud (altura) del mismo se seleccionan preferentemente de aproximadamente 0,5 a 3 mm respectivamente en el caso de un aglomerado de forma columnar, mientras que su diámetro preferentemente se configura de aproximadamente 0,5 a 3 mm en el caso de un aglomerado granular. Las partículas de carbono primarias denotan partículas de carbono finas que constituyen el tamiz molecular de carbono de tipo aglomerado obtenido mediante la carbonización del polvo de resina fenólica o similar, que la materia prima en polvo.

El tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia se puede utilizar por tanto como adsorbente para un generador de nitrógeno PSA que separando el nitrógeno de una mezcla de gases, tal como aire, de oxígeno y nitrógeno, y también se puede utilizar en la separación de varias mezclas de gases tales como la separación de perfluorocarbono, separación de metano y dióxido de carbono y purificación de hidrógeno.

El diámetro promedio de partícula de las partículas de carbono primarias no supera los 10  $\mu\text{m}$ , y el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de las partículas de carbono primarias expresado en la fórmula [3] anterior no es superior a 0,65. El coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partículas de las partículas de carbono primarias preferentemente no es superior a 0,6.

El diámetro promedio de partícula de las partículas de carbono primarias está configurado de tal forma para que no sea superior a 10  $\mu\text{m}$ , de forma que se puede producir un tamiz molecular de carbono que tenga una adsorción mayor y una tasa de adsorción mayor de oxígeno a la vez que tiene un elevado poder de separación de oxígeno/nitrógeno. Esto es razonable porque el rendimiento de gas de pirólisis por partícula primaria está tan reducido en una etapa de formación de poros tal que la carbonización de los numerosos poros finos formados sobre las superficies de las partículas de carbono primarias aumenta, y la velocidad de difusión del gas de adsorción en las partículas de carbono primarias se acelera debido a los pequeños diámetros de partícula. Por tanto, cuando el tamiz molecular de carbono se utiliza como el adsorbente del generador de nitrógeno PSA, por ejemplo, se puede mejorar la recuperación de nitrógeno y la cantidad de nitrógeno gaseoso producido por unidad de peso del tamiz molecular de carbono. El límite inferior del diámetro promedio de partícula, que no está especialmente limitada, es preferentemente al menos un 0,5  $\mu\text{m}$ , teniendo en cuenta la productividad de la producción y seguridad industrial. La forma de las partículas de carbono primarias, no está especialmente limitada siempre que sea granular, es preferentemente esférica, para formar poros más homogéneos cuando la materia prima se calienta de 500 a 1100  $^{\circ}\text{C}$ . En el ejemplo de referencia, es posible que "esférico" no signifique verdaderamente esférico, sino que la forma de la sección transversal puede ser elíptica, por ejemplo. Sin embargo, es ventajoso que la forma de la materia prima esté próxima a una forma esférica verdadera para la formación de poros homogéneos y para la estabilidad de producción del moldeado en la producción industrial, y la homogeneidad en la difusión externa del gas de pirólisis en la formación de poros en la etapa de carbonización o similar aumenta adicionalmente, y, por tanto, la forma de las partículas de carbono primarias también está preferentemente más cercana a la verdadera forma esférica.

En el ejemplo de referencia, el "diámetro promedio de partícula" de las partículas de carbono primarias denota, en el caso de campos visuales aleatoriamente seleccionados como una superficie de un tamiz molecular de carbono y una ruptura de fase, respectivamente, en una observación mediante un microscopio de barrido electrónico (abreviado a partir de ahora en el presente documento como SEM) y seleccionando arbitrariamente 100 partículas de carbono primarias que se puedan confirmar como esféricas en cada campo visual, el promedio de los diámetros de partícula de estas 200 partículas de carbono primarias según la fotografía SEM. Además, la "desviación estándar de los diámetros de las partículas de carbono primarias" denota la desviación estándar de los diámetros de partícula de las 200 partículas de carbono primarias anteriormente mencionadas de esfericidad confirmada.

El tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia, constituido por las partículas de carbono primarias que tienen dicha distribución del tamaño de partícula estrecha tal que el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partículas expresado en la fórmula [3] no es superior a 0,65, es superior en capacidad de separación para una mezcla de oxígeno y nitrógeno en comparación con un tamiz molecular de carbono convencional. Esto se debe a que la distribución del tamaño de partícula de las partículas de carbono primarias es tan estrecha que se reduce la diferencia entre los diámetros de las partículas entre las correspondientes partículas de carbono primarias de tal forma que el rendimiento del gas de pirólisis o similar se vuelve constante en la etapa de formación de poros en el momento de carbonizar la materia prima o similar. Por tanto, los poros formados en las partículas de carbono primarias se homogenizan de forma razonable entre las partículas de carbono primarias respectivas. Se puede considerar como un factor que las profundidades de los poros incluidas en las partículas de carbono primarias se homogeneizan entre las partículas de carbono primarias respectivas y por tanto la velocidad de difusión del gas de adsorción se vuelve sustancialmente constante entre las partículas de carbono primarias respectivas.

En el tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia, la densidad volumétrica de la partícula es de 0,7 a 1,2 g/cc, preferentemente de 0,8 a 1,15 g/cc. Se calculó la densidad volumétrica de la partícula a partir del volumen y el peso del tamiz molecular de carbono de tipo aglomerado, El contenido de carbono en el tapiz molecular de carbono es preferentemente al menos de 80 % en peso, más preferentemente al menos 85 % en peso. El tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia tiene la función de adsorber selectivamente oxígeno a partir de una fuente de gas compuesta principalmente por oxígeno y nitrógeno. Como para su característica de

absorción, la adsorción después de 60 segundos a partir del inicio de la medida por unidad de peso del tamiz molecular de carbono en un único componente de adsorción llevada a cabo con oxígeno gas a 25 °C a una presión de 0,3 MPa (presión manométrica) es preferentemente de 24 a 28 mg/g. En otras palabras, el tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia presenta una adsorción del oxígeno (velocidad de adsorción) elevada en uno de sus modos de realización preferidos. Además, la adsorción después de 10 segundos a partir del inicio de la medida por unidad de peso del tamiz molecular de carbono en un único componente de adsorción llevada a cabo con nitrógeno gas a 25 °C a una presión de 0,3 MPa (presión manométrica) es preferentemente de 0,5 a 5 mg/g, más preferiblemente de 1,5 a 5 mg/g. En otras palabras, el tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia presenta una velocidad de adsorción del nitrógeno baja en uno de sus modos de realización preferidos. Mientras que la precisión de la separación de oxígeno/nitrógeno tiende a disminuir si la adsorción del nitrógeno en una etapa inicial (durante algunos segundos, por ejemplo), es elevada, dicha reducción de la producción de la separación puede suprimirse reduciendo la adsorción después de 10 segundos a partir del inicio de la medida. Además preferentemente, la adsorción del nitrógeno anteriormente mencionada después de 60 segundos es de 24 a 28 mg/g, y la adsorción del nitrógeno anteriormente mencionada después de 10 segundos es de 0,5 a 5 mg/g en el tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia.

El tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia se puede obtener por moldeo del polvo de materia prima con un componente aglutinante o similar y posteriormente carbonizar/someter a ignición el mismo. Aunque el polvo de la materia prima no está restringido en la medida que el diámetro de partícula promedio y el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula de las partículas de carbono primarias que constituyen el tamiz molecular de carbono pueden satisfacer los intervalos anteriormente mencionados, se emplea preferiblemente el polvo de resina de fenol no termofusible anteriormente mencionado donde los diámetros de las partículas y el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula están controlados.

Cuando se emplea un polvo de resina de fenol no termofusible como el polvo de la materia prima, su solubilidad en metanol en ebullición es preferentemente menor del 30 %, más preferentemente menor del 20 %, adicionalmente preferentemente menor del 10 %. Aunque la solubilidad del metanol en ebullición puede ser al menos del 30 %, es posible que el polvo de resina fenólica ya no exhiba en este caso la "no termofusibilidad" en este caso.

Es también preferible emplear un polvo de resina de fenol termofusible como el polvo de la materia prima. En este caso, su solubilidad en metanol en ebullición es preferentemente menor del 50 %. La "solubilidad del metanol en ebullición" puede ser una indicación para conocer el grado de termofusibilidad de la resina fenólica. En otras palabras, la termofusibilidad tiende a reducirse a medida que la "solubilidad en metanol en ebullición" se reduce. Aunque el polvo de la resina fenólica puede presentar termofusibilidad debido al calentamiento o la presurización durante el uso y las partículas pueden deformarse o soldarse cuando la solubilidad del metanol en ebullición excede del 30 %, el polvo de la resina fenólica presenta una termofusibilidad remarcable y existe la posibilidad de que no se formen suficientes poros en el anterior debido a la deformación o soldadura de las partículas en la carbonización o los poros formados se bloqueen cuando la solubilidad del metanol en ebullición excede del 50 %. La "solubilidad del metanol en ebullición" mencionada en el presente documento denota la solubilidad del metanol en ebullición expresada en la fórmula anterior [2].

La definición de "no termofusibilidad" es como se describe anteriormente. La "termofusibilidad" significa que el polvo de resina fenólica se fusiona cuando se insertan aproximadamente 5 g de una muestra de polvo de resina fenólica entre dos placas de acero inoxidable de 0,2 mm de espesor y se presionan con una carga total de 50 kg durante dos minutos con una máquina de presión que se había calentado previamente a 100 °C, y se define más específicamente como la propiedad de que dicho polvo de resina fenólica forma una placa plana mediante fusión y/o soldadura bajo las condiciones de presurización a alta temperatura anteriormente mencionadas. Un polvo de resina fenólica que presenta la "termofusibilidad" definida de esta forma tiene una propiedad de termoendurecimiento a una temperatura mayor de 100 °C, tal como una temperatura de al menos aproximadamente 120 °C, por ejemplo. La propiedad de "termoendurecimiento" significa que el polvo de resina fenólica gelifica en un ensayo del tiempo de gelificación de 180 °C.

El diámetro promedio de partícula de las partículas (denominadas también partículas primarias como un término con respecto a agregados secundarios) que constituyen el polvo de resina de fenol no termofusible o termofusible es preferentemente no superior a 12 mm. Las partículas de carbono primarias que tienen un diámetro promedio de partícula no superior a 10 mm pueden formarse empleando un polvo de resina fenólica que tiene un diámetro promedio de partícula no superior a 12 mm como el polvo de la materia prima. La definición de "diámetro promedio de partícula" del polvo de resina fenólica no termofusible y termofusible es idéntica a la definición del "diámetro promedio de partícula" del polvo de resina fenólica no termofusible anteriormente mencionado.

Preferentemente, el polvo de resina fenólica no termofusible o termofusible utilizado en el ejemplo de referencia tiene una distribución de tamaño de partículas estrecha, y de forma más específica, el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partículas de las partículas (partículas primarias) que constituyen el polvo de resina fenólica definido en la fórmula anterior [1] no es superior a 0,65. El coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula más preferentemente no es superior a 0,6.

El coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partículas expresado en la anterior fórmula [1] se ajusta para que no sea superior a 0,65 de forma que el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partículas de las partículas de carbono primarias puede ajustarse para no que no sea superior a 0,65, por lo cual puede obtenerse como resultado un tamiz molecular de carbono con una capaz de separación del gas mezclado excelente. Aunque el coeficiente de variación como partículas primarias de carbono y el coeficiente de variación como polvo de resina fenólica son diferentes en condición de medida entre sí, se ha confirmado que, cuando se emplea dicho polvo de resina fenólica de tal manera que el coeficiente de variación de la formula anterior [1] no sea superior a 0,65, las partículas de carbono primarias que constituyen el tamiz molecular de carbono obtenido satisfacen que el coeficiente de variación no sea superior a 0,65 de la formula anterior [3].

El índice de partículas individuales del polvo de resina fenólica no termofusible o termofusible es preferentemente al menos 0,7, más preferentemente al menos 0,8. Si el índice de partículas individuales es inferior a 0,7, la generación de gas por pirólisis en el tratamiento de carbonización se vuelve heterogénea mientras que las formas y la distribución de los poros formados por pirólisis se vuelve también heterogénea, y el polvo separativo para el gas mezclado tiende a disminuir como resultado. Las definiciones de "partículas individuales" y de "relación de partículas individuales" son como se ha descrito anteriormente.

La forma de la partícula del polvo de resina no termofusible o termofusible es preferentemente tan próxima a una forma esférica como sea posible. Más específicamente, la esfericidad es preferentemente al menos 0,5, más preferentemente al menos 0,7, especialmente preferentemente al menos 0,9. A medida que el tamaño de partícula es más cercano a una forma esférica, es decir, a medida que la esfericidad se acerca a 1,0, se puede conseguir la mejora en la densidad de un tamiz molecular de carbono de tipo aglomerado moldeando una mezcla homogénea con un componente aglutinante o similar y carbonizando el mismo. Además, las formas y la distribución de los poros formados por generación de gas de pirólisis en el tratamiento de carbonización pueden volverse más homogéneas, por lo cual la capacidad separativa del gas mezclado puede mejorarse adicionalmente. La definición de "esfericidad" es como se describe anteriormente.

Además, el contenido de fenol libre en el polvo de resina fenólica no termofusible o termofusible es preferentemente inferior a 1000 ppm. Este contenido de fenol libre es más preferentemente no superior a 500 ppm, adicionalmente preferentemente no superior a 400 ppm. Se puede mejorar la seguridad en la manipulación del polvo de resina fenólica estableciendo el contenido de fenol libre que es un componente perjudicial en un valor no superior a 1000 ppm. La definición de "contenido de fenol libre" es como se describe anteriormente.

Se describe ahora un método para producir un polvo de resina fenólica que se emplea preferentemente como materia prima para el tamiz molecular de carbono anteriormente mencionado de acuerdo con el ejemplo de referencia. Un polvo de resina fenólica no termofusible puede producirse adecuadamente de acuerdo con el ejemplo de referencia. En este momento, la carga del agente coloidal de protección es preferentemente al menos de aproximadamente 0,05 % en peso de la carga del compuesto fenólico anteriormente mencionado en peso sólido. Si la carga del agente coloidal de protección es inferior a aproximadamente un 0,05 % en peso, es insuficiente para configurar el diámetro promedio de partícula del polvo de resina fenólica a un valor que no sea superior a 12  $\mu\text{m}$ , y se requiere el control del tamaño de partícula con otro parámetro tal como la carga de compuesto fenólico o la velocidad de agitación, por ejemplo. El límite superior de carga del agente coloidal de protección, que no está especialmente limitada, es preferentemente no superior a un 3 % en peso de la carga del compuesto fenólico. Si el límite superior es mayor de 3 % en peso, la tasa de separación tiende a disminuir en la etapa de separación descrita posteriormente o similar debido al aumento en la viscosidad del líquido de reacción.

Se puede obtener un polvo de resina fenólica termofusible omitiendo la etapa de supresión de la termofusión en el método anteriormente mencionado para producir un polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia. Una etapa de lavado con separación es similar a la del polvo de resina fenólica no termofusible.

Aunque se puede usar el polvo de resina fenólica lavada no termofusible o termofusible como materia prima para el tamiz molecular de carbono en el estado hidratado sin secar, el mismo está preferentemente seco.

Se describe ahora un método para producir un tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia. El método de acuerdo con el ejemplo de referencia se aplica preferentemente para producir el tamiz molecular de carbono anteriormente mencionado de acuerdo con el ejemplo de referencia. El método para producir un tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia incluye las siguientes etapas:

- (i) Una etapa de obtener una sustancia moldeada mediante moldeo de una mezcla homogénea que contiene dicho polvo de resina fenólica de tal manera que el diámetro promedio de partículas no es mayor de 12  $\mu\text{m}$  y el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partículas no es mayor de 0,65 y un componente aglutinante, y
- (ii) una etapa de obtener una sustancia moldeada carbonizada calentando la sustancia moldeada en una atmósfera no oxidante a una temperatura en el intervalo de 500 a 1100  $^{\circ}\text{C}$ .

## (i) Etapa de moldeo

En esta etapa, se obtiene una sustancia moldeada de tipo aglomerado mediante la mezcla homogénea de dicho polvo de resina fenólica de tal manera que el diámetro promedio de partícula no es mayor de 12 mm y el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partículas no es mayor de 0,65, un componente aglutinante y otro componente, en caso necesario, entre sí y moldeando la mezcla posteriormente. El polvo de resina fenólica es como se ha descrito anteriormente, y más preferentemente, tiene un índice de partículas individuales de al menos 0,7, una esfericidad de al menos 0,5 y un contenido de fenol libre no superior a 1000 ppm.

Como el componente aglutinante, se puede citar alcohol polivinílico, un derivado de celulosa soluble en agua o hinchable en agua y alquitranes de carbón. Los ejemplos específicos de los derivados de celulosa solubles en agua o hinchables en agua son metilcelulosa, carboximetil celulosa e hidroxipropil metil celulosa. Como los alquitranes de carbón, el alquitrán de hulla, la brea, el aceite de creosota y una mezcla de al menos dos tipos de estos. La resina termoendurecible tal como la resina de fenol o la resina de melamina pueden añadirse como otro componente aglutinante.

El contenido del componente aglutinante es preferentemente de aproximadamente 1 a 50 partes en peso, más preferentemente 1 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polvo de resina fenólica.

Almidón, uno de sus derivados o una de sus sustancias desnaturalizadas, por ejemplo, se pueden usar también como el componente aglutinante. El componente, tal como un almidón, actúa adecuadamente como material formador de poros, y se piroliza para participar en la formación de poros durante la carbonización en la atmósfera no oxidante. Los ejemplos específicos de almidón, etc. son almidón tal como almidón de patata o almidón de maíz; un derivado de almidón tal como un almidón esterificado, almidón eterificado o almidón reticulado; y almidón desnaturalizado tal como una dextrina desnaturalizada enzimáticamente, por ejemplo. El contenido del almidón, su derivado o sus sustancias desnaturalizadas tiene preferentemente aproximadamente de 1 a 50 partes en peso, más preferentemente 1 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polvo de resina fenólica.

En un intervalo que no perjudica las características del tamiz molecular de carbón, se puede añadir una pequeña cantidad de agente tensioactivo como etilenglicol, éteres de alquilo polioxietilenado, éster de ácido graso polioxietilenado o sal de policarboxilato de amonio; un agente de endurecimiento tal como una resina termoendurecible licuada; un agente de reticulación tal como alcohol polivinílico; un plastificante para granulación por extrusión; polvo de cáscara de coco; polvo de carbón; u otra resina sintética, por ejemplo, para mejorar la viabilidad.

