

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6510469号
(P6510469)

(45) 発行日 令和1年5月8日(2019.5.8)

(24) 登録日 平成31年4月12日(2019.4.12)

(51) Int.Cl.	F I
CO8J 11/16 (2006.01)	CO8J 11/16 ZAB
CO1B 11/06 (2006.01)	CO1B 11/06 A
CO1B 11/04 (2006.01)	CO1B 11/04
CO1B 11/22 (2006.01)	CO1B 11/22
CO1B 11/16 (2006.01)	CO1B 11/16

請求項の数 27 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-143355 (P2016-143355)	(73) 特許権者	304039548
(22) 出願日	平成28年7月21日 (2016.7.21)		コリア・インスティテュート・オブ・サイ
(65) 公開番号	特開2017-25312 (P2017-25312A)		エンス・アンド・テクノロジー
(43) 公開日	平成29年2月2日 (2017.2.2)		大韓民国, ソウル 136-791, ソン
審査請求日	平成28年7月21日 (2016.7.21)		ブクーク, ファランノ 14-ギル 5
(31) 優先権主張番号	10-2015-0104002	(74) 代理人	110001508
(32) 優先日	平成27年7月22日 (2015.7.22)		特許業務法人 津国
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	コ・ミュンチュ
(31) 優先権主張番号	10-2016-0030526		大韓民国, 55324 チョルラブクード
(32) 優先日	平成28年3月14日 (2016.3.14)		、ワンジューグン、ボンドン－ウップ、チ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		ュドン－ロ 92
		(72) 発明者	ク・ボン－チョル
			大韓民国, 55324 チョルラブクード
			、ワンジューグン、ボンドン－ウップ、チ
			ュドン－ロ 92

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂硬化物の解重合方法および組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エポキシ樹脂硬化物の解重合組成物であって、
化学式 $X O_m Y_n$ (ここで、X は水素またはアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Y はハロゲンであり、m は 1 ≤ m ≤ 8 を満足し、n は 1 ≤ n ≤ 6 を満足する) で表される化合物；および、反応溶媒；を含み、

前記反応溶媒は、水を含み、室温で測定された誘電率が 65 以上 80.2 以下である水ベースの反応溶媒であることを特徴とする、エポキシ樹脂硬化物の解重合組成物。

【請求項 2】

水は、液相、気相または超臨界状態であることを特徴とする、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合組成物。

【請求項 3】

反応溶媒は、水単独であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合組成物。

【請求項 4】

前記組成物は、X がアルカリ金属またはアルカリ土類金属であるとき、pH 1 ~ 14 を示すことを特徴とする、請求項 3 に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合組成物。

【請求項 5】

前記化合物は、HOF、HOCl、HOBr、HOI、NaOF、NaOCl、NaOBr、NaOI、LiOF、LiOCl、LiOBr、LiOI、KOF、KOCl、K

OBr、KOI、HO₂F、HO₂Cl、HO₂Br、HO₂I、NaO₂F、NaO₂Cl、NaO₂Br、NaO₂I、LiO₂F、LiO₂Cl、LiO₂Br、LiO₂I、KO₂F、KO₂Cl、KO₂Br、KO₂I、Ca(O₂F)₂、Ca(O₂Cl)₂、Ca(O₂Br)₂、Ca(O₂I)₂、HO₃F、HO₃Cl、HO₃Br、HO₃I、NaO₃F、NaO₃Cl、NaO₃Br、NaO₃I、LiO₃F、LiO₃Cl、LiO₃Br、LiO₃I、KO₃F、KO₃Cl、KO₃Br、KO₃I、HO₄F、HO₄Cl、HO₄Br、HO₄I、NaO₄F、NaO₄Cl、NaO₄Br、NaO₄I、LiO₄F、LiO₄Cl、LiO₄Br、LiO₄I、KO₄F、KO₄Cl、KO₄Br、KO₄I、NaOCl₆、MgO₆F₂、MgO₆Cl₂、MgO₆Br₂、MgO₆I₂、CaO₆F₂、CaO₆Cl₂、CaO₆Br₂、CaO₆I₂、SrO₆F₂、SrO₆Cl₂、SrO₆Br₂、SrO₆I₂、BaO₆F₂、BaO₆Cl₂、BaO₆Br₂、BaO₆I₂、NaOCl₃、NaOCl₄、MgO₈Cl₂、CaO₈Cl₂、SrO₈Cl₂、BaO₈Cl₂ からなるグループより選択される一つ以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合組成物。

10

【請求項 6】

前記化合物は、解重合組成物に対して 0.001 ~ 99 重量%含有されることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合組成物。

【請求項 7】

前記解重合組成物は、XO_mY_n のラジカル生成反応を促進することのできるラジカル提供添加剤をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合組成物。

20

【請求項 8】

前記ラジカル提供添加剤は、ラジカル含有化合物または反応系内でラジカルを生成する化合物の中から選択される一つ以上であることを特徴とする、請求項 7 に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合組成物。

【請求項 9】

前記ラジカル提供添加剤は、組成物全体 100 重量%を基準としたとき、0.00001 ~ 99 重量%含まれることを特徴とする、請求項 7 または 8 に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合組成物。

30

【請求項 10】

エポキシ樹脂硬化物の解重合方法であって、

エポキシ樹脂硬化物解重合組成物を利用してエポキシ樹脂硬化物を解重合するものであり、

前記エポキシ樹脂解重合組成物は、化学式 XO_mY_n (ここで、X は水素またはアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Y はハロゲンであり、m は 1 ≤ m ≤ 8 を満足し、n は 1 ≤ n ≤ 6 を満足する) で表される化合物；および、反応溶媒；を含み、前記反応溶媒は、水を含み、室温で測定された誘電率が 6.5 以上 80.2 以下である水ベースの反応溶媒であることを特徴とする、エポキシ樹脂硬化物の解重合方法。

【請求項 11】

40

前記解重合組成物は、前記化合物を含む水溶液であることを特徴とする、請求項 10 に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合方法。

【請求項 12】

解重合反応温度は、20 ~ 200 °C であることを特徴とする、請求項 10 又は 11 に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合方法。

【請求項 13】

解重合組成物 100 重量部を基準として、エポキシ樹脂硬化物を 1 ~ 90 重量部使用することを特徴とする、請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合方法。

【請求項 14】

50

前記方法は、エポキシ樹脂硬化物を解重合した後、残った反応溶媒に新たなエポキシ樹脂硬化物を添加して解重合プロセスを繰り返すことを特徴とする、請求項 10 ~ 13 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合方法。

【請求項 15】

前記方法は、エポキシ樹脂硬化物を解重合反応に提供する前に、エポキシ樹脂硬化物の反応表面積を増加させるように前処理することを特徴とする、請求項 10 ~ 14 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合方法。