Un mezclador de cintas, un mezclador en V, un mezclador de cono o una amasadora, por ejemplo, se pueden emplear en la preparación de la mezcla homogénea. Además, se puede emplear un método de granulación tal como granulación por extrusión, granulación por rodillo o granulación por compresión como método para moldear la mezcla homogénea en el aglomerado. La sustancia moldeada de tipo aglomerado, no especialmente limitado en su forma, se puede elaborar en forma de varilla tal como una forma columnar o una forma granular tal como una forma esférica, por ejemplo. El diámetro y la longitud (altura) del mismo se seleccionan preferentemente de aproximadamente 0,5 a 3 mm respectivamente en el caso de un aglomerado de forma columnar, mientras que su diámetro preferentemente se configura de aproximadamente 0,5 a 3 mm en el caso de un aglomerado granular.

## (ii) Etapa de carbonización

En esta etapa, la sustancia moldeada carbonizada se obtiene calentando la sustancia moldeada de tipo aglomerado anteriormente mencionada en una atmósfera no oxidante a una temperatura en el intervalo de 500 a 1100 °C. La temperatura de carbonización es preferentemente de 650 a 850 °C. Existe una tendencia tal que solamente una sustancia carbonizada que tenga suficiente capacidad de adsorción y mala selectividad de adsorción se obtenga si la temperatura de carbonización es inferior a 500 °C, mientras que existe una tendencia tal que los poros de la sustancia carbonizada obtenida estén contraídos, y es difícil obtener una capacidad de adsorción suficiente si la temperatura de carbonización es superior a 1100 °C. El tiempo de calentamiento puede ser de 1 a 24 horas, por ejemplo, y es, preferentemente de 1 a 12 horas. Se pueden citar nitrógeno o argón como el gas empleado en la atmósfera no oxidante.

Aunque se puede utilizar un horno vertical fijo, de lecho fluidizado, o pivotante, como el horno de calentamiento para el tratamiento de carbonización, se utiliza preferentemente un horno rotativo pivotante.

Después del tratamiento de carbonización anteriormente mencionado, se puede realizar un tratamiento térmico de nuevo a una temperatura no superior a 500 °C o a una temperatura no superior a 1100 °C, para ajustar las características del tamiz molecular de carbono. Como alternativa, las características del tamiz molecular de carbono se pueden ajustar pulverizando la sustancia moldeada de tipo aglomerado obtenida mediante el tratamiento de carbonización anteriormente mencionado, mezclando el mismo con el componente aglutinante o similar otra vez, granulando el mismo y realizando posteriormente otro tratamiento térmico.

El tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia se puede utilizar adecuadamente como adsorbente para un generador de nitrógeno. Como se parador de nitrógeno, se puede citar preferentemente un generador de nitrógeno que separe el gas nitrógeno mediante un sistema PSA que suministre gas de origen compuesto principalmente de oxígeno y nitrógeno, por ejemplo, a una torre de adsorción rellena con el tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia y repitiendo la etapa de adsorción a alta presión y una etapa de reproducción a abaja presión en la torre de adsorción. El tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia se emplea de tal forma que se puede obtener una mejora en la cantidad de nitrógeno gaseoso producido por unidad de peso de tamiz molecular de carbono debido a la mejora en la recuperación de nitrógeno resultante de la mejora en la pureza del gas nitrógeno, en comparación con un generador de nitrógeno convencional. El generador de nitrógeno de acuerdo con el ejemplo de referencia se describe ahora con referencia a un generador de nitrógeno PSA.

La Fig. 14 es un diagrama esquemático modelo que muestra un ejemplo preferido del generador de nitrógeno PSA de acuerdo con el ejemplo de referencia. El generador de nitrógeno PSA mostrado en la Fig. 14 está compuesto de dos torres de administración 101 a y 101 b llenas con el tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia; una parte de suministro de gas de partida compuesto por un compresor 102 y un secador de aire 103; un tanque de producto 104 que almacena el gas nitrógeno separado; tuberías para acoplar estos componentes entre sí; válvulas electromagnéticas para controlar el flujo de gas y un sistema de control de las mismas; un controlador de flujo y un analizador de la concentración de gas.

Se describe un método de impulsión para el generador de nitrógeno PSA mostrado en la Fig. 14. El siguiente método de impulsión es un mero ejemplo, y no restringe de ninguna forma el ejemplo de referencia. En primer lugar, en la etapa de adsorción a alta presión de la torre de adsorción 101 a, el gas de suministro comprimido mediante el compresor 102 se seca mediante el secador de aire 103, y posteriormente se alimenta a la torre de adsorción 101 a través de válvulas electromagnéticas 105 y 106a y una tubería 107a. El gas de suministro, compuesto principalmente de oxígeno y nitrógeno (aire, por ejemplo), se presuriza mediante el compresor 102 preferentemente de aproximadamente 3 a 10 kgf/cm<sup>2</sup>G.

El oxígeno queda adsorbido selectivamente por el tamiz molecular de carbono en la torre de adsorción 101 a, y el gas nitrógeno concentrado se almacena temporalmente en el tanque de producto 104 mediante la tubería 108a, una válvula electromagnética 109a y un tubo 110, y posteriormente se extrae como producto mediante un regulador de presión 111 y una tubería 112. Tras un periodo de tiempo de adsorción prescrito, las válvulas electromagnéticas 106a y 109a se cierran.

En la etapa de reproducción a baja presión de la torre de adsorción 101 a, se abre una válvula electromagnética 113a para descargar el gas de suministro que llena la torre de adsorción 101 en un estado presurizado a la atmósfera mediante la tubería 114, y la presión interna de la torre de adsorción 101a se reduce rápidamente hasta un nivel de aproximadamente la presión atmosférica, para reproducir el tamiz molecular de carbono. Además, las válvulas electromagnéticas 115a y 116 se abren para circular el nitrógeno gaseoso del tanque de producto 104 en contracorriente (en oposición a la dirección de extracción de gas nitrógeno) en dirección a la torre de adsorción mediante una tubería 117, realizando de esta forma la reproducción de la torre de adsorción 101a. Las válvulas electromagnéticas 113 a, 115a y 116 están cerradas cuando finaliza esta etapa de reproducción, se lleva a cabo, si es necesario, una etapa de igualación de presiones, y la etapa de adsorción a alta presión se vuelve a llevar a cabo de nuevo. Tal como se ha descrito anteriormente, la etapa de adsorción y la etapa de reproducción se llevan a cabo de una forma tan repetitiva que la reproducción de los tamices moleculares de carbono de la torre de adsorción se realiza de forma suave y se puede extraer gas nitrógeno de elevada pureza. Una vez que el método de impulsión anterior se ha descrito con referencia al caso de utilizar una torre de adsorción, el ciclo de etapa de adsorción - etapa de reproducción se realizan alternativamente mediante el uso de dos torres de adsorción cuando se utilizan las dos torres de adsorción.

En el método de impulsión anteriormente mencionado, la etapa de igualación de presión y una etapa de reflujo se pueden incorporar para impulsar el generador de nitrógeno en una etapa de adsorción -la etapa de igualación de presiones -la etapa de reproducción -la etapa de igualación de presiones -la etapa de reflujo -la etapa de adsorción, por ejemplo. La etapa de igualación de presiones es una etapa que acopla una torre de adsorción que finaliza la etapa de adsorción a alta presión y una torre de adsorción que finaliza la etapa de reproducción a baja presión entre sí, y realizar una igualación de presiones entre las presiones internas de ambas torres de adsorción en el caso de utilizar al menos dos torres de adsorción. En el caso de un generador de nitrógeno que utiliza dos torres de adsorción, por ejemplo, en el caso de acoplar solamente las partes superiores de las dos torres de adsorción entre sí, el caso de acoplar solamente las partes inferiores entre sí y el caso de acoplar tanto las partes superiores como las partes inferiores entre sí se denomina como ecualización de presión superior, ecualización de presión inferior, y ecualización de presión inferior y superior, respectivamente.

La etapa de reflujo es una etapa que simplifica la extracción de nitrógeno gaseoso a concentración elevada en la etapa de adsorción devolviendo una parte del gas nitrógeno a la torre de adsorción desde el tanque de producto y mantener el gas nitrógeno en la torre de adsorción sin extraerlo del sistema.

Aunque la presente invención y los ejemplos de referencias se describen ahora más detalladamente con referencia a los Ejemplos, la presente invención no se limita a estos.

[Preparación del polvo de resina fenólica no termofusible] (los Ejemplos 1-24 son ejemplos de referencia)

5

<Ejemplo 1>

Se obtuvo una solución homogénea al preparar 2000 g de una solución mezclada que tenía una concentración de formaldehído del 10 % en peso y una concentración de ácido clorhídrico del 16 % en peso usando ácido clorhídrico del 35 % en peso y una solución acuosa de formaldehído al 36 % en peso, y posterior adición de 8 g de una solución acuosa de sal sódica de carboximetilcelulosa al 2 % en peso a la solución mezclada y agitación de la misma. Después, la temperatura de la solución homogénea se ajustó a 20 °C, y posteriormente se añadieron 70 g de fenol al 95 % en peso a 30 °C agitando la misma. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 3,2 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,11, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 4,7 mol/l. El líquido de reacción se volvió turbio en aproximadamente 120 segundos desde la adición del fenol. Cuando la reacción se continuó también tras el enturbiamiento, reduciendo la velocidad de agitación, el líquido de reacción se volvió de color rosa claro después de aproximadamente 30 segundos desde la adición del fenol. En este momento, la temperatura del líquido de reacción había alcanzado 30 °C. Tras la coloración del líquido de reacción, el líquido de reacción se calentó a 80 °C mediante calefacción externa, y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. Después, este líquido de reacción se filtró, y la torta obtenida se lavó con 500 g de agua, se suspendió a continuación en 500 g de una solución de amoníaco al 0,5 % en peso, y se sometió a una reacción de neutralización a 40 °C durante una hora. Se obtuvieron 80 g de un polvo de resina fenólica 1A de color amarillo claro mediante filtración con succión de esta suspensión con un aspirador después de la reacción de neutralización, lavado de la misma con 500 g de agua y secado de la misma en un secador de 50 °C durante 10 horas.

25

<Ejemplo 2>

Se obtuvo un polvo de resina fenólica 2A realizando la reacción de una forma similar al Ejemplo 1, salvo que la concentración de formaldehído se ajustó a un 18 % en peso y la concentración de ácido clorhídrico se ajustó a un 18 % en peso en el líquido mezclado. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 3,2 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,06, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 5,3 mol/l. El líquido de reacción se volvió turbio después de aproximadamente 150 segundos desde la adición del fenol, y no se produjeron problemas durante el funcionamiento, tal como la adhesión de la resina a la pared del recipiente, o similar. La Fig. 2 muestra una micrografía óptica del polvo de resina fenólica obtenido en este Ejemplo.

30

35

<Ejemplo 3>

Se obtuvo un polvo de resina fenólica 3A realizando la reacción de una forma similar al Ejemplo 1, salvo que la concentración de formaldehído se ajustó a un 7 % en peso y la concentración de ácido clorhídrico se ajustó a un 20 % en peso en el líquido mezclado. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 3,2 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,15, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 5,9 mol/l. El líquido de reacción se volvió turbio después de aproximadamente 30 segundos desde la adición del fenol, y no se produjeron problemas durante el funcionamiento, tal como la adhesión de la resina a la pared del recipiente, o similar. La Fig. 3 muestra una micrografía óptica del polvo de resina fenólica obtenido en este Ejemplo.

40

45

<Ejemplo 4>

Se obtuvieron 62 g de un polvo de resina fenólica 4A realizando la reacción de una forma similar al Ejemplo 1, salvo que se añadieron 52 g de fenol del 95 % en peso. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 2,4 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,08, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 6,0 mol/l.

50

55

<Ejemplo 5>

Se obtuvieron 115 g de un polvo de resina fenólica 5A realizando la reacción de una forma similar al Ejemplo 1, salvo que se añadieron 105 g de fenol del 95 % en peso. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 4,7 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,16, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 5,8 mol/l.

60

<Ejemplo 6>

Se obtuvo una solución homogénea al preparar 1156 g de una solución mezclada por mezclado de 556 g de una solución acuosa de formaldehído del 36 % en peso, 70 g de fenol del 95 % en peso y 530 g de agua entre sí, y

65

posterior adición de 8 g de una solución acuosa de sal sódica de carboximetilcelulosa al 2 % en peso a la solución mezclada y agitación de la misma. Después, la temperatura de la solución homogénea se ajustó a 20 °C, y posteriormente se añadieron 914 g de ácido clorhídrico del 35 % en peso a 30 °C agitando la misma. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 3,2 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,11, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 4,7 mol/l, idéntica a la del Ejemplo 1. El líquido de reacción se volvió turbio en aproximadamente 20 segundos desde la adición del ácido clorhídrico. Cuando la reacción se continuó también tras el enturbiamiento, el líquido de reacción se volvió de color rosa después de aproximadamente 30 segundos desde la adición del fenol. De esta forma, se obtuvieron 78 g de un polvo de resina fenólica 6A realizando el calentamiento, separación, lavado y secado de forma análoga al Ejemplo 1.

<Ejemplo 7>

Se obtuvieron 240 g de un polvo de resina fenólica 7A realizando la reacción de una forma similar al Ejemplo 6, salvo que se añadieron 204 g de fenol del 95 % en peso. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 8,8 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,31, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 4,4 mol/l.

<Ejemplo 8>

Se obtuvieron 200 g de un polvo de resina fenólica 8A realizando la reacción de una forma similar al Ejemplo 6, salvo que se utilizaron 278 g de una solución acuosa de formaldehído al 36 % en peso, 204 g de fenol del 95 % en peso y 803 g de agua para preparar el líquido de la mezcla. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 8,8 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,62, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 4,4 mol/l.

<Ejemplo 9>

La reacción se llevó a cabo de una manera similar al Ejemplo 1, salvo en que se empleó una solución acuosa de paraformaldehído con la misma concentración en peso en lugar de emplear la solución acuosa de formaldehído del 36 % en peso. El curso de la reacción fue prácticamente idéntico al del Ejemplo 1, y se obtuvieron 77 g de un polvo de resina fenólica 9A.

<Ejemplo 10>

Se obtuvo un polvo de resina fenólica 10A realizando la reacción de una forma similar al Ejemplo 1, salvo que la concentración de ácido clorhídrico en la solución mezclada se ajustó al 8 % en peso y el líquido de reacción se calentó a 50 °C mediante calefacción externa, tras la adición de fenol del 95 % en peso y se calentó a 80 °C, después de colorear el líquido de reacción. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 3,2 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,11, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 2,3 mol/l.

<Ejemplo comparativo 1>

Se obtuvieron 80 g de un polvo de resina fenólica 1C realizando la reacción de una forma similar al Ejemplo 1, salvo que se utilizaron 8 g de agua en lugar de 8 g de la solución acuosa de sal sódica de carboximetil celulosa al 2 % en peso. El curso de la reacción fue similar al del Ejemplo 1, salvo que el líquido de reacción se volvió turbio después de aproximadamente 95 segundos después de la adición del fenol. La Fig. 4 muestra una micrografía óptica del polvo de resina fenólica obtenido en este Ejemplo comparativo. Como se muestra en la Fig. 4, se entiende que las partículas primarias se agregan de forma relativamente frecuente en el polvo de resina fenólica 1C. El índice de partículas individuales del polvo de resina fenólica 1C es 0,60.

<Ejemplo comparativo 2>

La reacción se llevó a cabo de una manera similar al Ejemplo 1, salvo que la concentración de ácido clorhídrico en los 2000 g de la solución mezclada se ajustó al 5 % en peso. No se apreció enturbiamiento del recipiente de reacción, y no se obtuvo polvo de resina fenólica. La concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 1,5 mol/l.

<Ejemplo comparativo 3>

La reacción se llevó a cabo de una manera similar al Ejemplo 6, salvo que se utilizaron 140 g de una solución acuosa de formaldehído al 36 % en peso, 204 g de fenol del 95 % en peso y 940 g de agua para preparar el líquido de la mezcla. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 8,8 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 1,23, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 4,5 mol/l. Cuando se inicia el calentamiento del líquido de reacción, la resina se adhiere a la pared del recipiente de reacción. Se obtuvieron aproximadamente 50 g de un polvo de resina

fenólica 3C filtrando el polvo que estaba en suspensión hasta finalizar el calentamiento y realizar el lavado, la neutralización y el secado. Cuando las partículas se observaron con un microscopio, se observó un gran número de partículas indeterminadas, y la esfericidad y el índice de partículas individuales fueron imposibles de obtener.

- 5 Varias propiedades mostradas en la Tabla 1 se midieron en el polvo de resinas fenólicas 1 A a 10A, 1C y 3C. La Tabla 1 muestra los resultados de las mediciones junto con las condiciones de reacción.



[Tabla 1]

	Condiciones de reacción			Polvo de resina fenólica	No termofusibilidad (sí/no)	Solubilidad en metanol en ebullición (% en peso)	Diámetro promedio de partícula (µm)	Índice de partículas individuales	Coeficiente de variación	Esfericidad	Contenido en fenol libre (ppm)
	Concentración de fenol (% en peso)	P/A *2 (relación molar)	Concentración de ácido clorhídrico *3 (mol/l)								
Ejemplo 1	3,2	0,11	4,7	1A	sí-	5	5	1,00	0,49	0,99	90
Ejemplo 2	3,2	0,06	5,3	2A	sí	4	3	0,99	0,38	0,99	90
Ejemplo 3	3,2	0,15	5,9	3A	sí	6	7	0,80	0,55	0,90	290
Ejemplo 4	2,4	0,08	4,8	4A	sí	3	3	1,00	0,39	0,99	30
Ejemplo 5	4,7	0,16	4,6	5A	sí	7	7	0,80	0,48	0,78	200
Ejemplo 6	3,2	0,11	4,7	6A	sí	5	2	0,99	0,42	0,99	20
Ejemplo 7	8,8	0,31	4,4	7A	sí	6	2	0,99	0,56	0,99	180
Ejemplo 8	8,8	0,62	4,4	8A	sí	8	5	0,80	0,48	0,99	220
Ejemplo 9	3,2	0,11	4,7	9A	sí	5	5	0,99	0,57	0,99	100
Ejemplo 10	3,2	0,11	2,3	10A	sí	12	12	0,70	0,59	0,88	230
Ejemplo comparativo 1	3,2	0,11	4,7	1C	sí	5	17	0,60	0,67	0,80	200
Ejemplo comparativo 2	3,2	0,11	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 3	8,8	1,23	4,5	3C	no	40	30	-	0,87	-	1100

\*1: concentración (% en peso) de compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción. \*2: relación molar de alimentación de compuesto fenólico con respecto al aldehído. \*3: concentración molar de ácido clorhídrico en el líquido de reacción.

## &lt;Ejemplo 11&gt;

Tras obtener una resina fenólica en polvo realizando la reacción de una forma similar a la del Ejemplo 1, salvo por la cantidad de sal sódica de carboximetilcelulosa sódica, que es un agente coloidal de protección con respecto al fenol se alteró de varias formas, se midió el diámetro promedio de partícula de cada polvo de resina fenólica. La Fig. 5 es un gráfico que muestra la relación entre la concentración del agente coloidal de protección (peso (ppm) del agente coloidal de protección con respecto al peso total de un líquido de reacción) y el diámetro promedio de partícula del polvo de resina fenólica. El intervalo de medición de 13 a aproximadamente 103 ppm de concentración del agente coloidal de protección corresponde al intervalo de 0,04 a 0,32 % en peso en términos de la relación (% en peso) de la carga del agente coloidal de protección/carga del fenol. Como se muestra en la Fig. 5, se ha reconocido que el diámetro promedio de partícula del polvo de resina fenólica obtenido se puede controlar mediante el ajuste de la carga del agente coloidal de protección. En otras palabras, se ha reconocido que el diámetro promedio de partícula se puede reducir aumentando la carga del agente coloidal de protección.

## &lt;Ejemplo 12&gt;

Se obtuvo una solución homogénea al preparar 10 kg de una solución mezclada que tenía una concentración de formaldehído del 8 % en peso y una concentración de ácido clorhídrico del 17 % en peso usando ácido clorhídrico del 35 % en peso y una solución acuosa de formaldehído al 36 % en peso, y posterior adición de 20 g de una solución acuosa de sal sódica de carboximetilcelulosa al 2 % en peso a la solución mezclada y agitación de la misma. Después, la temperatura de la solución homogénea se ajustó a 20 °C, y posteriormente se añadieron 400 g de fenol al 95 % en peso a 40 °C agitando la solución. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 3,65 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,15, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 5,0 mol/l. El líquido de reacción se volvió turbio en aproximadamente 70 segundos desde la adición del fenol. Cuando la reacción se continuó también tras el enturbiamiento, reduciendo la velocidad de agitación, el líquido de reacción se volvió de color rosa claro después de aproximadamente 30 segundos desde la adición del fenol. En este momento, la temperatura del líquido de reacción había alcanzado 30 °C. Tras la coloración del líquido de reacción, el líquido de reacción se calentó a 80 °C mediante calefacción externa, y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. Después, se obtuvieron aproximadamente 700 g de un polvo de resina fenólica 12A-a húmedo mediante la filtración de este líquido de reacción y lavado de la torta de polvo de resina fenólica obtenida con 1 kg de agua. Cuando se secó una parte de la misma en un secador de 50 °C durante 10 horas y posteriormente se sometió a una medición mediante fluorescencia de rayos x, el contenido en cloro del polvo de resina fenólica fue aproximadamente 6500 ppm. El diámetro promedio de partícula del polvo de resina fenólica 12A-a fue 3,5 µm.

Después, 500 g del polvo de resina fenólica 12A-a húmedo anteriormente mencionado se dispersó en 5 l de agua de intercambio iónico, se calentó a 95 °C con agitación de la misma, y se mantuvo a esta temperatura durante 24 horas. Después, este líquido de dispersión se filtró, y el polvo de resina fenólica remanente sobre el papel de filtro se lavó con 500 g de agua de intercambio iónico, para obtener un polvo de resina fenólica 12A-b (correspondiente a un peso seco de 320 g). Cuando una parte del polvo de resina fenólica obtenido se secó a 105 °C durante 10 horas y se sometió a una medición mediante fluorescencia de rayos x, el contenido de cloro fue 1100 ppm.

Después, el polvo de resina fenólica 12A-b húmedo (correspondiente a un peso seco de 300 g) se dispersó en 900 g de etilenglicol, se calentó a 180 °C con agitación de la misma, y se mantuvo a esta temperatura durante tres horas. Después, el líquido de dispersión se filtró después de enfriar el mismo a temperatura normal, y el polvo de resina fenólica remanente sobre el papel de filtro se lavó con 500 g de agua de intercambio iónico. El polvo de resina fenólica obtenido se secó en una corriente de nitrógeno a 180 °C durante cinco horas, para obtener 280 g de un polvo de resina fenólica 12A-c. El contenido de cloro en el polvo de resina fenólica 12A-c fue 70 ppm.

## &lt;Ejemplo 13&gt;

Se obtuvieron 280 g de un polvo de resina fenólica 13A de una forma similar al Ejemplo 12, salvo que el lavado con etilenglicol se realizó dos veces en total (en las mismas condiciones que el Ejemplo 12 las dos veces). El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 13A fue 10 ppm. No se realizó etapa de secado entre el primer lavado y el segundo lavado.

## &lt;Ejemplo 14&gt;

Se obtuvo una solución homogénea al preparar 10 kg de una solución mezclada que tenía una concentración de formaldehído del 8 % en peso y una concentración de ácido clorhídrico del 18 % en peso usando ácido clorhídrico del 35 % en peso y una solución acuosa de formaldehído al 36 % en peso, y posterior adición de 30 g de una solución acuosa de sal sódica de carboximetilcelulosa al 2 % en peso a la solución mezclada y agitación de la misma. Después, la temperatura de esta solución homogénea se ajustó a 20 °C, y posteriormente se añadieron 400 g de fenol al 95 % en peso a 40 °C agitando la misma. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 3,64 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,15, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 5,3 mol/l. El líquido de reacción se volvió turbio

5 en aproximadamente 60 segundos desde la adición del fenol. Cuando la reacción se continuó también tras el enturbiamiento, reduciendo la velocidad de agitación, el líquido de reacción se volvió de color rosa claro después de aproximadamente 30 segundos desde la adición del fenol. En este momento, la temperatura del líquido de reacción había alcanzado 30 °C. Tras la coloración del líquido de reacción, el líquido de reacción se calentó a 80 °C mediante calefacción externa, y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. Después, se obtuvieron aproximadamente 700 g de un polvo de resina fenólica 14A-a húmero mediante la filtración de este líquido de reacción y lavado de la torta de polvo de resina fenólica obtenida con 1 kg de agua. Cuando se secó una parte de la misma en un secador de 50 °C durante 10 horas y posteriormente se sometió a una medición mediante fluorescencia de rayos x, el contenido en cloro del polvo de resina fenólica fue aproximadamente 6500 ppm. El diámetro promedio de partícula del polvo de resina fenólica 14A-a fue 5,8 µm.

15 Después, 500 g del polvo de resina fenólica 14A-a húmero anteriormente mencionado se dispersó en 5 l de agua de intercambio iónico, se calentó a 95 °C con agitación de la misma, y se mantuvo a esta temperatura durante 24 horas. Después, este líquido de dispersión se filtró, y el polvo de resina fenólica remanente sobre el papel de filtro se lavó con 500 g de agua de intercambio iónico, para obtener un polvo de resina fenólica 14A-b (correspondiente a un peso seco de 320 g). Cuando una parte del polvo de resina fenólica obtenido se secó a 105 °C durante 10 horas y se sometió a mediante fluorescencia de rayos x, el contenido de cloro fue 1700 ppm.

20 Después, el polvo de resina fenólica 14A-b húmedo (correspondiente a un peso seco de 300 g) se dispersó en 900 g de etilenglicol, se calentó a 180 °C con agitación de la misma, y se mantuvo a esta temperatura durante tres horas. Después, el líquido de dispersión se filtró después de enfriar el mismo a temperatura normal, y el polvo de resina fenólica remanente sobre el papel de filtro se lavó con 500 g de agua de intercambio iónico. El polvo de resina fenólica obtenido se secó en una corriente de nitrógeno a 180 °C durante cinco horas, para obtener 280 g de un polvo de resina fenólica 14A-c. El contenido de cloro en el polvo de resina fenólica 14A-c fue 90 ppm.

25 <Ejemplo 15>

30 Se obtuvieron 280 g de un polvo de resina fenólica 15A de una forma similar al Ejemplo 14, salvo que el lavado con etilenglicol se realizó dos veces en total (en las mismas condiciones que el Ejemplo 14 las dos veces). El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 15A fue 30 ppm. No se realizó etapa de secado entre el primer lavado y el segundo lavado.

<Ejemplo 16>

35 500 g del polvo de resina fenólica 12A-a obtenidos en el Ejemplo 12 se dispersaron en 1,5 l (1350 g) de una solución de amoníaco al 25 % en peso, se calentó a 37 °C con agitación de la misma, y se mantuvo a esta temperatura durante 24 horas. Después, este líquido de dispersión se filtró, y el polvo de resina fenólica remanente sobre el papel de filtro se lavó con 500 g de agua de intercambio iónico. El polvo de resina fenólica obtenido se secó a 105 °C durante 10 horas, para obtener 320 g de un polvo de resina fenólica 16A. El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 16A fue 300 ppm.

40 <Ejemplo 17>

45 Se obtuvieron 320 g de un polvo de resina fenólica 17A de una forma similar al Ejemplo 16, salvo que el lavado con la solución de amoníaco al 25 % se realizó dos veces en total (en las mismas condiciones que el Ejemplo 16 las dos veces). El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 17A fue 50 ppm. No se realizó etapa de secado entre el primer lavado y el segundo lavado.

50 <Ejemplo 18>

55 El polvo de resina fenólica 12A-b húmedo (correspondiente a un peso seco de 300 g) obtenido en el Ejemplo 12 se dispersó en 900 g de una solución de amoníaco al 25 % en peso, y se agitó a 80 °C durante dos horas en un autoclave. Después, este líquido de dispersión se filtró, y el polvo de resina fenólica remanente sobre el papel de filtro se lavó con 500 g de agua de intercambio iónico. El polvo de resina fenólica obtenido se secó a 105 °C durante 10 horas, para obtener 280 g de un polvo de resina fenólica 18A. El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 18A no superó el límite de detección (10 ppm).

<Ejemplo 19>

60 El polvo de resina fenólica 12A-a húmedo (correspondiente a un peso seco de 300 g) obtenido en el Ejemplo 12 se dispersó en 900 g de etilenglicol, se calentó a 180 °C con agitación de la misma, y se mantuvo a esta temperatura durante tres horas. Después, el líquido de dispersión se filtró después de enfriar el mismo a temperatura normal, y el polvo de resina fenólica remanente sobre el papel de filtro se lavó con 500 g de agua de intercambio iónico. El polvo de resina fenólica obtenido se secó en una corriente de nitrógeno a 180 °C durante 5 horas, para obtener 280 g de un polvo de resina fenólica 19A. El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 19A fue 300 ppm.

## &lt;Ejemplo 20&gt;

5 Se obtuvieron 280 g de un polvo de resina fenólica 20A de una forma similar al Ejemplo 19, salvo que el lavado con etilenglicol se realizó dos veces en total (en las mismas condiciones que el Ejemplo 19 las dos veces). El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 20A fue 60 ppm. No se realizó etapa de secado entre el primer lavado y el segundo lavado.

## &lt;Ejemplo comparativo 4&gt;

10 100 partes en peso de fenol, 39 partes en peso de paraformaldehído de un 92 % en peso, 9 partes en peso de hexametilentetraamina y 1 parte en peso de goma arábica se disolvieron en 100 partes en peso de agua. 7 partes en peso de Bellpearl R800 (de Air Water Inc.) se añadieron como sustancia nuclear, y la mezcla se calentó a 85 °C en 60 minutos agitando suavemente la misma, y se hizo reaccionar adicionalmente durante 60 minutos manteniendo la temperatura de 85 °C. El líquido de reacción obtenido se enfrió y se sometió a una separación sólido-líquido, para  
15 obtener una resina de resol esférica con un diámetro promedio de partícula de aproximadamente 500 µm. 100 partes en peso de esta resina de resol esférica se dispersaron en una solución que contenía 1000 partes en peso de ácido clorhídrico al 17 % en peso y formaldehído al 9 % en peso, se calentó a 80 °C y se mantuvo durante una hora. El líquido de reacción se sometió a una separación sólido-líquido mediante filtración, se lavó con agua, y a continuación se secó a 85 °C durante cinco horas. La resina obtenida no mostró prácticamente no termofusibilidad alguna, manteniendo el modo esférico y el tamaño de partícula. La esfericidad fue 1,0, el índice de partículas individuales fue 1,0, el diámetro promedio de partícula fue aproximadamente 500 µm, la solubilidad en metanol en ebullición fue del 6 %, y el contenido de cloro fue 4500 ppm. El diámetro promedio de partícula se leyó directamente de la distribución del tamaño de partícula de una imagen de microscopio óptico.

25 Estas partículas de resina fenólica no termofusible que tienen el diámetro promedio de partícula de aproximadamente 500 µm se sometieron a un tratamiento de lavado dos veces con etilenglicol de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 13, para obtener un polvo de resina fenólica 4C. El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 4CA fue 1200 ppm. No se realizó etapa de secado entre el primer lavado y el segundo lavado.

## 30 &lt;Ejemplo de referencia 1&gt;

500 g del polvo de resina fenólica 14A-b (contenido en ion cloro 1700 ppm) obtenida en el Ejemplo 14 anteriormente mencionado se dispersó en 5 l de agua de intercambio iónico, se calentó a 95 °C con agitación de la misma, y se mantuvo a esta temperatura durante 24 horas. Después, este líquido de dispersión se filtró, y el polvo de resina  
35 fenólica remanente sobre el papel de filtro se lavó con 500 g de agua de intercambio iónico. El polvo de resina fenólica obtenido se secó a 105 °C durante 10 horas, para obtener un polvo de resina fenólica 1S. El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 1S fue 700 ppm.

## 40 &lt;Ejemplo de referencia 2&gt;

Se obtuvo un polvo de resina fenólica 2S realizando una operación similar a la del Ejemplo de referencia 1 para el polvo de resina fenólica 1S. El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 2S fue 600 ppm.

## 45 &lt;Ejemplo de referencia 3&gt;

Se obtuvo un polvo de resina fenólica 3S realizando una operación similar a la del Ejemplo de referencia 1 para el polvo de resina fenólica 2S. El contenido en cloro del polvo de resina fenólica 3S fue 550 ppm.

50 Varias propiedades mostradas en la Tabla 2 se midieron en el polvo de resinas fenólicas 12A a 20A, 4C y 15 a 3S. La Tabla 2 muestra los resultados de las mediciones junto con las condiciones de reacción. La Tabla 2 también muestra los resultados del polvo de las resinas fenólicas 1C y 3C.

[Tabla 2]

	Condiciones de reacción			Polvo de resina fenólica	No termofusibilidad (sí/no)	Solubilidad en metanol en ebullición (% en peso)	Diámetro promedio de partícula (µm)	Índice de partículas individuales	Coeficiente de variación	Esfericidad	Contenido en fenol libre (ppm)	Contenido en ácido clorhídrico (ppm)	
	Concentración de fenol *1 (% en peso)	P/A *2 (relación molar)	Concentración de ácido clorhídrico *3 (mol/l)										
Ejemplo 12	3,65	0,15	5,0	12A-a	sí	5	3,5	1,0	0,45	0,98	160	Aproximadamente 6500	
Ejemplo 13	3,65	0,15	5,0	12A-b	sí	4	3,5	1,0	0,45	0,98	90	1100	
				12A-c	sí	0	3,5	1,0	0,45	0,98	ND	70	
				13A	sí	0	3,5	1,0	0,45	0,98	ND	10	
Ejemplo 14	3,64	0,15	5,3	14A-a	sí	5	5,8	0,9	0,55	0,95	280	Aproximadamente 6500	
				14A-b	sí	5	5,8	0,9	0,55	0,95	180	1700	
Ejemplo 15	3,64	0,15	5,3	14A-c	sí	0	5,8	0,9	0,55	0,95	ND	90	
				15A	sí	0	5,8	0,9	0,55	0,95	ND	30	
Ejemplo 16	3,65	0,15	5,0	16A	sí	4	3,5	1,0	0,45	0,98	30	300	
Ejemplo 17	3,65	0,15	5,0	17A	sí	4	3,5	1,0	0,45	0,98	ND	50	
Ejemplo 18	3,65	0,15	5,0	18A	sí	4	3,5	1,0	0,45	0,98	ND	ND	
				19A	sí	0	3,5	1,0	0,45	0,98	ND	300	
Ejemplo 20	3,65	0,15	5,0	20A	sí	0	3,5	1,0	0,45	0,98	ND	60	
Ejemplo comparativo 1	3,2	0,11	4,7	1C	sí	5	17	0,6	0,67	0,80	200	Aproximadamente 7200	
Ejemplo comparativo 3	8,8	1,23	4,5	3C	no	40	30	-	0,87	-	1100	Aproximadamente 6800	
				4C	sí	6	500	1,0	-	1,0		1200	
Ejemplo de referencia 1	3,65	0,15	5,0	1S	sí	4	5,8	0,9	0,55	0,95	250	700	
Ejemplo de referencia 2	3,65	0,15	5,0	2S	sí	3	5,8	0,9	0,55	0,95	200	600	

	Condiciones de reacción			Polvo de resina fenólica	No termofusibilidad (sí/no)	Solubilidad en metanol en ebullición (% en peso)	Diámetro promedio de partícula (µm)	Índice de partículas individuales	Coeficiente de variación	Esfericidad	Contenido en fenol libre (ppm)	Contenido en ácido clorhídrico (ppm)
	Concentración de fenol *1 (% en peso)	P/A *2 (relación molar)	Concentración de ácido clorhídrico *3 (mol/l)									
Ejemplo de referencia 3	3,65	0,15	5,0	3S	si	3	5,8	0,9	0,55	0,95	200	550

\*1: concentración (% en peso) de compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción. \*2: relación molar de alimentación de compuesto fenólico con respecto al aldehído. \*3: concentración molar de ácido clorhídrico en el líquido de reacción.

De cada uno de los Ejemplos 12 a 20 anteriormente mencionados, fue posible obtener de forma eficaz un polvo de resina fenólica con un contenido de cloro no superior a 100 ppm mediante lavado con etilenglicol y/o lavado con una solución de amoníaco. El alcohol tal como etilenglicol tiene una propiedad química fácilmente difundida en las partículas de resina fenólica y mejora la velocidad de difusión de los iones cloro en la resina fenólica y, por tanto, era lógicamente posible realizar el lavado de una forma eficaz. El lavado se realiza lógicamente de forma preferida en una región de alta temperatura, donde la motilidad de las moléculas de la resina fenólica aumenta. Esto también se aplica al caso de utilizar la solución de amoníaco, de tal forma que la disolución de amoníaco se difunde al interior de las partículas de resina fenólica mejorando de esta forma la velocidad de difusión de los iones cloro en la resina fenólica y, por tanto, era lógicamente posible realizar el lavado.