【請求項 16】

前記前処理として、物理的前処理および化学的前処理のいずれか一つ、またはこれらを並行使用することを特徴とする、請求項 15 に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合方法。

10

【請求項 17】

前記物理的前処理は、乾式粉碎および湿式粉碎方法から選択された一つ以上であることを特徴とする、請求項 16 に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合方法。

【請求項 18】

前記化学的前処理は、酸性組成物にエポキシ樹脂硬化物を含浸させることを特徴とする、請求項 16 に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合方法。

【請求項 19】

XO_mY_n 化合物を製造するステップをさらに含むことを特徴とする、請求項 10 ~ 18 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合方法。

【請求項 20】

20

XO_mY_n 化合物は、 HOY (Y はハロゲン) であり、水に Y ガスをバブリングして HOY 化合物を含む水溶液を作ること特徴とする、請求項 19 に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合方法。

【請求項 21】

XO_mY_n 化合物は、 XOY (ここで、 X はアルカリ金属、 Y はハロゲン) であり、 X Y を水において電気分解して XOY 化合物を含む水溶液を作ること特徴とする、請求項 19 に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合方法。

【請求項 22】

エポキシ樹脂硬化物の解重合反応器において XO_mY_n 化合物を化学的または物理的に生成し、エポキシ樹脂硬化物の解重合を行うことを特徴とする、請求項 19 に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合方法。

30

【請求項 23】

XO_mY_n 化合物は、次亜塩素酸ナトリウム ($NaOCl$) であり、
エポキシ樹脂硬化物の解重合反応器において水酸化ナトリウム ($NaOH$) と塩素 (Cl_2) の混合物から次亜塩素酸ナトリウム ($NaOCl$) を生成し、エポキシ樹脂硬化物の解重合を行うことを特徴とする、請求項 22 に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合方法。

【請求項 24】

前記解重合組成物に、 XO_mY_n のラジカル生成反応を促進することのできるラジカル提供添加剤をさらに含むことを特徴とする、請求項 10 ~ 23 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合方法。

40

【請求項 25】

前記ラジカル提供添加剤は、ラジカル含有化合物または反応系内でラジカルを生成する化合物の中から選択される一つ以上であることを特徴とする、請求項 24 に記載のエポキシ樹脂硬化物の解重合方法。

【請求項 26】

エポキシ樹脂硬化物からフィラーを分離する方法であって、
エポキシ樹脂硬化物解重合組成物を利用してエポキシ樹脂硬化物を解重合するステップ;
および
前記解重合されたエポキシ樹脂硬化物からフィラーを収得するステップ; を含むもので

50

あり、

前記エポキシ樹脂解重合組成物は、化学式 XO_mY_n （ここで、Xは水素またはアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Yはハロゲンであり、mは1 ≤ m ≤ 8を満足し、nは1 ≤ n ≤ 6を満足する）で表される化合物；および、反応溶媒；を含み、前記反応溶媒は、水を含み、室温で測定された誘電率が65以上80.2以下である水ベースの反応溶媒であることを特徴とする、エポキシ樹脂硬化物からフィラーを分離する方法。

【請求項27】

フィラーは、炭素繊維、黒鉛、グラフェン、酸化グラフェン、還元グラフェン、炭素ナノチューブ、ガラス繊維、無機塩、金属粒子、セラミック、単分子有機化合物、単分子珪素化合物、シリコン樹脂からなるグループより選択される一つ以上であることを特徴とする、請求項26に記載のエポキシ樹脂硬化物からフィラーを分離する方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本明細書は、エポキシ樹脂硬化物の解重合方法および組成物に関し、具体的には、エポキシ樹脂硬化物を解重合する方法と、これに使用される組成物、エポキシ樹脂硬化物からフィラーを分離するための方法、これを通じて得られるフィラー等に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂は、分子内に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ単量体を硬化剤と混合させた際に発生するエポキシ基の開環によって形成されるネットワーク高分子を含む熱硬化性樹脂である。このようなエポキシ樹脂は、化学成分に対する抵抗性、耐久性に優れ、硬化時の体積収縮率が低いことから、接着剤、塗料、電子/電気、土木工学/建築産業などを含む多様な産業分野において必須的な高機能性原料として使用されている。

20

【0003】

最近注目されている複合素材分野において、エポキシ樹脂は、多様なフィラー物質と組み合わせられて、宇宙航空分野、情報通信技術分野、新エネルギー分野など、多様な分野で使用される。したがって、エポキシ樹脂に対する需要が増加している。特に、炭素繊維と混合して作られる炭素繊維強化プラスチック（Carbon Fiber Reinforced Plastic, CFRP）は、軽量かつ優れた物理的特性と耐久性を示すため、自動車分野や航空宇宙分野における核心的な重要な素材として広く使用されている。また、エポキシ樹脂は、他の高分子樹脂物質と混合して、より高性能の材料を生産するのに広く使用されている。

30

【0004】

エポキシ樹脂は、硬化すると3次元的な網状架橋構造を形成するが、この構造は、化学薬品に非常に強い特性を持っている。このことは、材料に優れた耐久性と耐腐食性を付与するという長所を持つが、一方では、使用の終わった材料を処理し、再利用することが非常に難しいという短所もまた持っている。

【0005】

現在、大部分のエポキシ樹脂硬化物は埋め立てる方式で処理されているが、これは、経済的にも大きな浪費であり、深刻な環境汚染を引き起こすおそれがある。

40

【0006】

最近、エポキシ樹脂とフィラーの複合素材の使用量が次第に増大するにつれ、エポキシ樹脂に比べて相対的に高価なフィラー物質を効果的に分離するために、エポキシ樹脂を選択的に分解する技術に関する研究が活発に行われている。

【0007】

現在、エポキシ樹脂の分解およびフィラー物質の分離において最も普遍的に使用される方法は、熱分解である。たとえば、炭素繊維をフィラー物質として使用した炭素繊維強化プラスチック（Carbon Fiber Reinforced Plastic, CFRP）の場合、Toray、Teijin、Mitsubishiなど、日本企業主導

50

の下で年間１０００トン程度を熱分解で処理および再活用している。しかし、熱分解工程を通じた炭素繊維の分離のためには、事前にＣＦＲＰを機械的に粉砕する前処理工程が必要であり、数ｍｍサイズまでＣＦＲＰを粉砕する過程において炭素繊維も粉砕されてしまう可能性があり、これにより再活用される炭素繊維の長さが短くなるため、炭素繊維の特性に悪影響を及ぼすという問題が発生するようになった。また、何よりも熱分解工程は５００以上の高い温度が要求され、こうした高温においては、有機化合物の燃焼によりダイオキシンといった人体に有害な物質が生成される問題もまた発生するようになる。