Observando cada uno de los Ejemplos de referencia 1 a 3, por otra parte, los iones cloruro se eliminaron de las superficies de las partículas de resina fenólica durante el primer lavado (polvo de resina fenólica 14A-b: contenido el cloro 1700 ppm) y el segundo lavado (polvo de resina fenólica 1S: el contenido en cloro es 700 ppm) con agua caliente y, por tanto, se observa una reducción en el contenido de cloro, mientras que los iones cloro confinados en la resina fenólica siguen presentes en gran cantidad, ya que la diseminación por difusión de estos iones cloro internamente presentes hacia las superficies de las partículas está determinada por la velocidad, por lo que el efecto de lavado disminuye notablemente en el tercer y cuarto lavado con agua caliente, como resultado. Cuando se emplea agua caliente, el contenido de cloro no se reduce por debajo de 500 ppm incluso si el lavado se realiza cuatro veces, y esta operación es extremadamente ineficaz. Como se muestra en el Ejemplo comparativo 4, además, se ha reconocido que el contenido de cloro no se reduce lo suficiente en una resina fenólica que tenga un diámetro promedio de partícula relativamente grande, incluso tras el lavado con alcohol.

La Fig. 6 es una micrografía de barrido electrónico (fotografía SEM, 500 aumentos) del polvo de resina fenólica 12A-c obtenido en el Ejemplo 12. La Fig. 7 es otra fotografía SEM ampliada (3500 aumentos) del polvo de resina fenólica 12A-c. Como se entiende de las Figs. 6 y 7 y la Tabla 2, el diámetro promedio de partícula, el índice de partículas individuales, la esfericidad u el estado superficial de las partículas de resina fenólica prácticamente no se alteraron ni siquiera después del lavado con etilenglicol o el lavado con solución de amoníaco, y se ha confirmado que el lavado con etilenglicol o la solución de amoníaco no tiene una influencia negativa sobre las partículas de resina fenólica.

[Preparación de la composición de resina termoendurecible]

<Ejemplo 21>

Se obtuvo un polvo, que es una composición de resina termoendurecible amasando 6 partes en peso del polvo de resina fenólica 13 A obtenido en el Ejemplo 13 anteriormente mencionado y 4 partes en peso de resina epoxi ("Epotohto YD-128" de Tohto Kasei Co., Ltd.) en un rodillo calentado calentando el mismo a 70 °C, amasando posteriormente la mezcla añadiendo 0,2 partes en peso más de 2-etil-4-metil imidazol como agente de endurecimiento, retirar la sustancia amasada del rodillo caliente y pulverizándola tras enfriamiento. Esta composición de resina termoendurecible mostró una liquidez excelente en estado fundido, con un tiempo de gel a 150 °C de 33 segundos y un tiempo de gel a 200 °C de 18 segundos.

Después, esta composición de resina termoendurecible se conformó en un molde calentado a 180 °C y se mantuvo con una presión de 20 kgf/cm<sup>2</sup> durante tres minutos para obtener una sustancia endurecida. La sustancia endurecida obtenida tuvo un peso específico de 1,24, y era ligera.

<Ejemplo 22>

Se obtuvo un polvo, que es una composición de resina termoendurecible amasando 6 partes en peso del polvo de resina fenólica 13A obtenido en el Ejemplo 13 anteriormente mencionado y 4 partes en peso de resina epoxi ("Epotohto YD-8125" de Tohto Kasei Co., Ltd.) en un rodillo calentado calentando el mismo a 70 °C, amasando posteriormente la mezcla añadiendo 0,2 partes en peso más de 2-etil-4-metil imidazol como agente de endurecimiento, retirar la sustancia amasada del rodillo caliente y pulverizándola tras enfriamiento. Esta composición de resina termoendurecible mostró una liquidez excelente en estado fundido, con un tiempo de gel a 150 °C de 25 segundos y un tiempo de gel a 200 °C de 14 segundos.

Después, esta composición de resina termoendurecible se conformó en un molde calentado a 180 °C y se mantuvo con una presión de 20 kgf/cm<sup>2</sup> durante tres minutos para obtener una sustancia endurecida. La sustancia endurecida obtenida tuvo un peso específico de 1,24, y era ligera. Además, la sustancia endurecida obtenida tuvo un contenido de cloro de 70 ppm, y se pudo usar de forma excelente como material de sellado para un semiconductor o un adhesivo para un semiconductor.

<Ejemplo 23>

Se obtuvo una composición de resina termoendurecible semilíquida amasando 15 partes en peso del polvo de resina fenólica 13A obtenido en el Ejemplo 13 anteriormente mencionado, 60 partes en peso de resina epoxi ("Epotohto YD-8125" de Tohto Kasei Co., Ltd.), 6 partes en peso de resina novolac de fenol (TD-2093 de Dainippon Ink and

Chemicals, Inc.) y 4 partes en peso de diciandiamida como agentes de endurecimiento.

<Ejemplo 24>

5 Se obtuvo una composición termoendurecible I amasando 60 partes en peso del polvo de resina fenólica 15A obtenido en el Ejemplo 15 anteriormente mencionado, 40 partes en peso de resina epoxi ("Epotohto YD-8125" de Tohto Kasei Co., y 2 partes en peso de 2-etil-4-metil imidazol como agente de endurecimiento. Por otra parte, se obtuvo una composición de resina termoendurecible II amasando 106 partes en peso de sílice fundida (FB-301 de Denki Kagaku Kogyo K.K.) en lugar del polvo de resina fenólica 15A y 2 partes en peso de 2-etil-4-metil imidazol como agente de endurecimiento. La relación en volumen entre el polvo de resina fenólica 15A de la composición de resina termoendurecible I y la relación en volumen de la sílice fundida en la composición de resina termoendurecible II son idénticas entre sí. Después, la composición de resina termoendurecible I y la composición de resina termoendurecible II se calentaron/endurecieron en una condición de temperatura de 150 °C respectivamente, para obtener sustancias endurecidas (denominadas como sustancias endurecidas la y IIa respectivamente). Como sustancia endurecida la y IIa, se determinaron los pares de torsión de las sustancias endurecidas 150 °C con un equipo *curast meter* VPS de Orientec Co., Ltd. En consecuencia, el par de torsión de la sustancia endurecida la 150 °C fue 1,34 veces el de la sustancia endurecida IIa. De esto, se confirma que la sustancia endurecida de la composición de resina termoendurecible que utiliza el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con el ejemplo de referencia mejoró su la tenacidad en caliente.

[Preparación de material en polvo para electrodo de carbono] (Presente invención)

<Ejemplo 4a>

25 En primer lugar, 804 g del polvo de resina fenólica 1A se obtuvieron por el método descrito en el Ejemplo 1. Después, 680 g de este polvo de resina fenólica se dividieron en cuatro partes, es decir, un polvo de resina fenólica 1A-a (200 g), un polvo de resina fenólica 1A-b (200 g), un polvo de resina fenólica 1A-c (200 g) y un polvo de resina fenólica 1A-d (80 g) y se sometieron a tratamientos de ignición/activación respectivamente de acuerdo con las siguientes condiciones respectivamente, para obtener los materiales de electrodo de carbono 1 a 4 respectivamente.

30 (1) Material de electrodo de carbono 1 (rendimiento 94 g): El polvo de resina fenólica 1A-a se introdujo en un crisol, que a su vez se introdujo en un horno eléctrico. Una vez que el horno eléctrico estuvo suficientemente sustituido con nitrógeno gaseoso, el polvo de resina fenólica 1A-c se calentó desde la temperatura ambiente a una velocidad de 100 °C/h mientras se alimentaba continuamente nitrógeno, y se trató térmicamente durante tres horas cuando la temperatura alcanzó 600 °C. Posteriormente, el polvo de resina fenólica 1A-c se calentó de nuevo a la velocidad de 100 °C/hora, y se activó en una corriente de nitrógeno saturada con vapor a 850 °C durante cinco horas. La relación de reducción de peso que indica el grado de activación fue del 33 %.

35 (2) Material de electrodo de carbono 2 (rendimiento 60 g): El polvo de resina fenólica 1A-b se pirolizó y activó análogamente al polvo de resina fenólica 1A-c, salvo que la temperatura del tratamiento de activación se ajustó a 900 °C. La relación e reducción de peso fue del 56 %.

40 (3) Material de electrodo de carbono 3 (rendimiento 35 g): El polvo de resina fenólica 1A-c se pirolizó y activó análogamente al polvo de resina fenólica 1A-c, salvo que la temperatura del tratamiento de activación se ajustó a 950 °C. La relación e reducción de peso fue del 75 %.

45 1. (4) Material de electrodo de carbono 4 (rendimiento 44 g): El polvo de resina fenólica 1A-d se introdujo en un crisol, que a su vez se introdujo en un horno eléctrico. Una vez que el horno eléctrico estuvo suficientemente sustituido con nitrógeno gaseoso, el polvo de resina fenólica 1A-d se calentó desde la temperatura ambiente a una velocidad de 100 °C/h mientras se alimentaba continuamente nitrógeno, y se trató térmicamente durante tres horas cuando la temperatura alcanza 950 °C.

50 <Ejemplo 5a>

200 g del polvo de resina fenólica 2A obtenido por el método descrito en el Ejemplo 2 se pirolizó y activó en condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 90 g de un material de electrodo de carbono 5 con una relación de reducción en peso del 36 % durante el tratamiento de activación.

<Ejemplo 6a>

60 200 g del polvo de resina fenólica 3A obtenido por el método descrito en el Ejemplo 3 se pirolizó y activó en condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 91 g de un material de electrodo de carbono 6 con una relación de reducción en peso del 35 % durante el tratamiento de activación.

<Ejemplo 7a>

65 200 g del polvo de resina fenólica 4A obtenido por el método descrito en el Ejemplo 4 se pirolizó y activó en



condiciones similares a la del polvo de resina fenólica 1A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 91 g de un material de electrodo de carbono 7 con una relación de reducción en peso del 3 5 % durante el tratamiento de activación.

5 <Ejemplo 8a>

200 g del polvo de resina fenólica 5A obtenido por el método descrito en el Ejemplo 5 se pirolizó y activó en condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 92 g de un material de electrodo de carbono 8 con una relación de reducción en peso del 34 % durante el tratamiento de activación.

<Ejemplo 9a>

15 200 g del polvo de resina fenólica 6A obtenido por el método descrito en el Ejemplo 6 se pirolizó y activó en condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 90 g de un material de electrodo de carbono 9 con una relación de reducción en peso del 36 % durante el tratamiento de activación. La Fig. 9 muestra una micrografía óptica del polvo de material de electrodo de carbono.

<Ejemplo 10a>

20 200 g del polvo de resina fenólica 7A obtenido por el método descrito en el Ejemplo 7 se pirolizó y activó en condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 92 g de un material de electrodo de carbono 10 con una relación de reducción en peso del 34 % durante el tratamiento de activación.

25 <Ejemplo 11 a >

200 g del polvo de resina fenólica 8A obtenido por el método descrito en el Ejemplo 8 se pirolizó y activó en condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 95 g de un material de electrodo de carbono 11 con una relación de reducción en peso del 32 % durante el tratamiento de activación. La Fig. 10 muestra una micrografía óptica del polvo de material de electrodo de carbono.

<Ejemplo 12a>

35 200 g del polvo de resina fenólica 9A obtenido por el método descrito en el Ejemplo 9 se pirolizó y activó en condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 90 g de un material de electrodo de carbono 12 con una relación de reducción en peso del 36 % durante el tratamiento de activación.

40 <Ejemplo 13a>

200 g del polvo de resina fenólica 10A obtenido por el método descrito en el Ejemplo 10 se pirolizó y activó en condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 91 g de un material de electrodo de carbono 13 con una relación de reducción en peso del 35 % durante el tratamiento de activación.

<Ejemplo comparativo 1 a>

50 70 g del polvo de resina fenólica 1C obtenido por el método descrito en el Ejemplo comparativo 1 se pirolizó y activó en condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 35 g de un material de electrodo de carbono 14 con una relación de reducción en peso del 30 % durante el tratamiento de activación. La Fig. 11 muestra una micrografía óptica del material de electrodo de carbono.

55 <Ejemplo comparativo 2a>

200 g del polvo de resina fenólica 3C obtenido por el método descrito en el Ejemplo comparativo 3 se pirolizó y activó en condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1A-a del Ejemplo de referencia 4, para obtener 88 g de un material de electrodo de carbono 15 con una relación de reducción en peso del 30 % durante el tratamiento de activación.

<Ejemplo comparativo 3a>

65 Se introdujeron cáscaras de coco desecado en un matraz, que a su vez se introdujo en un horno eléctrico. Una vez que el horno eléctrico estuvo suficientemente sustituido con nitrógeno gaseoso, las cáscaras de coco se calentaron desde la temperatura ambiente a una velocidad de 100 °C/h mientras se alimentaba continuamente nitrógeno, y se trataron

térmicamente y se pirolizaron durante tres horas cuando la temperatura alcanzó 600 °C. Posteriormente, las cáscaras de coco desecado se calentaron de nuevo a la velocidad de 100 °C/hora, y se activó en una corriente de nitrógeno saturada con vapor a 850 °C durante cinco horas. El resultado se pulverizó con un molino dinámico [MYD] (de Mitsui Mining Co., Ltd.) hasta que el diámetro promedio de partícula alcanzó 9 mm, para obtener un material de electrodo 16.

5

<Ejemplo comparativo 4a>

10

70 g del polvo de resina fenólica 1C obtenido por el método descrito en el Ejemplo comparativo 1 se pirolizó en condiciones similares a las del polvo de resina fenólica 1A-d del Ejemplo de referencia 4, para obtener 36 g de un material para electrodo 17.

15

Varias propiedades mostradas en la Tabla 3 se midieron sobre los materiales para electrodo de carbono 1 a 17 anteriormente mencionados. La Tabla 3 muestra los resultados de la medición. En el material de electrodo de carbono 15 del Ejemplo comparativo de referencia 2a de la Tabla 3, el índice de partículas individuales y la esfericidad se muestran por "-", para indicar que un gran número de partículas indeterminado estaba presente, y que no se pudieron medir dichos valores.

[Tabla 3]

		Temperatura de activación o pirólisis 11 (°C)	Diámetro promedio de partícula (µm)	Índice de partículas individuales	Coefficiente de variación	Esfericidad	Área de la superficie específica m <sup>2</sup> /g
Ejemplo 4a	Material para electrodo de carbono 1	850	4	1,00	0,49	0,99	1105
	Material para electrodo de carbono 2	900	3	1,00	0,47	0,98	1523
	Material para electrodo de carbono 3	950	3	1,00	0,45	0,99	2078
	Material para electrodo de carbono 4	950	3	1,00	0,48	0,99	28
Ejemplo 5a	Material para electrodo de carbono 5	850	2	0,99	0,37	0,99	1112
Ejemplo 6a	Material para electrodo de carbono 6	850	6	0,80	0,56	0,92	1105
Ejemplo 7a	Material para electrodo de carbono 7	850	2	1,00	0,36	0,99	1125
Ejemplo 8a	Material para electrodo de carbono 8	850	6	0,80	0,47	0,75	1122
Ejemplo 9a	Material para electrodo de carbono 9	850	1	0,99	0,42	0,99	1065
Ejemplo 10a	Material para electrodo de carbono 10	850	1	0,99	0,55	0,99	1096

		Temperatura de activación o pirólisis 11 (°C)	Diámetro promedio de partícula (µm)	Índice de partículas individuales	Coefficiente de variación	Esfericidad	Área de la superficie específica m <sup>2</sup> /g
Ejemplo 11a	Material para electrodo de carbono 11	850	4	0,80	0,49	0,99	1099
Ejemplo 12a	Material para electrodo de carbono 12	850	4	0,99	0,58	0,99	1087
Ejemplo 13a	Material para electrodo de carbono 13	850	9	0,70	0,58	0,85	1109
Ejemplo comparativo 1a	Material para electrodo de carbono 14	850	15	0,30	0,66	0,40	1111
Ejemplo comparativo 2a	Material para electrodo de carbono 15	850	26		0,86		1100
Ejemplo comparativo 3a	Material para electrodo de carbono 16	850	9	0,99	0,76	0,45	1123
Ejemplo comparativo 4a	Material para electrodo de carbono 17	950	15	0,30	0,66	0,41	30

\* 1: temperatura de pirólisis de los materiales para electrodo de carbono 14 y 17, temperatura del tratamiento de inactivación en los demás.

## &lt;Ejemplo 14a&gt;

5 Tras preparar y pirolizar un polvo de resina fenólica de manera similar al Ejemplo 4a, salvo por la cantidad de sal sódica de carboximetilcelulosa sódica, que es un agente coloidal de protección con respecto al fenol se alteró de varias formas, se realizó un tratamiento de activación a 850 °C durante cinco horas para obtener material en polvo para electrodo de carbono, y se midió el diámetro promedio de partícula del material en polvo para electrodo de carbono. La Fig. 12 es un gráfico que muestra la relación entre la concentración del agente coloidal de protección (peso (ppm) del agente coloidal de protección con respecto al peso total del líquido de reacción) y el diámetro promedio de la partícula del polvo de resina fenólica. El intervalo de medición de 13 a aproximadamente 103 ppm de concentración del agente coloidal de protección corresponde al intervalo de 0,04 a 0,32 % en peso en términos de la relación (% en peso) de la carga del agente coloidal de protección/carga del fenol. Como se muestra en la Fig. 12, se ha reconocido que el diámetro promedio de partícula del material para electrodo de carbono obtenido se puede controlar mediante el ajuste de la carga del agente coloidal de protección. En otras palabras, se ha reconocido que el diámetro promedio de partícula se puede reducir aumentando la carga del agente coloidal de protección.

[Aplicación del material en polvo para electrodo de carbono al condensador eléctrico de doble capa, batería de iones litio y un condensador de iones litio]

## 20 &lt;Ejemplo 15a&gt;

Se preparó un condensador eléctrico de doble capa simplificado con la estructura mostrada en la Fig. 13 de acuerdo con el siguiente procedimiento. La Fig. 13 es una vista en sección esquemática que muestra el condensador eléctrico

de doble capa preparado mediante ensayo. En primer lugar, una placa discoidal de platino de 1 mm de espesor y 18 mm de diámetro exterior se empleó como colector 602, un elemento discoidal de caucho de silicio de 0,5 mm de espesor, 3 mm de diámetro interno y 18 mm de diámetro externo como separador 604 se unió por presión a este colector 602, y un material para electrodo de carbono 601 preparado por separado relleno un hueco de 0,5 mm de profundidad y 3 mm de diámetro interno formado por el colector 602 y el separador 604, para formar un electrodo de polarización. Se prepararon dos electrodos de polarización de ese tipo. Después, un separador de polipropileno discoidal 603 de 25 mm de espesor y 18 mm de diámetro externo se mantuvo entre ambos electrodos polarizantes, para oponer estos dos electrodos polarizantes entre sí. Después, placas terminales 605 de acero inoxidable para extracción terminal se unieron por presión a ambos extremos de los colectores 602. El condensador eléctrico de doble capa se preparó aplicando una carga de 10 kg por encima de las placas terminales 605 de acero inoxidable para su fijación.