【０００８】

したがって、より低い温度で効率的にエポキシ樹脂を分解するために、様々な化学的分解方法が研究された。

【０００９】

たとえば、超臨界または準臨界流体下でエポキシ樹脂を分解する場合、約２５０～４００程度と熱分解工程の温度に比べて低い温度で効率的にエポキシ樹脂硬化物を処理することができる。このような方法を使用する場合、回収するフィラー物質の特性が熱分解方法に比べて比較的低下しにくい長所を持っている。

【００１０】

しかし、本発明者らの研究結果によると、当該方法は、依然として高い温度と１０気圧以上の高い圧力を必要とするため、こうした条件に耐え得る特殊な工程設備が必要になるので、経済性が高くないという制約がある。

【００１１】

一方、より一般的かつマイルドな工程条件でエポキシ樹脂を分解することができる研究もまた進められているが、たとえば、多官能性エポキシ樹脂、または酸無水物系硬化剤もしくは芳香族ジアミン系硬化剤を使用したエポキシ樹脂硬化物など、相対的に分解が困難な多様なエポキシ樹脂硬化物を分解できないという短所があり、依然として反応時間が長く、反応エネルギーが多く所要される。また、人体に有害ないくつかの有機溶媒を反応系の主溶媒として使用するなどの問題点を依然として内包している。

【００１２】

特に、有機溶媒をエポキシ樹脂の分解のための主溶媒として使用する従来技術が多数知られている。

【００１３】

たとえば、アルカリ族金属を含む電解質を入れ、有機溶媒を添加して廃印刷回路基板を解重合することが公開されている（特許文献２）。

【００１４】

また、エポキシ樹脂を粉砕および酸処理した後、シーリングされた反応容器において有機溶媒および酸化剤で処理する技術も公開されている（特許文献３）。

【００１５】

また、エポキシ樹脂を過酸化水素とアセトンを利用して分解することが公開されている（非特許文献２）。

【００１６】

また、水分を除去したアルカリ金属化合物と有機溶媒を含む処理液でエポキシ樹脂複合材料を処理する技術が公開されている（特許文献４）。

【００１７】

また、エポキシ樹脂プレポリマーを双極子モーメント３．０以上の非プロトン性有機溶媒と接触させて、溶媒にエポキシ樹脂プレポリマーを溶解させることが開示されている（特許文献５）。

【００１８】

また、ＣＦＲＰから炭素繊維を分離するために、抽出溶媒またはクラッキング溶媒としてfuran-2-carbaldehydeを含む有機溶媒を使用することを公開する（特許文献６）。

【００１９】

10

20

30

40

50

前記各技術は、比較的低い温度のマイルドな条件で、有機溶媒でエポキシを分解することができることを記載している。

【 0 0 2 0 】

しかし、これらの技術は、有機溶媒自体を、エポキシ樹脂を溶解させるための主な手段として使用する有機溶媒反応システムであって、有機溶媒自体がさらに汚染源として作用するため、有機溶媒による汚染の問題を解決しなければならないという本質的な限界を持っている。また、分解が困難なエポキシ樹脂などに適用しにくい適用性の問題があったり、反応に多くのエネルギーが所要されることから反応効率などの側面においても依然として満足できるものではない。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【 0 0 2 1 】

【特許文献 1】韓国特許出願公開第 2 0 0 2 - 6 6 0 4 6 号

【特許文献 2】韓国特許出願公開第 2 0 1 1 - 0 1 1 3 4 2 8 号

【特許文献 3】中国特許第 1 0 2 3 9 1 5 4 3 号

【特許文献 4】日本特許出願公開第 2 0 0 5 - 2 5 5 8 9 9 号

【特許文献 5】日本特許出願公開第 2 0 1 3 - 1 0 7 9 7 3 号

【特許文献 6】米国特許出願公開第 2 0 1 4 - 0 0 2 3 5 8 1 号

【非特許文献】

【 0 0 2 2 】

20

【非特許文献 1】Mater. Res. Bull. 2004, 39, 1549

【非特許文献 2】Green Chem., 2012, 14, 3260

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 2 3 】

本発明の例示的な具現例においては、一側面において、たとえば、200 以下、より好ましくは100 以下の条件で、エポキシ樹脂硬化物を非常に簡単かつ迅速に解重合することができ、工程費用および所要エネルギーを節減することができるエポキシ樹脂の解重合方法およびこれに使用される組成物、これを利用して得られる解重合生成物を提供する。

30

【 0 0 2 4 】

本発明の例示的な具現例においては、他の一側面において、有機溶媒を主溶媒とする反応システムである有機溶媒反応系を代替することができ、これにより、有機溶媒が別の汚染源として作用することによる汚染問題を解決することができるため、環境汚染や公害を最小化することができる、エポキシ樹脂の解重合方法およびこれに使用される組成物、これを利用して得られる解重合生成物を提供する。

【 0 0 2 5 】

本発明の例示的な具現例においては、また他の一側面において、有機溶媒を主溶媒とする反応システムである有機溶媒反応系を使用しなくとも、エポキシ樹脂硬化物の解重合反応効率を高めることができる、エポキシ樹脂の解重合方法およびこれに使用される組成物、これを利用して得られる解重合生成物を提供する。

40

【 0 0 2 6 】

本発明の例示的な具現例においては、また他の一側面において、相対的に分解が困難なエポキシ樹脂硬化物も、容易に分解することができる、エポキシ樹脂の解重合方法およびこれに使用される組成物、これを利用して得られる解重合生成物を提供する。

【 0 0 2 7 】

本発明の例示的な具現例においては、また他の一側面において、エポキシ樹脂硬化物の分解後に回収されるフィラーの特性低下を防止して、特性に優れた再活用フィラーを得ることができる、エポキシ樹脂硬化物からフィラーを回収する方法、これを通じて得られるフィラーを提供する。

50

【課題を解決するための手段】

【0028】

本発明の例示的な具現例においては、エポキシ樹脂硬化物の解重合組成物であって、化学式 XO_mY_n （ここで、Xは水素またはアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Yはハロゲンであり、mは1～8を満足し、nは1～6を満足する）で表される化合物および反応溶媒を含み、前記反応溶媒において、 XO_mY_n からXが解離され、Yラジカルが提供され得ることを特徴とするエポキシ樹脂硬化物解重合組成物を提供する。

【0029】

例示的な具現例において、反応溶媒は、誘電率が約65以上、または約70以上、または約75以上、または約80以上であってよい。

10

【0030】

例示的な具現例において、反応溶媒は、 H_2O を含み、誘電率が約65以上、または約70以上、または約75以上、または約80以上である H_2O ベースの反応溶媒であってよい。

【0031】

例示的な具現例において、 H_2O は、液相、気相または超臨界状態であってよい。

【0032】

例示的な具現例において、反応溶媒は、水単独であってよい。

【0033】

例示的な具現例において、前記組成物は、Xがアルカリ金属またはアルカリ土類金属であるとき、pH1～14または8～14を示すものであってよい。

20

【0034】

例示的な具現例において、前記化合物は、 HO_2F 、 HO_2Cl 、 HO_2Br 、 HO_2I 、 NaO_2F 、 NaO_2Cl 、 NaO_2Br 、 NaO_2I 、 LiO_2F 、 LiO_2Cl 、 LiO_2Br 、 LiO_2I 、 KO_2F 、 KO_2Cl 、 KO_2Br 、 KO_2I 、 HO_3F 、 HO_3Cl 、 HO_3Br 、 HO_3I 、 NaO_3F 、 NaO_3Cl 、 NaO_3Br 、 NaO_3I 、 LiO_3F 、 LiO_3Cl 、 LiO_3Br 、 LiO_3I 、 KO_3F 、 KO_3Cl 、 KO_3Br 、 KO_3I 、 HO_4F 、 HO_4Cl 、 HO_4Br 、 HO_4I 、 NaO_4F 、 NaO_4Cl 、 NaO_4Br 、 NaO_4I 、 LiO_4F 、 LiO_4Cl 、 LiO_4Br 、 LiO_4I 、 KO_4F 、 KO_4Cl 、 KO_4Br 、 KO_4I 、 $NaOCl_6$ 、 MgO_6F_2 、 MgO_6Cl_2 、 MgO_6Br_2 、 MgO_6I_2 、 CaO_6F_2 、 CaO_6Cl_2 、 CaO_6Br_2 、 CaO_6I_2 、 SrO_6F_2 、 SrO_6Cl_2 、 SrO_6Br_2 、 SrO_6I_2 、 BaO_6F_2 、 BaO_6Cl_2 、 BaO_6Br_2 、 BaO_6I_2 、 $NaOCl_3$ 、 $NaOCl_4$ 、 MgO_8Cl_2 、 CaO_8Cl_2 、 SrO_8Cl_2 、 BaO_8Cl_2 からなるグループより選択される一つ以上であってよい。

30

【0035】

例示的な具現例において、前記化合物は、解重合組成物に対して0.001～99重量%含有されるものであってよい。

40

【0036】

例示的な具現例において、前記解重合組成物は、 XO_mY_n のラジカル生成反応を促進することのできるラジカル提供添加剤をさらに含むものであってよい。

【0037】

例示的な具現例において、前記ラジカル提供添加剤は、ラジカル含有化合物または反応系内でラジカルを生成する化合物の中から選択される一つ以上のものであってよい。

【0038】

例示的な具現例において、前記ラジカル提供添加剤は、組成物全体100重量%を基準としたとき、0.00001～99重量%含まれるものであってよい。

50

【 0 0 3 9 】

本発明の例示的な具現例においては、エポキシ樹脂硬化物の解重合方法であって、前記エポキシ樹脂硬化物解重合組成物を利用してエポキシ樹脂硬化物を解重合することを特徴とするエポキシ樹脂硬化物解重合方法を提供する。

【 0 0 4 0 】

例示的な具現例において、反応溶媒は、誘電率が約 6 5 以上、または約 7 0 以上、または約 7 5 以上、または約 8 0 以上であってよい。

【 0 0 4 1 】

例示的な具現例において、反応溶媒は、 H_2O を含み、誘電率が約 6 5 以上、または約 7 0 以上、または約 7 5 以上、または約 8 0 以上である H_2O ベースの反応溶媒であってよい。

10

【 0 0 4 2 】

例示的な具現例において、前記解重合組成物は、前記化合物を含む水溶液であってよい。

【 0 0 4 3 】

例示的な具現例において、解重合反応温度は、2 0 ~ 2 0 0 または 2 0 ~ 1 0 0 であってよい。

【 0 0 4 4 】

例示的な具現例において、解重合組成物 1 0 0 重量部を基準として、エポキシ樹脂硬化物を 1 ~ 9 0 重量部使用するものであってよい。

20

【 0 0 4 5 】

例示的な具現例において、前記方法は、エポキシ樹脂硬化物を解重合した後、残った反応溶媒に新たなエポキシ樹脂硬化物を添加して解重合プロセスを繰り返すものであってよい。

【 0 0 4 6 】

例示的な具現例において、前記方法は、エポキシ樹脂硬化物を解重合反応に提供する前に、エポキシ樹脂硬化物の反応表面積を増加させるように前処理するものであってよい。

【 0 0 4 7 】

例示的な具現例において、前記前処理として、物理的前処理および化学的前処理のいずれか一つ、またはこれらを並行使用するものであってよい。

30

【 0 0 4 8 】

例示的な具現例において、前記物理的前処理は、乾式粉碎および湿式粉碎方法から選択された一つ以上のものであってよい。

【 0 0 4 9 】

例示的な具現例において、前記化学的前処理は、酸性組成物にエポキシ樹脂硬化物を含浸させるものであってよい。

【 0 0 5 0 】

例示的な具現例において、前記方法は、 XO_mY_n 化合物を製造するステップをさらに含むものであってよい。

【 0 0 5 1 】

例示的な具現例において、 XO_mY_n 化合物の製造時、 XO_mY_n 化合物は、 HOY (Y はハロゲン)であり、水に Y ガスをバブリングして HOY 化合物を含む水溶液を作るものであってよい。

40

【 0 0 5 2 】

例示的な具現例において、 XO_mY_n 化合物の製造時、 XO_mY_n 化合物は、 XOY (ここで、 X はアルカリ金属、 Y はハロゲン)であり、 XY を水において電気分解して XOY 化合物を含む水溶液を作るものであってよい。

【 0 0 5 3 】

例示的な具現例において、前記方法は、エポキシ樹脂硬化物の解重合反応器において XO_mY_n 化合物を化学的または物理的に生成し、エポキシ樹脂硬化物の解重合を行うもの

50

であってよい。

【0054】

例示的な具現例において、前記方法は、 XO_mY_n 化合物が次亜塩素酸ナトリウム($NaOCl$)であり、エポキシ樹脂硬化物の解重合反応器において水酸化ナトリウム($NaOH$)と塩素(Cl_2)の混合物から次亜塩素酸ナトリウム($NaOCl$)を生成し、エポキシ樹脂硬化物の解重合を行うものであってよい。