El material para electrodo de carbono 601 suspendido anteriormente mencionado se preparó de la siguiente forma: Tras añadir el material en polvo para electrodo de carbono (material para electrodo de carbono 13, diámetro promedio de partícula 9 mm) del Ejemplo 13a y el material en polvo para electrodo de carbono (material para electrodo de carbono 9, diámetro promedio de partícula 1 mm) del Ejemplo 9a a un recipiente en las proporciones en peso mostradas en la Tabla 4, se añadió una solución de ácido sulfúrico al 30 % en peso, que es un electrolito, a una cantidad constante, y se realizó la desgasificación. Después, la solución de ácido sulfúrico al 30 % en peso se añadió lentamente a esta mezcla, agitando la misma, y la adición se detuvo cuando la mezcla en el recipiente cambió de un estado arcilloso a un estado en suspensión, para obtener el material para electrodo de carbono en suspensión. Se prepararon por este procedimiento siete tipos de material para electrodo de carbono (suspensiones 1 a 7) con la cantidad total de la Tabla 4. La cantidad (g) del electrodo utilizado por gramo de cada material para electrodo de carbono se denomina "relación electrolito/electrodo", y se muestra en la Tabla 4.

Después, se midió la capacitancia (F/g) por unidad de peso del material para electrodo de carbono en cada uno de los siete tipos de condensador eléctrico de doble capa con suspensiones de material para electrodo de carbono 601 diferentes. Tras aplicar una tensión de 0,9 V entre ambos electrodos del condensador eléctrico de doble capa y realizar una carga a constante doble durante seis horas, el condensador eléctrico de doble capa se descargó a corriente constante a 100 mA para obtener la capacitancia (F) del condensador eléctrico de doble capa a partir del tiempo necesario para reducir la tensión de 0,54 V a 0,45 V, para calcular la capacitancia (F/g) por unidad de peso del material para electrodo de carbono a partir de este valor del par de (dos) electrodos polarizantes. La Tabla 4 muestra los resultados.

Además, el coeficiente de capacitancia por unidad de volumen se obtuvo de la capacitancia (F/g) por unidad de peso del material para electrodo de carbono, el peso del material para electrodo de carbono utilizado y el peso del electrolito añadido, de acuerdo con la siguiente fórmula. La Tabla 4 muestra los resultados.

$$\text{coeficiente de capacitancia por unidad de volumen} = (\text{capacitancia (F/g) por unidad de peso de material para electrodo de carbono}) \times (\text{peso de material para electrodo de carbono}) / (\text{peso de material para electrodo de carbono} + \text{peso de electrolito})$$

[Tabla 4]

	Suspensión						
	1	2	3	4	5	6	7
Relación de mezclado *1	30/70	25/75	20/80	15/85	10/90	5/95	0/100
Relación *2 Electrolito/Material de electrodo	1,36	1,34	1,30	1,27	1,31	1,34	1,37
Capacitancia (F/g) *3	59	59	59	59	59	59	59
	Suspensión						
	1	2	3	4	5	6	7
Coefficiente de capacitancia por unidad de peso de material para electrodo de carbono	25,0	25,2	25,7	26,0	25,5	25,2	24,9

\*1: material para electrodo de carbono 9/ material para electrodo de carbono 13 (relación en peso).

\*2: cantidad de electrolito utilizado por gramo de material para electrodo de carbono (cantidad de electrolito necesaria para suspender el material para electrodo de carbono de 1 g).

\*3: capacitancia por unidad de peso de material para electrodo de carbono.

Se entiende que la suspensión se puede preparar con una cantidad más pequeña de electrolito mediante el mezclado y el uso de los materiales para electrodo de carbono 9 y 13 de acuerdo con la presente invención preparados mediante el control estricto de los diámetros promedio de partícula, las distribuciones de tamaño de partícula y los índices de partícula individuales en comparación con un caso de uso individual, donde una mayor cantidad del material para

electrodo de carbono se puede introducir en el condensador eléctrico de doble capa y, por tanto, el coeficiente de capacitancia por unidad de volumen puede ser aún mayor. Se ha reconocido que el coeficiente de capacitancia por unidad de volumen aumenta al máximo en el caso (suspensión 4) de mezclar los materiales para electrodo de carbono 9 y 13 a 15:85 (relación en peso).

5 Cuando se midió la "relación electrolito/material para electrodo" del material en polvo para electrodo de carbono (material para electrodo de carbono 16, diámetro promedio de partícula 9 µm) del Ejemplo comparativo 3a, se mostró un valor elevado de 1,49 en comparación con el valor de 1,37 (consultar la suspensión 7 de la Tabla 4) del material en polvo para electrodo de carbono (material para electrodo de carbono 13, diámetro promedio de partícula 9 µm) del Ejemplo de referencia 13a. Esto es supuestamente porque el material en polvo para electrodo de carbono del Ejemplo comparativo 3a tiene una distribución del tamaño de partícula más amplia y una menor esfericidad y, por tanto, hay mayores huecos en el material para electrodo de carbono de la suspensión que ampliar, que se requiere una mayor cantidad del electrolito para la suspensión.

15 <Ejemplo 16a>

El material en polvo para electrodo de carbono (material para electrodo de carbono 1, diámetro promedio de partícula 4 µm) del Ejemplo 4a y el material en polvo para electrodo de carbono (material para electrodo de carbono 14, diámetro promedio de partícula 15 µm) del ejemplo comparativo 1a se utilizaron para preparar condensadores eléctricos de doble capa análogos a los correspondientes mediante un procedimiento similar al del Ejemplo 15a, y se midieron las capacitancias. En este momento, las cantidades de corriente de descarga se cambiaron de 0,1 mA hasta 1,0 mA, para medir las capacitancias a las correspondientes corrientes de descarga. La Tabla 5 muestra los resultados.

25 [Tabla 5]

		Corriente de descarga (mA)			
		0,1	0,5	0,8	1,0
Capacitancia (F/g) *1	Material para electrodo de carbono 1	61	60	59	58
	Material para electrodo de carbono 14	59	46	38	32

\*1: capacitancia por unidad de peso de material para electrodo de carbono.

Se entiende que la reducción de la capacitancia del material es pequeña en el condensador eléctrico de doble capa que utiliza el material en polvo para electrodo de carbono del Ejemplo 4a mientras que la capacitancia disminuyó notablemente con el aumento de la corriente de descarga del condensador eléctrico de doble capa que utiliza el material en polvo para electrodo de carbono del Ejemplo comparativo 1a. Esto es razonable porque el diámetro promedio de partícula del material para electrodo es pequeño en comparación con el material para electrodo de carbono 14 en el caso del material para electrodo de carbono 1 y, por tanto, 1) la relación de contacto de la interfase entre el material para electrodo de carbono y el electrolito aumenta tanto que aumenta la adsorción/desorción de iones electrolíticos con respecto al material del electrodo de carbono mediante carga/descarga evoluciona lentamente, y 2) la longitud de difusión de los iones del material para electrodo de carbono se acorta tanto que la adsorción/desorción de iones electrolíticos con respecto al material del electrodo de carbono mediante carga/descarga evoluciona lentamente. En otras palabras, la desorción de los iones electrolíticos responde rápidamente, incluso si la corriente de descarga aumenta cuando el diámetro promedio de partícula del material para electrodo de carbono es pequeño, mientras que la desorción de los iones electrolíticos no puede responder rápidamente, pero la capacitancia disminuye tras el aumento de la corriente de descarga cuando el diámetro promedio de partícula es grande.

<Ejemplo 17a>

La evaluación del material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención como material de electrodo negativo para una batería de iones de litio o un condensador de iones se realizó de la siguiente forma: Se preparó una suspensión mezclando lo suficiente 100 partes en peso del material en polvo para electrodo de carbono (material para electrodo de carbono 4, diámetro promedio de partícula 3 µm) del Ejemplo 4a y una solución preparada disolviendo 10 partes en peso de polvo de poli(fluoruro de vinilo) en 80 partes en peso de N-metilpirrolidona entre sí, y esta suspensión se aplicó a una hoja de cobre (20 µm de espesor), se secó y se presionó para obtener un electrodo negativo. Este electrodo negativo se cortó a un tamaño de 1,5 cm o 2,0 cm, para formar un electrodo negativo para la evaluación. Se montó una célula de evaluación empleando el electrodo negativo para la evaluación, un elemento de metal litio de un tamaño de 1,5 cm o 2,0 cm y 200 µm de espesor como contraelectrodo y una tela no tejida de polietileno de 50 µm de espesor como separador. Se empleó litio metálico como electrodo de referencia. Se preparó una disolución disolviendo LiPF<sub>6</sub> en carbonato de propileno a una concentración de 1 mol/l que se utilizó como electrolito. Para los fines de la comparación, se preparó una célula de evaluación similar utilizando el material en polvo para electrodo de carbono (material para electrodo de carbono 17, diámetro promedio de partícula 15 µm) del Ejemplo comparativo 4a.

Se llevó a cabo una prueba de carga/descarga para cada una de las células de evaluación anteriormente mencionadas. En una operación inicial de carga/descarga, tanto la carga como la descarga se realizaron a  $0,2 \text{ mA/cm}^2$  bajo regulación de potencial. El intervalo de potencial se ajustó de 0 V a 2 V sobre la base del litio. Después, se realizaron de dos a siete operaciones de carga/descarga sucesivas a  $0,2 \text{ mA/cm}^2$  en el intervalo de potencial de 0 V a 0,5 V, y se realizaron de ocho a quince operaciones de carga/descarga sucesivas adicionales a  $1,0 \text{ mA/cm}^2$  en el intervalo de potencial de 0 V a 0,5 V.

Las proporciones (proporción de retención de capacitancia, %) entre las capacitancias de descarga en la séptima operación realizada para la densidad de corriente de  $0,2 \text{ mA/cm}^2$  y las capacitancias de descarga de la decimoquinta operación evaluada a  $1,0 \text{ mA/cm}^2$  fueron del 92 % como el material para electrodo de carbono 4 del Ejemplo 4a y del 69 % como el material para electrodo de carbono 17 del Ejemplo comparativo 4a. Se ha reconocido a partir de estos resultados que la reducción en la capacidad de descarga se puede suprimir empleando el material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la presente invención, incluso si la densidad de corriente aumenta.

[Preparación del tamiz molecular de carbono] (Ejemplos de referencia)

<Ejemplo de referencia 18>

Se obtuvo una solución homogénea al preparar 2000 g de una solución mezclada que tenía una concentración de formaldehído del 10 % en peso y una concentración de ácido clorhídrico del 18 % en peso usando ácido clorhídrico del 35 % en peso y una solución acuosa de formaldehído al 36 % en peso, y posterior adición de 8 g de una solución acuosa de sal sódica de carboximetilcelulosa al 2 % en peso a la solución mezclada y agitación de la misma. Después, la temperatura de la solución homogénea se ajustó a 20 °C, y posteriormente se añadieron 70 g de fenol al 95 % en peso a 30 °C agitando la misma. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 3,2 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,11, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 5,0 mol/l. El líquido de reacción se volvió turbio en aproximadamente 120 segundos desde la adición del fenol. Cuando la reacción se continuó también tras el enturbiamiento, reduciendo la velocidad de agitación, el líquido de reacción se volvió de color rosa claro después de aproximadamente 30 segundos desde la adición del fenol. En este momento, la temperatura del líquido de reacción había alcanzado 30 °C. Tras la coloración del líquido de reacción, el líquido de reacción se calentó a 80 °C mediante calefacción externa, y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. Después, este líquido de reacción se filtró, y la torta obtenida se lavó con 500 g de agua, después se suspendió en 500 g de solución de amoníaco al 0,5 % en peso, y se sometió a una reacción de neutralización a 40 °C durante una hora. Se obtuvieron 80 g de un polvo de resina fenólica 21 A de color amarillo claro mediante filtración con succión de esta suspensión con un aspirador después de la reacción de neutralización, lavado de la misma con 500 g de agua y secado de la misma en un secador de 50 °C durante 10 horas.

Después, se midieron 100 partes en peso del polvo de resina fenólica 21 A, 23 partes en peso de alquitrán, 5 partes en peso (en términos de contenido de sólidos) de una solución acuosa de resina de melamina que tiene una concentración de sólidos del 80 % en peso, 20 partes en peso de una solución acuosa de poli(alcohol vinílico) (preparado disolviendo poli(alcohol vinílico) que tenía un grado de polimerización de 1700 y un grado de saponificación del 99 % para proporcionar una solución acuosa del 20 % en peso con agua caliente), 24 partes en peso de almidón de maíz, 9,3 partes en peso de un tensioactivo (Pellex NB-L de Kao Corporation) y 4 partes en peso de agua.

Entre lo anterior, todo lo que no era el polvo de resina fenólica 21A se mezcló durante 10 minutos, y posteriormente se mezcló durante 20 minutos más con adición de polvo de resina fenólica 21A. Esta composición mixta se extruyó con un granulador de extrusión biaxial (Pelletta Double EXDF-100 de Fuji Paudal Co., Ltd.), para obtener un aglomerado columnar de 1,3 mm de diámetro por de 1 a 3 mm de longitud (altura). Se obtuvo un tamiz molecular de carbono MSC-1 mediante tratamiento térmico del aglomerado obtenido en una corriente de nitrógeno a 350 °C durante cuatro horas, suministrando la misma a un horno rotativo de 100 mm de diámetro por 1000 mm de dimensión útil a 100 g/h, realizando un tratamiento de carbonización en una corriente de nitrógeno de 2 l/min para un tiempo de residencia de seis horas y una temperatura de tratamiento de 750 °C y enfriamiento posterior de la misma en la corriente de nitrógeno. La Fig. 15 es una fotografía SEM de la superficie del tamiz molecular de carbono MSC-1 obtenido en este ejemplo.

<Ejemplo de referencia 19>

Se obtuvo un tamiz molecular de carbón MSC-2 de forma similar al Ejemplo de referencia 18, excepto en que se utilizó el polvo de resina fenólica 10A obtenido en el Ejemplo 10 anteriormente mencionado.

<Ejemplo de referencia 20>

Tras mezclar 100 partes en peso del polvo de resina fenólica 6A obtenido en el Ejemplo 6 anteriormente mencionado, 10 partes en peso de alquitrán, 4 partes en peso (en términos de contenido de sólidos) de una solución acuosa de resina de melamina que tiene una concentración de sólidos del 80 % en peso y 40 partes en peso de agua, la composición mixta obtenida se extruyó y se granuló en una forma columnar con un granulador de extrusión biaxial

(Fine Kyuzer EXR-60 de Fuji Paudal Co., Ltd.). Después, se obtuvo un aglomerado granular de 1 mm de diámetro por de 2 a 3 mm de longitud a partir del gránulo columnar usando un equipo esferonizador (QJ-230 de Fuji Paudal Co., Ltd.). Se obtuvo un tamiz molecular de carbono MSC-3 mediante tratamiento térmico del aglomerado obtenido en una corriente de nitrógeno a 350 °C durante cuatro horas, introduciendo posteriormente el mismo en un horno rotatorio de 100 mm de diámetro por 1000 mm de dimensión útil, calentando la misma hasta 780 °C en la corriente de nitrógeno, manteniendo la misma a esta temperatura durante tres horas y enfriando posterior de la misma en la corriente de nitrógeno.

<Ejemplo de referencia 21>

Se obtuvo una solución homogénea al preparar 1156 g de una solución mezclada por mezclado de 556 g de una solución acuosa de formaldehído del 36 % en peso, 70 g de fenol del 95 % en peso y 530 g de agua entre sí, y posterior adición de 8 g de una solución acuosa de sal sódica de carboximetilcelulosa al 2 % en peso a la solución mezclada y agitación de la misma. Después, la temperatura de la solución homogénea se ajustó a 20 °C, y posteriormente se añadieron 914 g de ácido clorhídrico del 35 % en peso a 30 °C agitando la misma. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 3,2 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,11, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 4,7 mol/l. El líquido de reacción se volvió turbio en aproximadamente 20 segundos desde la adición del ácido clorhídrico. Cuando la reacción se continuó también tras el enturbiamiento, el líquido de reacción se volvió de color rosa después de aproximadamente 30 segundos desde la adición del fenol. En este momento, la temperatura del líquido de reacción había alcanzado 30 °C. A continuación, este líquido de reacción se filtró, y la torta obtenida se lavó con 500 g de agua, después se suspendió en 500 g de solución de amoníaco al 0,5 % en peso, y se sometió a una reacción de neutralización a 40 °C durante una hora. Se obtuvieron 75 g de un polvo de resina fenólica 5C de color amarillo claro mediante filtración con succión de esta suspensión con un aspirador después de la reacción de neutralización, lavado de la misma con 500 g de agua y secado de la misma en un secador de 50 °C durante 10 horas.

Después, se obtuvo un tamiz molecular de carbón MSC-4 de forma similar al Ejemplo de referencia 20, excepto en que se utilizó el polvo de resina fenólica 5C.

<Ejemplo de referencia comparativo 5>

Se midieron 100 partes en peso del polvo de resina fenólica 1C obtenida en el Ejemplo comparativo anteriormente mencionado, 1,8 partes en peso (en términos de contenido de sólido) de una solución acuosa de resina de melamina que tiene una concentración de sólidos del 80 % en peso, 20 partes en peso de una solución acuosa de poli(alcohol vinílico) (preparado disolviendo poli(alcohol vinílico) que tenía un grado de polimerización de 1700 y un grado de saponificación del 99 % para proporcionar una solución acuosa del 20 % en peso con agua caliente), 2 partes en peso de almidón de patata y 0,7 partes en peso de un agente tensioactivo (Pellex NB-L de Kao Corporation).

Entre lo anterior, todo lo que no era el polvo de resina fenólica 1C se mezcló durante cinco minutos, y posteriormente se mezcló durante 10 minutos más con adición de polvo de resina fenólica 1C. Esta composición mixta se extruyó con un granulador de extrusión biaxial (Pelletta Double EXDF-100 de Fuji Paudal Co., Ltd.), para obtener un aglomerado columnar de 1,3 mm de diámetro por de 1 a 3 mm de longitud (altura). Se obtuvo un tamiz molecular de carbono MSC-5 mediante tratamiento del aglomerado obtenido con un método similar al del Ejemplo de referencia 18.