【0055】

例示的な具現例において、前記方法は、前記解重合組成物に XO_mY_n のラジカル生成反応を促進することのできるラジカル提供添加剤をさらに含むものであってよい。

【0056】

例示的な具現例において、前記ラジカル提供添加剤は、ラジカル含有化合物または反応系内でラジカルを生成する化合物の中から選択される一つ以上のものであってよい。

【0057】

本発明の例示的な具現例においては、エポキシ樹脂硬化物の解重合生成物であって、前記生成物は、炭素にYが結合されたC-Y(Yはハロゲン)結合を含むことを特徴とするエポキシ樹脂硬化物解重合生成物を提供する。

【0058】

例示的な具現例において、エポキシ樹脂硬化物解重合生成物は、フィラーおよび高分子樹脂の中から選択される一つ以上をさらに含んでよい。

【0059】

本発明の例示的な具現例においては、エポキシ樹脂硬化物からフィラーを分離する方法であって、前記エポキシ樹脂硬化物解重合組成物を利用してエポキシ樹脂硬化物を解重合するステップ；および、前記解重合されたエポキシ樹脂硬化物からフィラーを収得するステップ；を含む、エポキシ樹脂硬化物からフィラーを分離する方法、およびこれから分離されたフィラーを提供する。

【0060】

例示的な具現例において、前記フィラーは、炭素繊維、黒鉛、グラフェン、酸化グラフェン、還元グラフェン、炭素ナノチューブ、ガラス繊維、無機塩、金属粒子、セラミック、単分子有機化合物、単分子珪素化合物、シリコーン樹脂からなるグループより選択される一つ以上であってよい。

【発明の効果】

【0061】

本発明の例示的な具現例によれば、たとえば、200以下、より好ましくは100以下の条件で、エポキシ樹脂硬化物の解重合を非常に簡単かつ迅速に処理することができ、工程費用および所要エネルギーを節減することができる。また、有機溶媒を主溶媒とする反応システムを代替することができ、これにより、有機溶媒が別の汚染源として作用することによる汚染問題を解決することができるため、環境汚染や公害を最小化することができる。また、有機溶媒を主溶媒とする反応システムを使用しなくとも、解重合反応効率を高めることができる。また、相対的に分解が困難なエポキシ樹脂硬化物も、容易に分解することができる。また、エポキシ樹脂硬化物の分解後に回収されるフィラーの特性低下を防止して、特性に優れた再活用フィラーを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1A】本発明の実施例1における、解重合前のCFRP(図1A)と実施例1の結果回収した炭素繊維(図1B)を撮影した写真である。

【図1B】本発明の実施例1における、解重合前のCFRP(図1A)と実施例1の結果回収した炭素繊維(図1B)を撮影した写真である。

【図2】本発明の実施例1における、時間の経過(0h→6h)に伴う次亜塩素酸ナトリウム水溶液の変化を撮影した写真である。

【図3】本発明の実施例1における反応系である次亜塩素酸ナトリウム水溶液と比較例3

10

20

30

40

50

における反応系である硝酸水溶液のpHをそれぞれ測定した結果である。

【図4】本発明の比較例3における、時間の経過(0h→12h)に伴う硝酸水溶液の変化を示す写真である。

【図5】本発明の実施例1のCFRPに使用された炭素繊維(原料炭素繊維)と実施例1の結果回収された炭素繊維の、引張強度の測定により得られた結果を比較するグラフである。

【図6A】図6Aは、実施例1の解重合生成物1を示す。

【図6B】図6Bは、実施例1の解重合生成物1に対する解重合後のH₂O反応系のGC分析の結果を示す。

【図6C】図6Cは、前記GC分析の結果、リテンションタイム(retention time)6.125におけるGC-MSを示す。

10

【図6D】図6Dは、実施例1の解重合生成物1に対する解重合後のH₂O反応系のFT-IRの結果を示す。

【図6E】図6Eは、実施例1の解重合生成物1に対する解重合後のH₂O反応系のH¹-NMRの結果であって、9-6ppm範囲におけるH分析の結果を示す。

【図6F】図6Fは、実施例1の解重合生成物1に対する解重合後のH₂O反応系のH¹-NMRの結果であって、6-3ppm範囲におけるH分析の結果を示す。

【図7A】図7Aは、実施例1の解重合生成物2を示す。

【図7B】図7Bは、実施例1の解重合生成物2に対する解重合後のH₂O反応系のGC分析の結果を示す。

20

【図7C】図7Cは、前記GC分析の結果、リテンションタイム(retention time)7.925におけるGC-MSを示す。

【図7D】図7Dは、実施例1の解重合生成物2に対する解重合後のH₂O反応系のFT-IRの結果を示す。

【図7E】図7Eは、実施例1の解重合生成物2に対する解重合後のH₂O反応系のH¹-NMRの結果であって、9-6ppm範囲におけるH分析の結果を示す。

【図8A】図8Aは、実施例1の解重合生成物3を示す。

【図8B】図8Bは、実施例1の解重合生成物3に対する解重合後のH₂O反応系のGC分析の結果を示す。

【図8C】図8Cは、前記GC分析の結果、リテンションタイム(retention time)8.575におけるGC-MSを示す。

30

【図8D】図8Dは、実施例1の解重合生成物3に対する解重合後のH₂O反応系のFT-IRの結果を示す。

【図8E】図8Eは、実施例1の解重合生成物3に対する解重合後のH₂O反応系のH¹-NMRの結果であって、9-6ppm範囲におけるH分析の結果を示す。

【図8F】図8Fは、実施例1の解重合生成物3に対する解重合後のH₂O反応系のH¹-NMRの結果であって、3-1ppm範囲におけるH分析結果を示す。

【図9A】本発明の実施例10における解重合工程前後の酸化グラフェンのX線光電子分光分析の結果である。図9Aは、解重合工程前の原料酸化グラフェン(GO)の場合であり、図9Bは、解重合後に回収された酸化グラフェン(recycled GO)の場合である。

40

【図9B】本発明の実施例10における解重合工程前後の酸化グラフェンのX線光電子分光分析の結果である。図9Aは、解重合工程前の原料酸化グラフェン(GO)の場合であり、図9Bは、解重合後に回収された酸化グラフェン(recycled GO)の場合である。

【図10】本発明の実施例12のエポキシ樹脂硬化物に使用されたガラス繊維と、実施例12の結果回収されたガラス繊維に対する引張強度の測定により得られた結果を比較するグラフである。

【図11】本発明の実験2における、各混合溶媒での誘電率(dielectric constant)に伴うエポキシ樹脂硬化物の解重合効率(depolymerizat

50

ion ratio)を示すグラフである。

【図12】本発明の実験3において、ラジカル提供添加剤を添加した場合における、実施例1の解重合の結果を示すグラフである。

【図13】本発明の実験3において、ラジカル提供添加剤を添加した場合における、比較例1の解重合の結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0063】

用語の定義

本明細書において、エポキシ樹脂硬化物は、エポキシ樹脂またはエポキシ樹脂を含む多様な複合材料を意味する。また、エポキシ樹脂硬化物は、硬化したエポキシ樹脂だけでなく、一部硬化したエポキシ樹脂または硬化反応中に生成される中間物質（いわゆるエポキシ樹脂プレポリマーまたはプリプレグ）もまた含むように定義される。

10

【0064】

前記複合材料は、各種フィラーおよび/または各種高分子樹脂を含んでよい。参考までに、エポキシ樹脂は、分子内に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物と硬化剤の硬化反応により生成されるものである。エポキシ化合物と硬化剤は、特に制限されない。エポキシ化合物は、たとえば、多官能性エポキシ化合物などを含んでよい。また、硬化剤は、たとえば、芳香族基や脂肪族基を有するものを含み、また、たとえば、分子内にアミン基、酸無水物基、イミダゾール基、メルカプタン基の中から選択されるいずれか一つ、または2以上の基を一つ以上有するもの等であってよい。

20

【0065】

本明細書において、フィラー(filler)とは、エポキシ樹脂とともにエポキシ樹脂複合材料を構成する充填物質を意味する。

【0066】

本明細書において、高分子樹脂とは、エポキシ樹脂の他にエポキシ樹脂複合材料を構成する高分子樹脂を意味する。

【0067】

本明細書において、反応溶媒は、特定の相に局限されない。したがって、主に液体であってよいが、気体相を含んでよい。また、超臨界相も含んでよい。

【0068】

30

本明細書において、 H_2O は、主に液相の水である、液相に局限されず、気体相を含んでよく、また、超臨界相も含んでよい。

【0069】

本明細書において、水溶液は、特に気体状態または超臨界状態であることを指示しない限り、液相である。また、特に他の溶媒が混合されていることの指示がない限り、水単独の溶媒である。

【0070】

本明細書において、有機溶媒反応系とは、エポキシ樹脂硬化物の分解反応の主溶媒として有機溶媒を利用する反応システムを意味する。

【0071】

40

本明細書において、 H_2O 反応系とは、エポキシ樹脂硬化物の分解反応の主溶媒として H_2O を利用する反応システムを意味する。これは、有機溶媒反応系と対比されるものであり、解重合反応時に H_2O ベースの反応溶媒を使用するものである。 H_2O ベースの反応溶媒は、 H_2O 以外に他の溶媒が含まれてよいが（すなわち、混合溶媒として適用可能であるが）、このような混合溶媒を使用するとしても、誘電率が少なくとも約65以上、または好ましくは約70以上、または約75以上、または約80以上でなければならない。特に好ましい例は、 H_2O ベースの反応溶媒が H_2O 単独で構成されるものである（水の誘電率は、約80.2）。

【0072】

本明細書において、解重合時間は、解重合反応に提供されたエポキシ樹脂硬化物がすべ

50

て解重合されるのに所要される解重合反応時間を意味する。ここで、すべて解重合されるというのは、残留するエポキシ樹脂硬化物（固形物）が実質的に存在しないこと（エポキシ樹脂の残留率5%以下）を意味する。これは、たとえば、熱重量分析器（TGA）で測定されてよい。

【0073】

また、参考として、エポキシ樹脂硬化物におけるエポキシ樹脂の分解率（%）は、次のように計算されてよい。すなわち、分解率（%）＝〔（エポキシ樹脂硬化物中のエポキシ樹脂含有量－分解後のエポキシ樹脂残留量）／（エポキシ樹脂複合材料中のエポキシ樹脂含有量）〕×100。エポキシ樹脂残留率は、100%－分解率である。

【0074】

本明細書において、相対的に分解しにくいエポキシ樹脂硬化物とは、相対的に分解することが困難なエポキシ化合物および／または硬化剤を使用したエポキシ樹脂硬化物を意味する。たとえば、多環類のノボラック樹脂は、BPAと対比して相対的に分解しにくいエポキシ化合物である。また、たとえば、芳香族系硬化剤、酸無水物系硬化剤は、脂肪族系硬化剤と比べて相対的に分解しにくい硬化剤である。

【0075】

本明細書において、誘電率は、液体誘電率測定器（dielectric constant meter）を利用して測定されてよい。

【0076】

本明細書において、Y（Yはハロゲン）ラジカルとは、非共有ホール電子を有する・Yを意味する。たとえば、・F、・Cl、・Br、・Iを意味する。

【0077】

本明細書において、解重合生成物がC－Y（Yはハロゲン）結合を含むということは、エポキシ樹脂硬化物の解重合後に生成された化合物の構造式中の炭素（たとえば、ベンゼン環の炭素のような炭素）にYが結合していることを意味する。ここで、Yは、解重合に利用された化合物 XO_mY_n （ここで、Xは水素またはアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Yはハロゲンであり、mは1≦m≦8を満足し、nは1≦n≦6を満足する）由来のYである。

【0078】

本明細書において、前処理とは、エポキシ樹脂硬化物の解重合反応に先立ち、解重合反応面積を広げるための処理を意味する。

【0079】

本明細書において、酸性組成物は、化学的前処理を遂行することができる、酸性を有する組成物を意味する。

【0080】

本明細書において、ラジカル提供添加剤とは、 XO_mY_n のラジカル生成反応系にさらに添加されて、 XO_mY_n のラジカル生成反応を促進することができるようにラジカルを提供する化合物を意味する。

【0081】

本明細書において、ラジカル含有化合物とは、反応系に添加される以前にラジカルを持ちながらも、安定した状態の化合物を意味する。

【0082】

本明細書において、ラジカル生成化合物は、反応系内でラジカルを生成する化合物を意味する。

【0083】

例示的な具現例の説明

以下、本発明の例示的な具現例について詳細に説明する。

本発明の例示的な具現例においては、エポキシ樹脂硬化物解重合組成物であって、化学式 XO_mY_n （ここで、Xは水素またはアルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Yはハロゲンであり、mは1≦m≦8を満足し、nは1≦n≦6を満足する数である）で表

10

20

30

40

50

される化合物および反応溶媒を含み、前記反応溶媒において、 XO_mY_n から X が解離され、Y ラジカルが提供され得るエポキシ樹脂硬化物解重合組成物と、当該組成物でエポキシ樹脂硬化物を解重合する方法を提供する。