<Ejemplo de referencia comparativo 6>

Se obtuvo una solución homogénea al preparar 2000 g de una solución mezclada que tenía una concentración de formaldehído del 10 % en peso y una concentración de ácido clorhídrico del 16 % en peso usando ácido clorhídrico del 35 % en peso y una solución acuosa de formaldehído al 36 % en peso, y posterior adición de 8 g de una solución acuosa de sal sódica de carboximetilcelulosa al 2 % en peso a la solución mezclada y agitación de la misma. Después, la temperatura de la solución homogénea se ajustó a 20 °C, y posteriormente se añadieron 70 g de fenol al 95 % en peso a 30 °C agitando la misma. La concentración del compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción es un 3,2 % en peso, la relación molar de alimentación del fenol con respecto al formaldehído es 0,11, y la concentración molar del ácido clorhídrico en el líquido de reacción es 4,7 mol/l. El líquido de reacción se volvió turbio en aproximadamente 120 segundos desde la adición del fenol. Cuando la reacción se continuó también tras el enturbiamiento, reduciendo la velocidad de agitación, el líquido de reacción se volvió de color rosa claro después de aproximadamente 30 segundos desde la adición del fenol. En este momento, la temperatura del líquido de reacción había alcanzado 30 °C. A continuación, este líquido de reacción se filtró, y la torta obtenida se lavó con 500 g de agua, después se suspendió en 500 g de solución de amoníaco al 0,5 % en peso, y se sometió a una reacción de neutralización a 40 °C durante una hora. Se obtuvieron 78 g de un polvo de resina fenólica 6C de color amarillo claro mediante filtración con succión de esta suspensión con un aspirador después de la reacción de neutralización, lavado de la misma con 500 g de agua y secado de la misma en un secador de 50 °C durante 10 horas.

Después, se obtuvo un tamiz molecular de carbón MSC-6 de forma similar al Ejemplo de referencia 18, excepto en que se utilizó el polvo de resina fenólica 6C.

El polvo de resina fenólica utilizado como materia prima se recoge en la Tabla 6.



[Tabla 6]

Polvo de resina fenólica	Condiciones de reacción			Termofusibilidad	Solubilidad en metanol en ebullición (% en peso)	Diámetro promedio de partícula (µm)	Índice de partículas individuales	Coeficiente de variación	Esfericidad	Contenido en fenol libre (ppm)
	Concentración de fenol *1 (% en peso)	P/A *2 (relación molar)	Concentración de ácido clorhídrico *3 (mol/l)							
21A	3,2	0,11	5,0	no termofusible	6	6	1,00	0,49	0,99	70
10A	3,2	0,11	2,3	no termofusible	12	12	0,70	0,59	0,88	230
6A	3,2	0,11	4,7	no termofusible	5	2	0,99	0,42	0,99	20
5C	3,2	0,11	4,7	termofusible	47	2	0,99	0,40	0,97	30
1C	3,2	0,11	4,7	no termofusible	5	17	0,60	0,67	0,80	200
6C	3,2	0,11	4,7	termofusible	65	5	0,99	0,48	0,96	180

\*1: concentración (% en peso) de compuesto fenólico con respecto al peso total del líquido de reacción. \*2: relación molar de alimentación de compuesto fenólico con respecto al aldehído.

\*3: concentración molar de ácido clorhídrico en el líquido de reacción.

Tal como para los tamices moleculares de carbono de MSC-1 a MSC-6, se realizó la medición de la adsorción monocomponente de oxígeno y nitrógeno con un equipo de medición de propiedades de adsorción mostrado en la Fig. 16 mediante el siguiente método: Con referencia a la Fig. 16, se introdujeron 30 g de cada muestra (tamiz molecular de carbono) en una cámara de muestra 312 (250 ml), se cerraron una válvula 303 y una válvula electromagnética 305, se abrió una válvula 302, se realizó la desgasificación con una bomba de vacío 301 durante 30 minutos, y posteriormente se cerró la válvula 302. Después, el gas de medición (gas oxígeno o gas nitrógeno) se alimentó a una cámara de medición 311 desde una bombona de gas 310 en el estado de cierre de válvula electromagnética 305, la presión en la cámara de medición se ajustó a 1,5 MPa (presión manométrica) controlando un regulador de gas 309, y se cerraron las válvulas 308 y 316. Además, la adsorción del gas de medición en cada momento se obtuvo abriendo la válvula electromagnética 305 y midiendo el cambio de presión interna en la cámara de medición 311 en el tiempo predeterminado. La presión de una válvula de presión constante 306 se ajustó para que fuera de 0,3 MPa (presión manométrica) en ese momento. Aunque las presiones internas de la cámara de medición 311 y la cámara de muestra 312 se midieron con los sensores de presión 313 y 314, se utilizaron los valores medidos equivalente a valores visualizados en un tubo de presión manométrica JISB7507 Bourdon con un grado de precisión 1,6.

La adsorción Q (mg/g) se calculó mediante la ecuación de estado de los gases  $PV = nRT$ . P representa la presión medida (presión interna de la cámara de medición), V representa el volumen espacial del sistema de medición, n representa el número de moles del gas de medición en el sistema de medición, R representa la constante de los gases, y T representa la medición de temperatura (25 °C). A partir de la diferencia de presión entre una presión P<sub>0</sub> en el estado inicial de la cámara de medición y una presión P<sub>1</sub> tras la adsorción, la diferencia Δn entre el número n<sub>0</sub> de moles de la etapa inicial y un número n<sub>t</sub> de moles tras la adsorción se calculó mediante las siguientes fórmulas:

$$n = PV/RT$$

$$\Delta n = (n_0 - n_t) = (P_0 - P_t)V/RT$$

Δn se corresponde con el total del número de moles del gas de medición adsorbido y el número de moles del gas introducido en la cámara de muestra, y de este modo, la adsorción Q por gramo de tamiz molecular de carbono se obtuvo a través de la siguiente fórmula con el número Δn<sub>0</sub> de moles del gas de medición adsorbido obteniendo restando el número de moles del gas introducido en el sistema de la cámara de muestra a partir de Δn.

$$Q \text{ (mg/g)} = 1000 \times \Delta n_0 \text{ (mol)} \times \text{peso molecular (g/mol) de moléculas adsorbidas (gas de medición) / peso (g) de tamices moleculares de carbono}$$

La Tabla 7 muestra las adsorciones de oxígeno Q<sub>O,60s</sub> tras 60 segundos desde el inicio de la medición y las adsorciones de nitrógeno Q<sub>N,10s</sub> tras 10 segundos desde el inicio de la medición obtenida por el método de medición anteriormente mencionado.

[Tabla 7]

	Ejemplo de referencia 18	Ejemplo de referencia 19	Ejemplo de referencia 20	Ejemplo de referencia 21	Ejemplo de referencia comparativo 5	Ejemplo de referencia comparativo 6
Tamiz molecular de carbono	MSC-1	MSC-2	MSC-3	MSC-4	MSC-5	MSC-6
Adsorción de oxígeno Q <sub>O,60s</sub> (mg/g)	25,8	24,7	27,8	24,3	22,8	20,5
Adsorción de nitrógeno Q <sub>N,10s</sub> (mg/g)	4,4	2,0	3,3	3,0	2,7	2,0

Los tamices moleculares de carbono anteriormente mencionados de MSC-1 a MSC-6 rellenaron torres de adsorción 101a y 101b del generador de nitrógeno PSA mostrados en la Fig. 14, y se evaluó la generabilidad del nitrógeno. Todos los pesos de los tamices moleculares de carbono se igualaron entre sí.

En primer lugar, se alimentó aire comprimido del compresor 102 a las torres de adsorción 101a a 101b, las presiones en las torres de adsorción se establecen en 9,5 kgf/cm<sup>2</sup>G de presión manométrica, y se realizó una operación de

PSA en cuatro etapas de igualación de presión superior/inferior -adsorción- igualación de presión superior/inferior - la adsorción -reproducción (purga). Las etapas se cambiaron controlando las válvulas electromagnéticas con un secuenciador. El caudal de extracción (cantidad de gas nitrógeno producido) de nitrógeno producido se normalizó a 2,5 NI/min por kilogramo de cada tamiz molecular de carbono utilizado, y la concentración de oxígeno del producto de nitrógeno obtenido se midió con un densitómetro de oxígeno y se sometió a evaluación. Se optimizó el tiempo de adsorción y el tiempo de igualación de presiones. La Tabla 8 muestra la concentración de oxígeno (ppm) de cada producto de nitrógeno. La Tabla 8 también muestra el diámetro promedio de partícula, el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partículas y la densidad volumétrica da cada tamiz molecular de carbono. Como el tamiz molecular de carbono MSC-6, las partículas primarias de carbono se soldaron entre sí, y el diámetro promedio de partícula y el coeficiente de variación fueron imposibles de medir.

[Tabla 8]

	Ejemplo de referencia 18	Ejemplo de referencia 19	Ejemplo de referencia 20	Ejemplo de referencia 21	Ejemplo de referencia comparativo 5	Ejemplo de referencia comparativo 6
Tamiz molecular de carbono	MSC-1	MSC-2	MSC-3	MSC-4	MSC-5	MSC-6
Diámetro promedio de partícula (µm)	4,2	9,8	1,4	1,4	15	-
Coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula	0,2	0,6	0,1	0,1	0,7	-
Densidad volumétrica de la partícula (g/cc)	1,1	1,0	0,92	0,82	1,0	1,1
Concentración de oxígeno (ppm)	25	60	10	55	100	800

Se entiende que la concentración de oxígeno en el producto de nitrógeno se puede reducir notablemente en el producto de nitrógeno empleando los tamices moleculares de carbono (MSC-1 a MSC-4) de acuerdo con la presente invención. En el generador de nitrógeno PSA, se sabe generalmente que la pureza del nitrógeno disminuye si la cantidad de producto de nitrógeno gaseoso aumenta, mientras que la pureza de nitrógeno aumenta si la cantidad del producto de nitrógeno se reduce en el caso de emplear el mismo tamiz molecular de carbono (por ejemplo, Documento de referencia 1: "Pressure Swing Adsorption Technique Compilation" editado por Toshinaga Kawai, Kogyo Gijutsukai, publicado en enero de 1986). La Fig. 17 es un diagrama que muestra la relación entre la pureza del producto de nitrógeno y el caudal de nitrógeno gaseoso producido en un generador de nitrógeno PSA que utiliza tamices moleculares de carbono que tienen diferente recuperación (es decir, la diferencia en la capacidad de separación de oxígeno/nitrógeno, la recuperación de nitrógeno se expresa como recuperación de nitrógeno = (cantidad de producto de nitrógeno gaseoso/cantidad de nitrógeno gaseoso en el gas de suministro alimentado) en un generador de nitrógeno lleno con un tamiz molecular de carbono). Por tanto, cuando se emplea un tamiz molecular de carbono que tiene una elevada recuperación de nitrógeno, la pureza del producto de nitrógeno se puede aumentar para el mismo caudal de nitrógeno gaseoso. En otras palabras, esta relación significa que, en el caso de utilizar un tamiz molecular de carbono capaz de generar un producto de nitrógeno de mayor pureza a la misma cantidad de producto de nitrógeno gaseoso, la cantidad del nitrógeno producido se puede aumentar adicionalmente en la condición de la misma pureza del nitrógeno producido.

Por tanto, la cantidad del producto de nitrógeno gaseoso se puede aumentar adicionalmente en comparación con la técnica anterior usando el tamiz molecular de carbono de acuerdo con el ejemplo de referencia, mediante el cual se puede mejorar notablemente la cantidad del producto de nitrógeno gaseoso por unidad de peso del tamiz molecular de carbono.

Los métodos de medición y las condiciones de medición de las diferentes propiedades como polvo de resina fenólica, el material en polvo para electrodo de carbono y el tamiz molecular de carbono son los siguientes:

(1) No termofusibilidad y termofusibilidad: Cuando se introducen aproximadamente 5 g de una muestra de polvo de resina fenólica entre dos placas de acero inoxidable de 0,2 mm de espesor y se comprime la muestra en una prensa previamente calentada a 100 °C con una carga total de 50 kg durante dos minutos, un caso donde el polvo de resina fenólica no forma una placa plana, las partículas de resina fenólica no se deformaron, o las partículas de resina fenólica no se unieron entre sí mediante fusión y/o soldadura, se calificó como que tenía "no

termofusibilidad". Cuando el polvo de resina fenólica formó una placa plana mediante fusión y/o soldadura bajo estas condiciones de presurización a alta temperatura, el polvo de resina fenólica se determinó que tenía "termofusibilidad".

(2) Solubilidad en metanol en ebullición: Aproximadamente 10 g de una muestra de polvo de resina fenólica se pesan con precisión, se calientan en aproximadamente 500 ml de metanol prácticamente anhidro a temperatura de reflujo durante 30 minutos, a continuación, se filtra a través de un filtro de vidrio n° 3, y el residuo que queda en el filtro de vidrio se lavó con aproximadamente 100 ml de metanol anhidro. Después, el residuo lavado en el filtro de vidrio se seca a 40 °C durante cinco horas, y este residuo se pesa posteriormente con precisión. A partir del peso del residuo seco obtenido, y del peso de la muestra de resina fenólica, se calcula la solubilidad del metanol en ebullición sobre la base de la siguiente fórmula:

**solubilidad en metanol en ebullición (% en peso) = (diferencia entre el peso de una muestra de resina fenólica y el peso del residuo seco)/(peso de la muestra de polvo de resina fenólica) x 100**

(3) Diámetro promedio de partícula: El valor de la frecuencia acumulada de un 50 % en una distribución de frecuencia medida con un equipo de medición del tamaño de partícula mediante difracción (Microtrac X100 de Nikkiso Co., Ltd.) durante la preparación de un líquido de dispersión acuoso con el material de electrodo de carbono o el polvo de resina fenólica.

(4) Índice de partículas individuales: Una relación en un caso de dispersar el material de electrodo de carbono o el polvo de resina fenólica en gotículas de agua, realizando la observación al microscopio óptico y un recuento del número total de partículas primarias y el número de partículas individuales en un campo visual seleccionado al azar que contenga 300 partículas primarias, es decir, el número de partículas individuales/el número total de partículas primarias.

(5) Coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula: Se calculó de acuerdo con la siguiente fórmula [1] a partir de la distribución de frecuencia medida con el equipo de medición del tamaño de partícula mediante difracción (Microtrac X100 de Nikkiso Co., Ltd.) durante la preparación del líquido de dispersión acuoso con el material de electrodo de carbono o el polvo de resina fenólica:

**• coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula =  $(d_{84\%} - d_{16\%}) / (2 \times \text{diámetro promedio de partícula})$  [1]**

En la fórmula [1] anterior,  $d_{84\%}$  y  $d_{16\%}$  representan tamaños de partícula que tienen frecuencias acumuladas del 84 % y del 16 % en la distribución de frecuencia obtenida, respectivamente. Se determinó que el material de electrodo de carbono del polvo de resina fenólica tenía una distribución del tamaño de partícula estrecha cuando el coeficiente de variación no era superior a 0,65.

(6) Esfericidad: En el caso de decidir aleatoriamente un campo visual que contenga aproximadamente 300 partículas primarias durante la observación al microscopio óptico, se seleccionan 10 partículas primarias que tengan las relaciones de aspecto más bajas (es decir, cociente de ejes menores/ejes mayores) y medir las relaciones de aspecto de sus perfiles proyectados como los respectivos de estas 10 partículas primarias, el promedio de estas 10 relaciones de aspecto.

(7) Contenido de fenol libre: Definido como un valor calculado en el siguiente ensayo:

En otras palabras, aproximadamente 10 g de una muestra de polvo de resina fenólica se pesan con precisión, se extraen en 190 ml de metanol a temperatura de reflujo durante 30 minutos, y se filtra a través de un filtro de vidrio. La concentración de compuesto fenólico en el filtrado se determina mediante cromatografía líquida, y se calcula el peso del compuesto fenólico en el filtrado. La relación entre el peso del compuesto fenólico y el peso de la muestra, es decir, el peso del compuesto fenólico/el peso de la muestra del polvo resina fenólica se considera como el "contenido en fenol libre".

(8) Contenido en cloro: Tras preparar un aglomerado para medición presurizando una muestra de medición (partículas de resina fenólica no termofusible) y polvo aglutinante para su medición, se llevó a cabo un análisis de fluorescencia de rayos x en un modo de barrido EZ con un analizador de fluorescencia de rayos X ZSX100E de Rigaku Corporation. Un valor medido de intensidad de difracción de un rayo  $K\alpha$  del cloro se normaliza a partir de una fórmula molecular estimada ( $C_7H_6O_1$ ) de una sustancia de resina fenólica endurecida, y se considera como el contenido de cloro (p/p).

(9) Área de la superficie específica: Obtenida según el método BET mediante adsorción de nitrógeno pesando correctamente aproximadamente 0,1 g del material de electrodo de carbono e introduciendo posteriormente el mismo en una celda específica de precisión de un equipo de adsorción de gases completamente automatizado BELSORP-mini II (de Bel Japan, Inc.).

(10) Diámetro promedio de partícula de las partículas de carbono primarias que constituyen el tamiz molecular de carbono: En el caso de campos visuales aleatoriamente seleccionados como una superficie de un tamiz molecular de carbono y una ruptura de fase, respectivamente, en una observación mediante una micrografía de barrido electrónico y seleccionando arbitrariamente 100 partículas de carbono primarias que se puedan confirmar como esféricas en cada campo visual, el promedio de los diámetros de partícula de estas 200 partículas de carbono primarias según la fotografía SEM. Además, la "desviación estándar de los diámetros de las partículas de

carbono primarias" denota la desviación estándar de los diámetros de partícula de las 200 partículas de carbono primarias anteriormente mencionadas de esfericidad confirmada.

(11) Coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula de las partículas de carbono primarias que constituyen el tamiz molecular de carbono: Obtenido de acuerdo con la siguiente fórmula:

5 **coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula de las partículas de carbono primarias = (desviación estándar de los diámetros de partículas de carbono primarias)/(diámetro promedio de partícula de las partículas de carbono primarias)**

10 La realización y los ejemplos divulgados esta vez se consideran como ilustrativos en todos los puntos, y no restrictivos.

El polvo de resina fenólica no termofusible se describirá ahora con respecto a las siguientes cláusulas:

15 1. Un polvo de resina fenólica no termofusible que tiene un diámetro promedio de partícula no superior a 20 µm y un índice de partículas individuales de al menos 0,7.