【0084】

驚くべきことに、エポキシ樹脂硬化物が、有機溶媒ベースの反応系を使用せずとも、前記特定の化合物および反応溶媒（特に、 H_2O ベースの反応溶媒）が組み合わされた組成物において、非常に迅速かつ簡単に解重合できるというのが、本発明者らによって明らかになった。低い温度のマイルドな条件において、少ないエネルギーでエポキシ樹脂硬化物を解重合し、反応効率を高めるためには、反応溶媒およびこれとともに使用する特定の化合物の選択が重要であるものと考えられる。また、以下においてより詳細に説明するが、

10

【0085】

理論に局限されるものではないが、本発明の例示的な具現例による解重合の際、反応溶媒（特に、 H_2O ベースの反応溶媒）において X がまず解離され、最終的に Y ラジカルが [当該ラジカルは、非共有ホール電子を有する（すなわち、 $\cdot Y$ ）] が生成されと考えられ、当該 Y ラジカル（ $\cdot Y$ ）がエポキシ樹脂硬化物の C に結合して C - Y を形成しつつ、エポキシ樹脂硬化物を解重合するものと考えられる。また、このような X の解離と Y ラジカルの生成および当該 Y ラジカルのエポキシ樹脂硬化物に対する解重合反応を低いエネルギーで遂行可能にするために、反応溶媒の誘電率が一定値以上に調節されなければならない。

20

【0086】

したがって、本発明の例示的な具現例において、反応溶媒は、イオン結合をしている XO_mY_n から X を解離させることができるように選択され、また、X が解離された後に Y ラジカルが効果的に生成され得なければならない。また、反応効率を高めるために、反応溶媒の誘電率は、約 65 以上、または約 70 以上、または約 75 以上、または約 80 以上でなければならない。

【0087】

例示的な具現例において、このような反応溶媒は、好ましくは、 H_2O ベースの反応溶媒である。化学式 XO_mY_n で表される化合物を利用して、エポキシ樹脂硬化物を解重合するに当たり、ともに使用される H_2O ベースの反応溶媒の誘電率が、エポキシ樹脂重合物の解重合反応の効率に影響を及ぼす。その理由は、有機溶媒反応系における有機溶媒とは異なり、 H_2O ベースの反応溶媒がエポキシ樹脂硬化物を直接分解させるのではなく、エポキシ樹脂硬化物を解重合する化合物 XO_mY_n から X の解離と Y ラジカルの生成に関与し、それに伴いエポキシ樹脂解重合反応の効率に関与するためであると考えられる。 H_2O ベースの反応溶媒の誘電率は、少なくとも約 65 以上でなければならず、または約 70 以上、または約 75 以上、または約 80 以上でなければならない。誘電率が約 65 以上で、反応効率は急激に増加し始める。特に好ましい例は、 H_2O ベースの反応溶媒が H_2O 単独で構成されるものであるが（水の誘電率は、約 80.2）、 H_2O ベースの反応溶媒が H_2O 単独となると、エポキシ樹脂硬化物の分解効率は飛躍的に増加する（後述する実験例 2 を参照）。

30

40

【0088】

これとは異なり、前述した先行技術の有機溶媒ベースの反応系においては、有機溶媒を主溶媒としてエポキシ樹脂硬化物を直接溶解する。有機溶媒には、 XO_mY_n を入れても X を解離させることができず、Y ラジカルを生成してエポキシ樹脂硬化物の解重合に提供することができない。たとえば、NMP の場合、誘電率が約 32 であり、 XO_mY_n が溶解されない。

【0089】

これに関連して、本発明者らは、誘電率に応じたエポキシ樹脂硬化物の分解効率について調べてみた。その結果、イオン結合をする XO_mY_n は、水と有機溶媒における解離と

50

反応性に違いを見せ、結果的にエポキシ樹脂硬化物の分解効率に差をもたらした。

【 0 0 9 0 】

その理由としては、水と有機溶媒における XO_mY_n 化合物の溶解度の差とラジカル生成反応の差を挙げることができる。

【 0 0 9 1 】

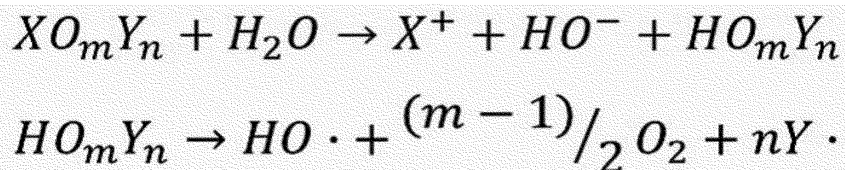
まず、溶解度の差の場合、水と有機溶媒の極性（すなわち、誘電率）の差によってイオン結合物質である XO_mY_n の溶解度に差が生じることになる。これは、溶媒の双極子 - イオン間の結合力が、イオン結合物質のイオン - イオン格子エネルギーよりも大きくなって初めてイオンを解離させることができるためである。

【 0 0 9 2 】

一方、ラジカル生成反応の場合、 XO_mY_n が水の中で最初にラジカルを生成する反応式は、下記〔反応式 1〕のとおりである。したがって、 XO_mY_n のラジカル生成反応が起こり得るようにしなければならず、また、当該ラジカル生成反応が十分に起こり得るために、 XO_mY_n と同じ当量の水が存在して初めて、 XO_mY_n が効果的にラジカルを生成することができる。

【化 1】

〔反応式 1〕



【 0 0 9 3 】

以上のような点を基にして見た場合、 XO_mY_n を効果的に解離させ、 Y ラジカルを効果的に提供することができる誘電率の高い溶媒、好ましくは、 H_2O ベースの溶媒を使用することが、解重合に必要なことが分かる。また、有機溶媒を使用する場合には、有機溶媒による汚染と有機溶媒のリサイクル問題が発生するため、環境的側面において、 H_2O ベースの溶媒を使用することが好ましく、特に、 H_2O 単独溶媒（反応溶媒中、 H_2O が 100 重量%または 100 体積%）を使用することが最も好ましい。

【 0 0 9 4 】

さらに、前述した Y （ハロゲン）ラジカルは、ラジカルの生成に必要な均一解離反応エネルギー（*homolytic dissociation energy*）が低いため、ラジカルがよりよく生成されるものと考えられる。たとえば、 Y （ハロゲン）ラジカルは、たとえば、非特許文献 2 のアセトンおよび過酸化水素システムにおける OH ラジカルと対比して、均一解離反応エネルギー（*homolytic dissociation energy*）の値が低い。これは、 Y （ハロゲン）ラジカルを採用した場合、たとえば、過酸化水素などの物質と比べてより小さなエネルギーで効果的にラジカルを形成させるため、エポキシ樹脂硬化物の解重合をより少ないエネルギーで行うことができることを意味する。これにより、より低い温度でエポキシ樹脂硬化物を解重合することができ、同時に、分解が困難な既存のエポキシ樹脂硬化物も、効果的に解重合することができる。