2. El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la cláusula 1, donde el diámetro promedio de partícula no es superior a 10 µm.

20 3. El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la cláusula 1, donde el coeficiente de variación de una distribución del tamaño de partícula expresado en la fórmula [1] siguiente no es superior a 0,65:

25 **coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula =  $(d_{84\%} - d_{16\%}) / (2 \times \text{diámetro promedio de partícula})$  [1]**

donde  $d_{84\%}$  y  $d_{16\%}$  representan tamaños de partícula que tienen frecuencias acumuladas del 84 % y del 16 % en una distribución de frecuencia obtenida mediante dispersión de la difracción láser, respectivamente.

30 4. El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la cláusula 1, donde la esfericidad es al menos 0,5.

5. El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la cláusula 1, donde el contenido de fenol libre no es superior a 500 ppm.

35 6. El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la cláusula 2, donde el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula expresado en dicha fórmula [1] no es superior a 0,65, la esfericidad es al menos 0,5, y el contenido en fenol libre no es superior a 500 ppm.

40 7. El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 1 a 6, donde el contenido de cloro no es superior a 500 ppm.

8. El polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la cláusula 7, donde el contenido de cloro no es superior a 100 ppm.

45 9. Un método para producir el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la cláusula 1, que incluye:

(1) una etapa de formación del polvo de resina fenólica para formar un polvo de resina fenólica por reacción de un aldehído y un compuesto fenólico en un medio acuoso en presencia de un catalizador ácido que tiene una concentración molar de al menos 2,0 mol/l en un líquido de reacción y un agente de protección coloidal;

50 (2) una etapa de supresión de la termofusión para formar un polvo de resina fenólica no termofusible mediante el calentamiento del líquido de reacción que contiene dicho polvo de resina fenólica; y

(3) una etapa de separación-lavado de dicho polvo de resina fenólica no termofusible del líquido de reacción y lavar el mismo.

55 10. El método para producir el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la cláusula 9, donde dicho catalizador ácido es ácido clorhídrico, y dicho aldehído es formaldehído, paraformaldehído, o una mezcla de ambos.

60 11. El método para producir el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la cláusula 9, donde la relación molar de alimentación de dicho compuesto fenólico con respecto al aldehído anteriormente mencionado no es superior a 0,9.

12. El método para producir el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la cláusula 9, donde dicho agente coloidal de protección es un derivado de polisacárido soluble en agua.

65

13. El método para producir el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la cláusula 9, donde dicha etapa de separación-lavado incluye una etapa de lavar dicho polvo de resina fenólica no termofusible con al menos un medio líquido seleccionado entre un alcohol y una solución alcalina.
- 5 14. El método para producir el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la cláusula 13, donde el lavado con dicho alcohol se realiza a una temperatura igual o superior a la temperatura de transición vítrea de dicho polvo de resina fenólica no termofusible.
- 10 15. Una composición de resina termoendurecible que contiene el polvo de resina fenólica no termofusible de acuerdo con la cláusula 7, resina epoxi y un agente de endurecimiento.
- 15 16. La composición de resina termoendurecible de acuerdo con la cláusula 15, que contiene además una carga inorgánica.
- 20 17. Un material de sellado para un semiconductor que consiste en la composición de resina termoendurecible de acuerdo con la cláusula 15.
18. Un adhesivo para un semiconductor que consiste en la composición de resina termoendurecible de acuerdo con la cláusula 15.

## REIVINDICACIONES

1. Un material en polvo para electrodo de carbono que tiene un diámetro promedio de partícula no superior a 10 µm y un de partículas individuales de al menos 0,7, donde:

el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula expresado en la fórmula [1] siguiente no es superior a 0,65:

**coeficiente de variación de la distribución del tamaño de partícula =  $(d_{84\%} - d_{16\%}) / (2 \times \text{diámetro promedio de partícula})$  [1], donde  $d_{84\%}$  y  $d_{16\%}$  representan tamaños de partícula que muestran una acumulación**

donde  $d_{84\%}$  y  $d_{16\%}$  representan tamaños de partícula que tienen frecuencias acumuladas del 84 % y del 16 % en una distribución de frecuencia obtenida mediante dispersión de la difracción láser, respectivamente; la esfericidad es al menos 0,7;

el diámetro promedio de partícula denota un valor de una frecuencia acumulada del 50 % en una distribución de frecuencia obtenida con un método de medida que utiliza un equipo de medición del tamaño de partícula mediante difracción láser; el índice de partículas individuales denota el número de partículas individuales/el número total de partículas primarias, donde el índice se determina mediante la dispersión del material en polvo para electrodo de carbono en gotículas de agua, realización de una observación al microscopio óptico y un recuento del número total de partículas primarias y el número de partículas individuales en un campo visual seleccionado al azar que contenga 300 partículas primarias, siendo las partículas individuales partículas primarias que no forman aglomerados secundarios resultantes de la agregación; y

la esfericidad denota, en el caso de decidir aleatoriamente un campo visual que contenga 300 partículas primarias durante la observación al microscopio óptico, seleccionar 10 partículas primarias que tengan las relaciones de aspecto más bajas, es decir, los cocientes de ejes menores/ejes mayores, y medir las relaciones de aspecto de sus perfiles proyectados como los respectivos de

estas 10 partículas primarias, el promedio de estas 10 relaciones de aspecto.

2. Una mezcla de material en polvo para electrodo de carbono que comprende al menos dos tipos de materiales en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la reivindicación 1 que tienen diferentes diámetros promedio de partícula.

3. Un método para producir el material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:

(1) una etapa de formación del polvo de resina fenólica para formar un polvo de resina fenólica por reacción de un aldehído y un compuesto fenólico en un medio acuoso en presencia de un catalizador ácido que tiene una concentración molar de al menos 2,0 mol/l en un líquido de reacción y un agente de protección coloidal;

(2) una etapa de supresión de la termofusión para formar un polvo de resina fenólica no termofusible mediante el calentamiento del líquido de reacción que contiene dicho polvo de resina fenólica;

(3) una etapa de separación para separar dicho polvo de resina fenólica no termofusible anteriormente mencionado del líquido de reacción; y

(4) una etapa de ignición para quemar el polvo de resina fenólica no termofusible.

4. El método para producir un material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la reivindicación 3, donde dicho catalizador ácido es ácido clorhídrico, y dicho aldehído es formaldehído, paraformaldehído, o una mezcla de ambos.

5. El método para producir un material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la reivindicación 3, donde la relación molar de alimentación de dicho compuesto fenólico con respecto al aldehído anteriormente mencionado no es superior a 0,9.

6. El método para producir un material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la reivindicación 3, donde dicho agente coloidal de protección es un derivado de polisacárido soluble en agua.

7. El método para producir un material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con la reivindicación 3, donde dicho polvo de resina fenólica no termofusible tiene un contenido de fenol libre no superior a 500 ppm.

8. Un condensador eléctrico de doble capa, una batería de iones de litio o un condensador de iones litio que utiliza el material en polvo para electrodo de carbono o la mezcla de material en polvo para electrodo de carbono de acuerdo con una cualquiera de la reivindicación 1 o la reivindicación 2 como material para electrodo.

FIG.1

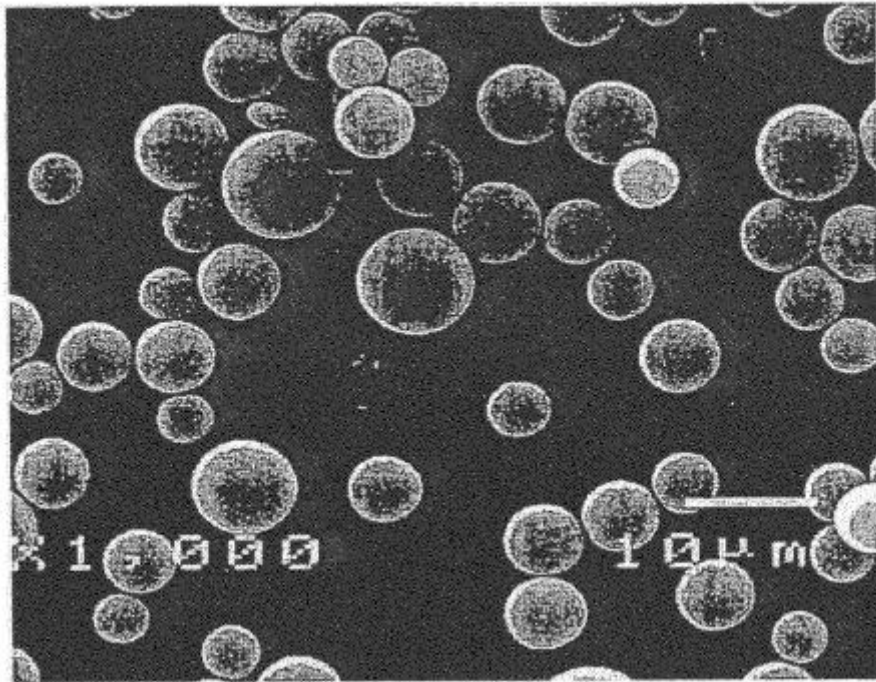


FIG.2

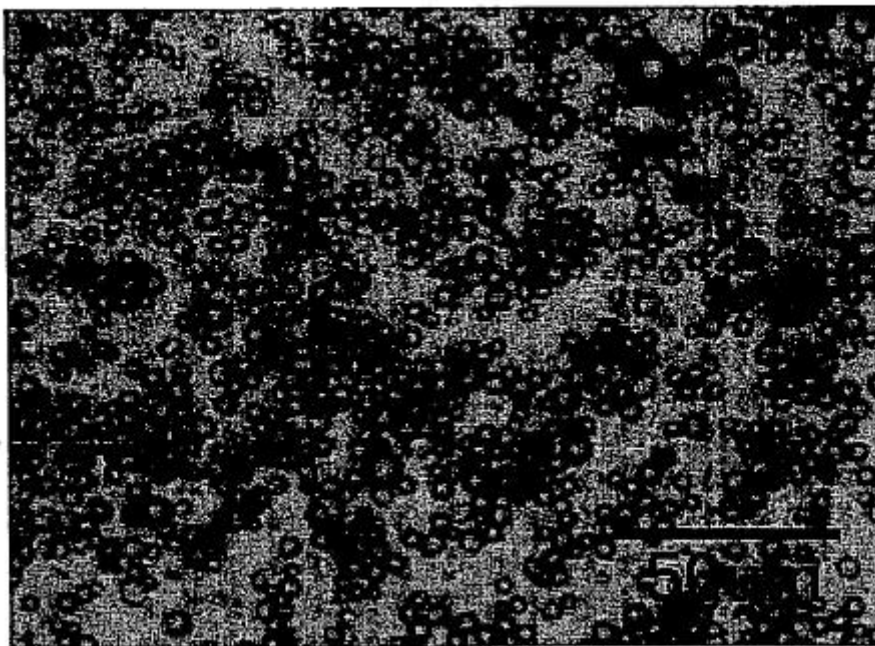




FIG.3

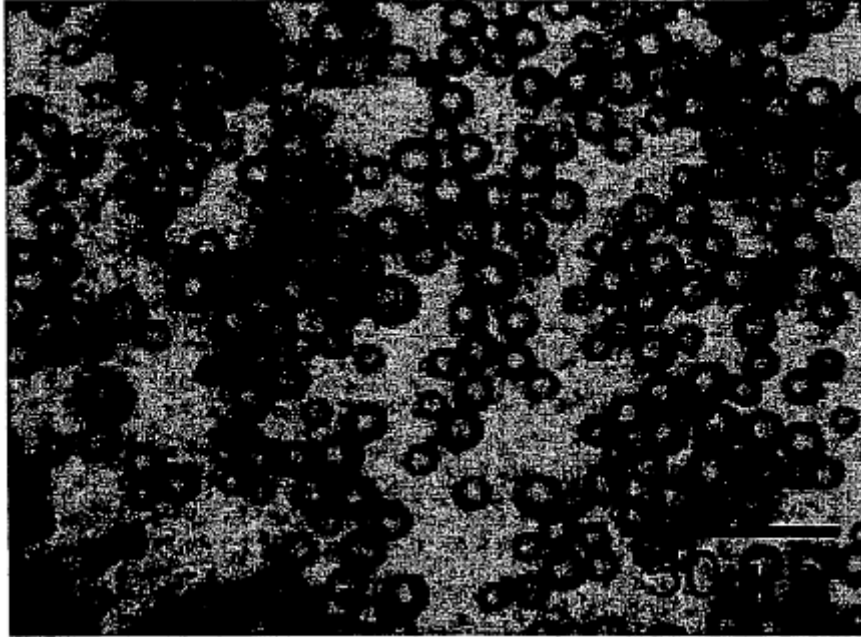


FIG.4

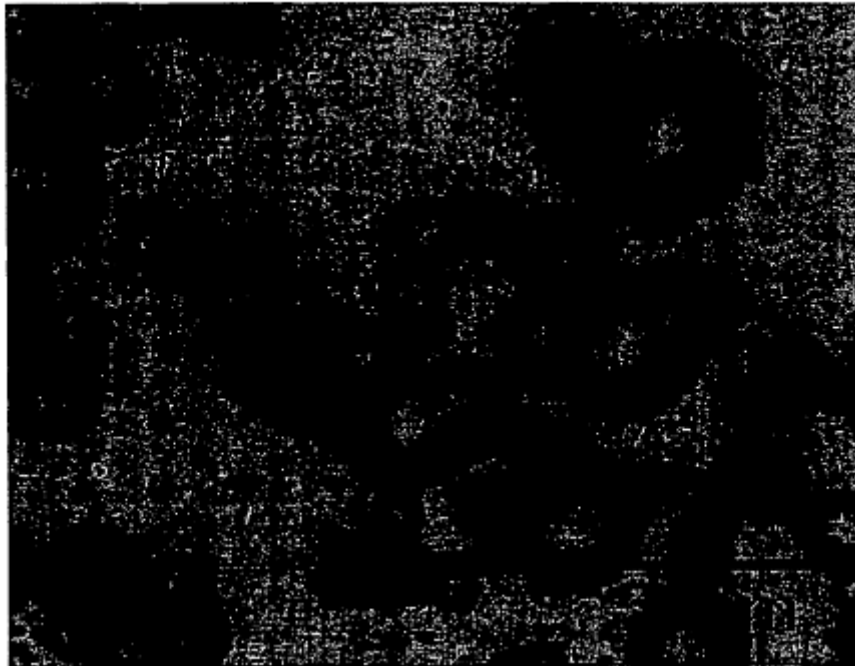


FIG.5

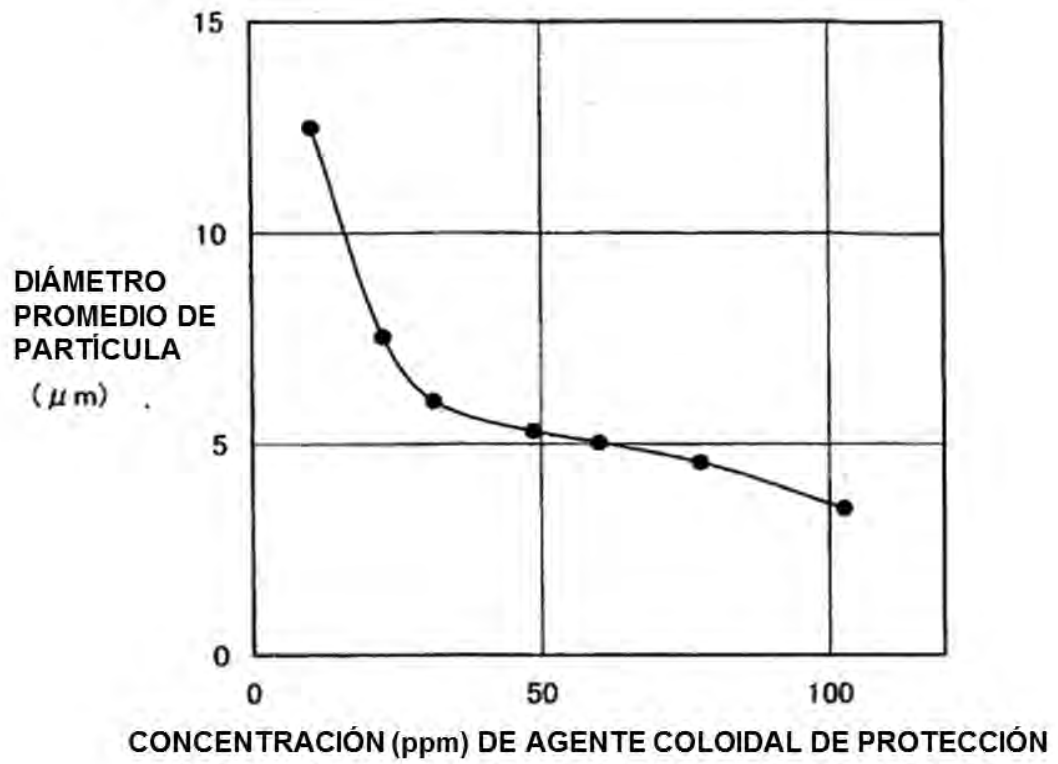


FIG.6

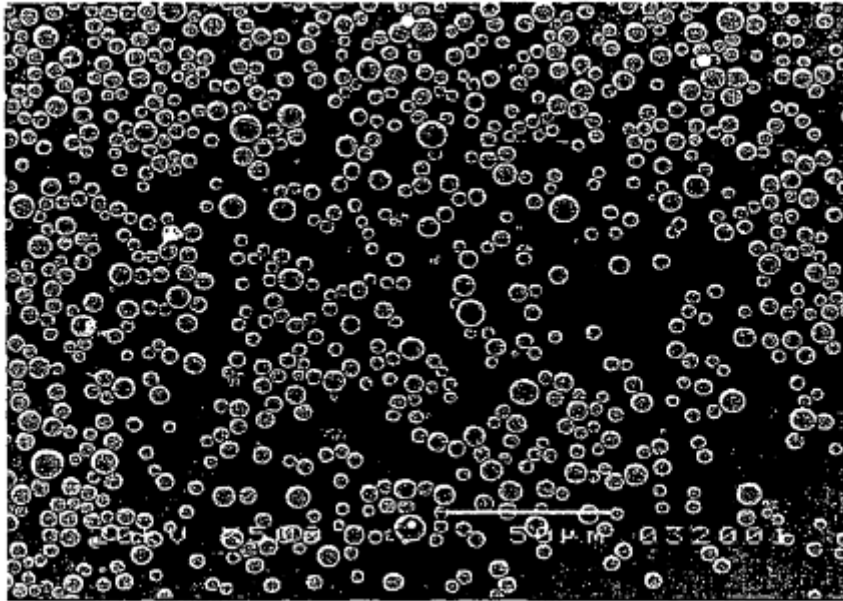


FIG.7

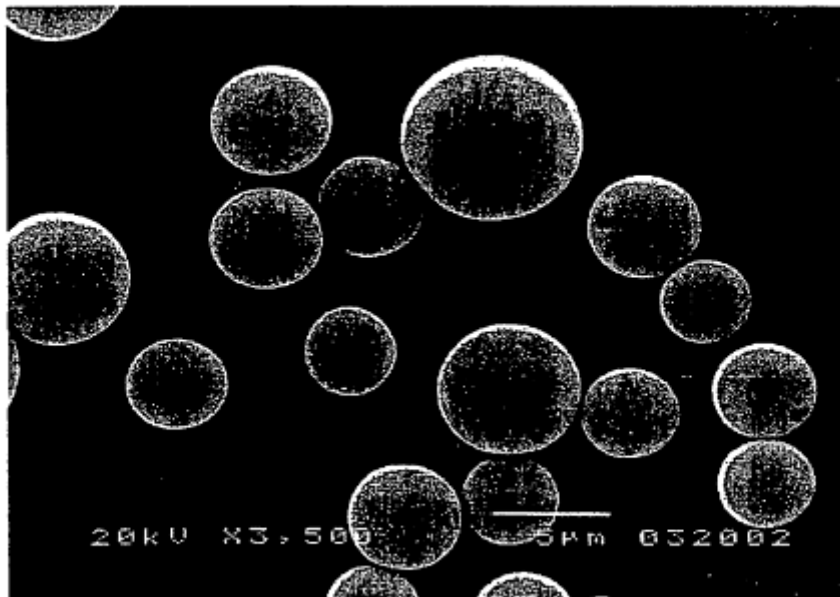


FIG.8

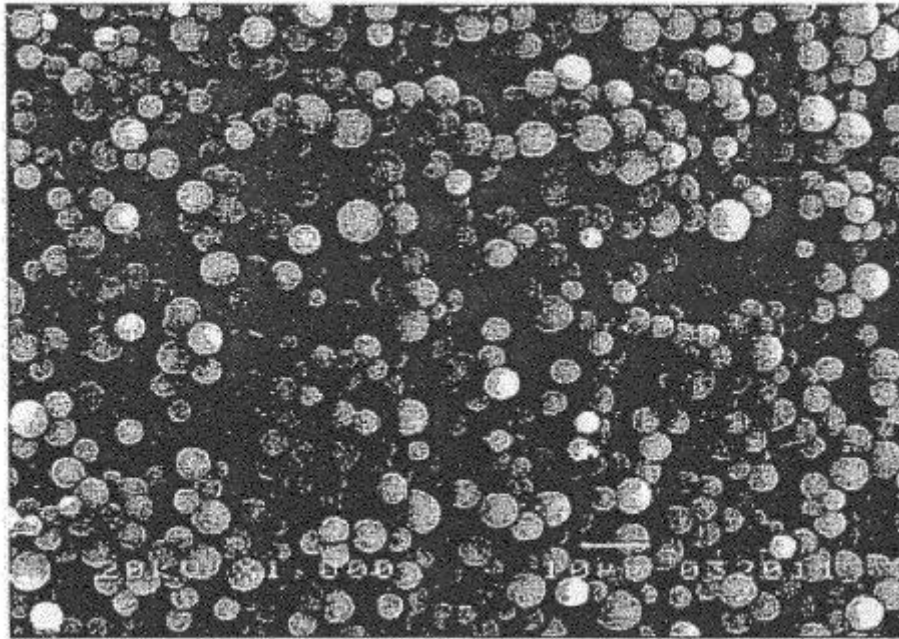


FIG.9

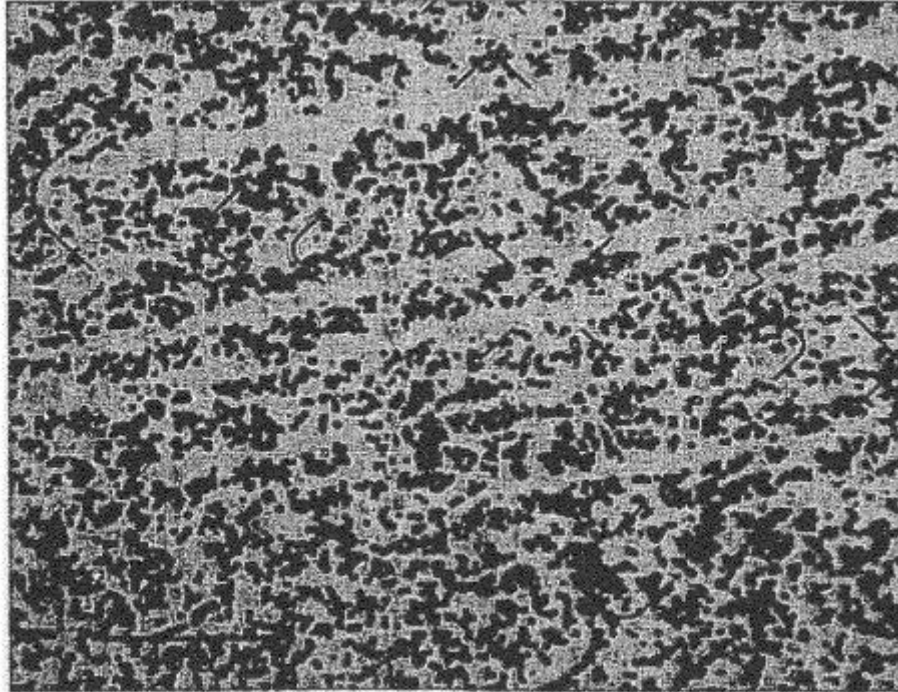


FIG.10

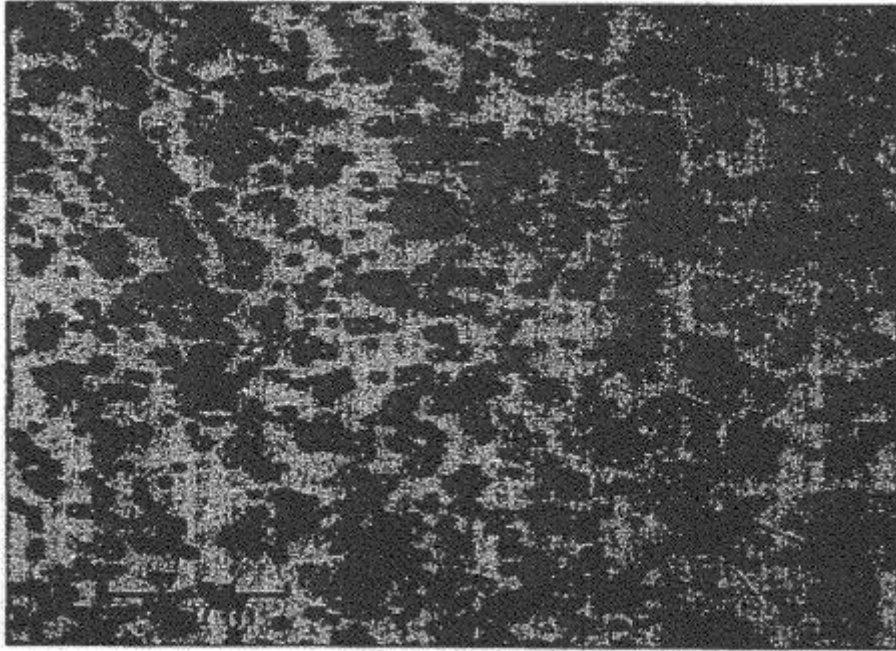


FIG.11

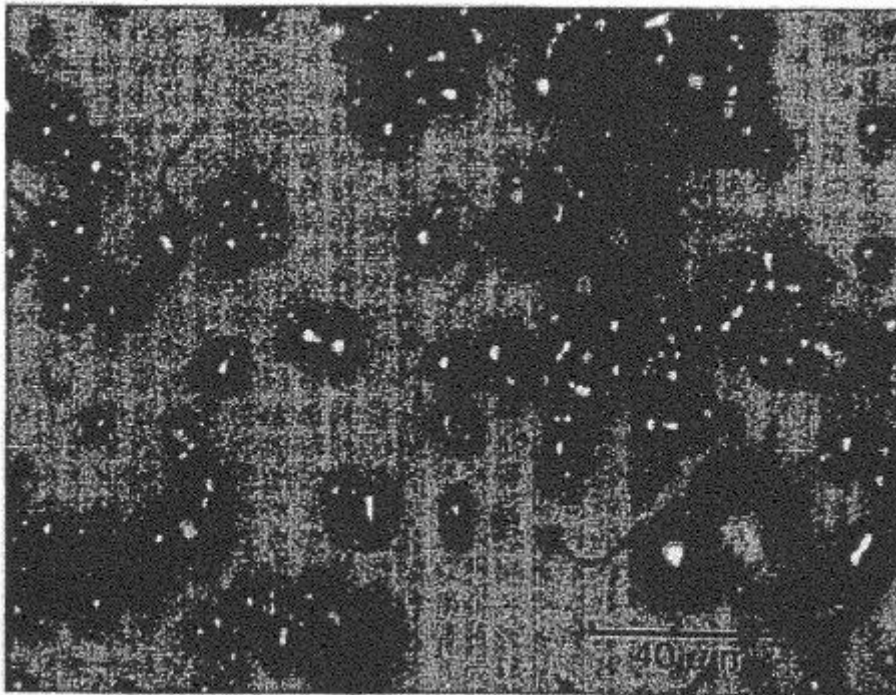


FIG.12

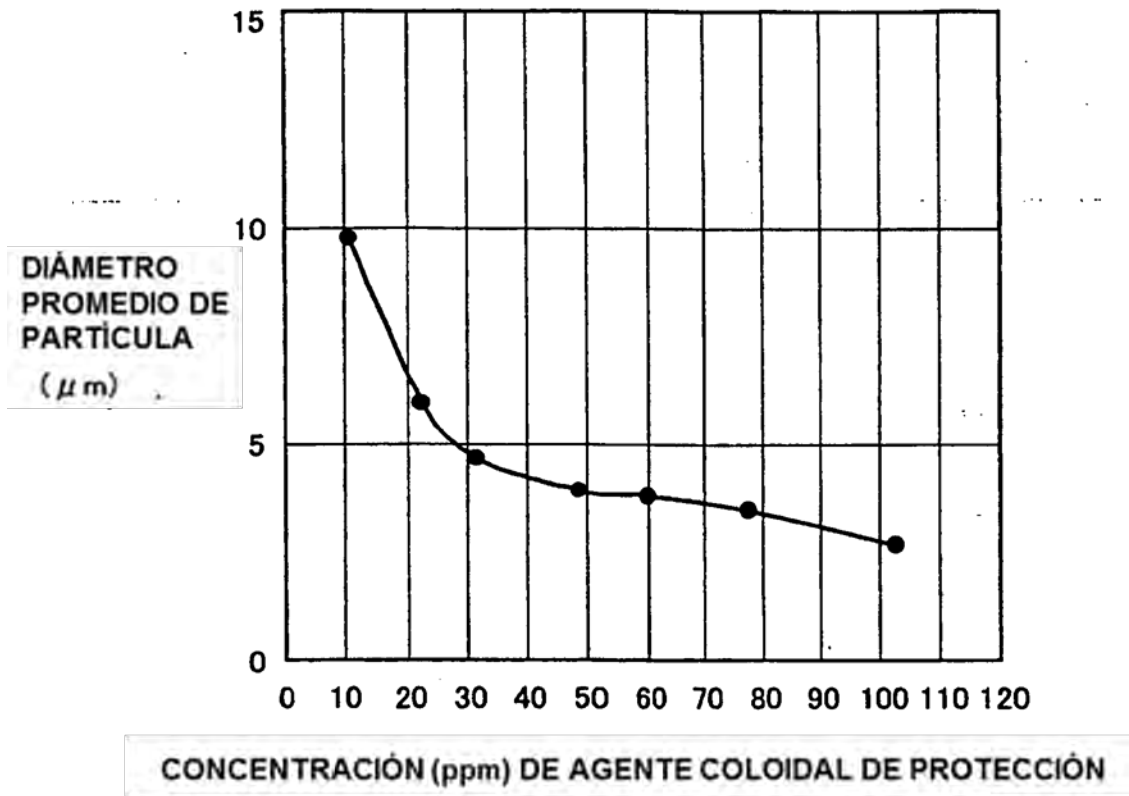


FIG.13

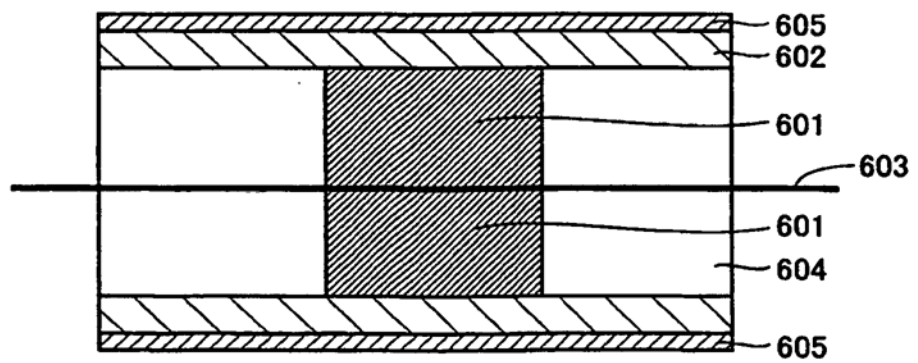


FIG.14

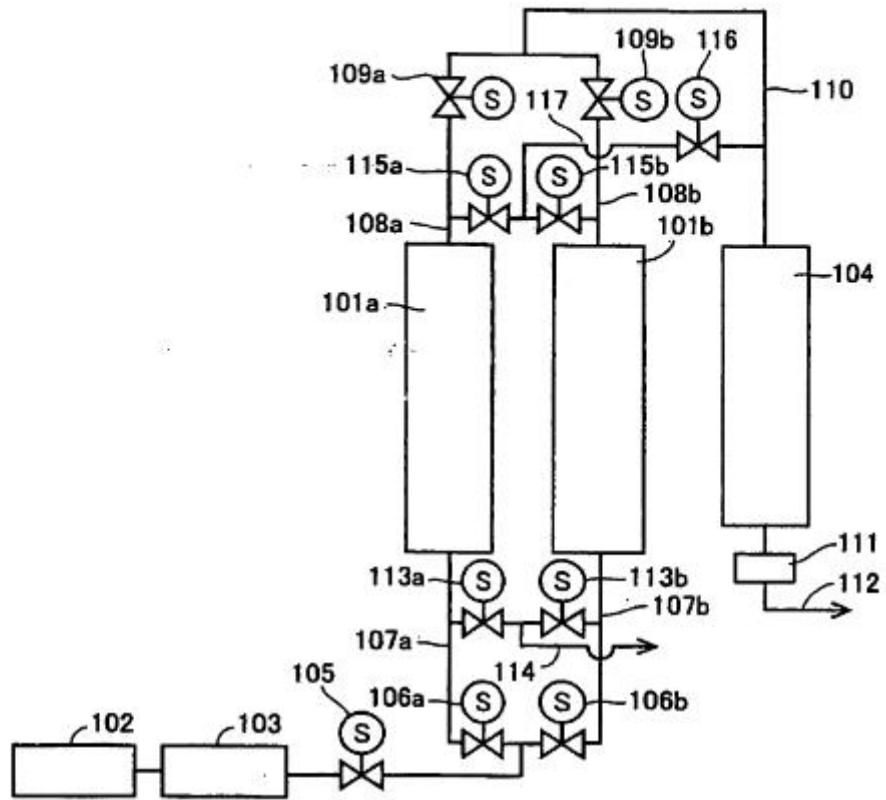
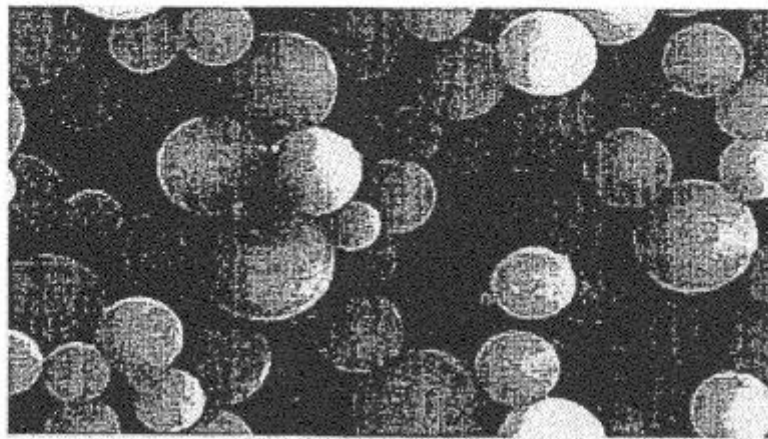


FIG.15



— 5 μm

FIG.16

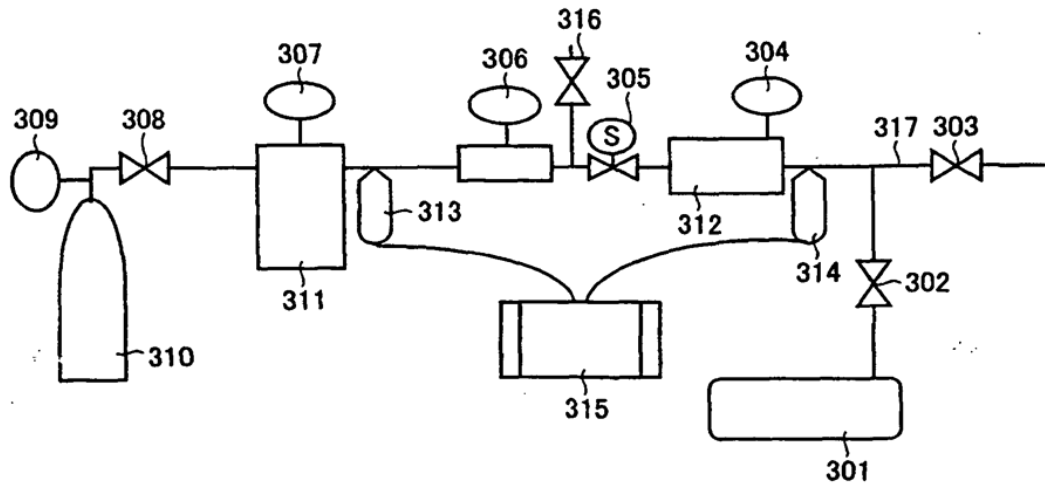


FIG.17