【 0 0 9 5 】

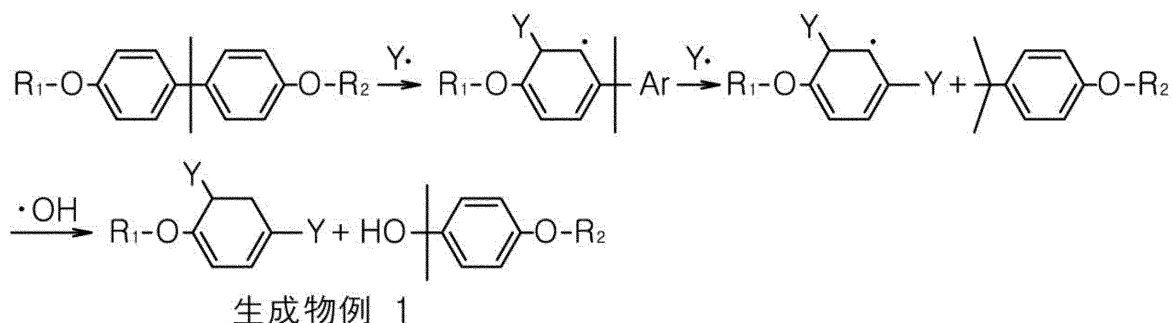
上記のように、 XO_mY_n が解離される反応に伴って生成される Y ラジカルにより、解重合生成物は、 Y ラジカルに置換されることになる。すなわち、 $C-Y$ 結合を有することになる。

【 0 0 9 6 】

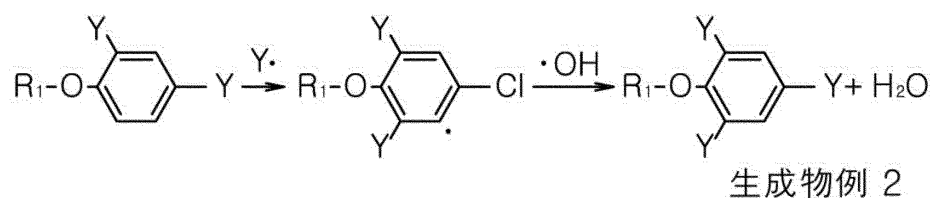
こうした反応のメカニズムは、たとえば、下記反応式のように説明することができる。

【化 2】

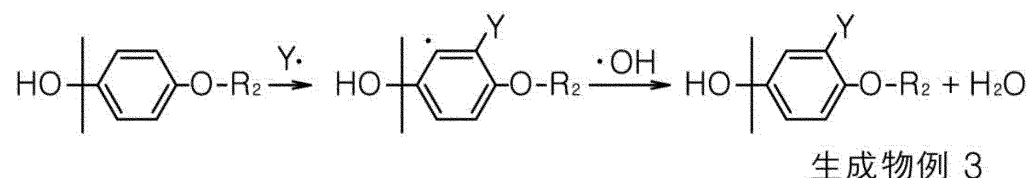
[反応式 2]



10



20

R₁R₂=H または 繰り返し単位

【0097】

30

前記反応式 2 のように、たとえば、解重合生成物は、生成物例 (Product Example) 1、生成物例 (Product Example) 2、または生成物例 (Product Example) 3 などといったものを一つ以上含んでよい。すなわち、解重合生成物は、一部の炭素（たとえばベンゼン環の一部の炭素）が Y と結合する C-Y 結合を有することになる。

【0098】

したがって、本発明の例示的な具現例においては、エポキシ樹脂硬化物の解重合生成物として、当該解重合生成物の炭素に Y が結合された C-Y (Y はハロゲン) 結合を含むエポキシ樹脂硬化物の解重合生成物を提供する。参考までに、後述する実験 1 には、このような C-Y 結合が形成された解重合生成物の例 3 種類を分析した結果を示しているが、その分析結果は、本発明の例示的な具現例による解重合生成物が C-Y 結合を有することになることを示す。

40

【0099】

以上のようなエポキシ樹脂硬化物の解重合組成物を利用してエポキシ樹脂硬化物の解重合を行えば、寿命の尽きたエポキシ樹脂硬化物を、従来とは異なり、たとえば、200 以下、より好ましくは 100 以下のマイルドな条件において、少ないエネルギーで非常に簡単かつ迅速に処理することができる。このような結果は、従来の熱分解方法（約 200 ~ 400 度）と異なり、反応温度を大きく下げるものである。

それだけでなく、反応溶媒との混合物を変えて組み合わせた場合、たとえば過酸化水素水とアセトンとを混合した比較例 1（溶けない）や次亜塩素酸ナトリウムとアセトンととも

50

に混合した比較例 2（溶けない）のように有機溶媒を使用したことから誘電率が低い場合や、硝酸水溶液を使用した比較例 3（反応時間 12 時間）と対比しても、著しく反応効率が低いことが分かる。さらに、従来の有機溶媒ベースの反応系を使用する技術とは異なり、 H_2O ベースの反応系を使用するため、人体に有害な有機溶媒を使用しないことができるため、環境的に有利である。

【0100】

一方、本発明の例示的な具現例においては、上記のように処理することにより、エポキシ樹脂硬化物に含有されたフィラーを容易に分離して再活用することができる。これによって得られたフィラーは、分解過程を経たにもかかわらず、フィラーの特性低下を防止することができるため、再活用に非常に有利である。

10

【0101】

例示的な具現例において、前記 XO_mY_n のうち、 X は、水素であるか、またはリチウム、カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属であるか、またはカルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属である。例示的な具現例において、前記 XO_mY_n のうち、 Y は、 F 、 Cl 、 Br 、 I 等のハロゲン元素である。

【0102】

非制限的な例示において、 m 、 n は前記範囲内の自然数であってよい。しかし、自然数に局限されず、たとえば、錯体を形成する場合などには、小数であってもよい。

【0103】

非制限的な例示において、前記 XO_mY_n において、たとえば、 m が 1 である場合および n が 1 である場合には、たとえば、 $HO F$ 、 $HO Cl$ 、 $HO Br$ 、 $HO I$ 、 $Na O F$ 、 $Na O Cl$ 、 $Na O Br$ 、 $Na O I$ 、 $Li O F$ 、 $Li O Cl$ 、 $Li O Br$ 、 $Li O I$ 、 $K O F$ 、 $K O Cl$ 、 $K O Br$ 、 $K O I$ などであってよい。

20

【0104】

また、 m が 2 であり、 n が 1 である場合には、たとえば、 $HO_2 F$ 、 $HO_2 Cl$ 、 $HO_2 Br$ 、 $HO_2 I$ 、 $Na O_2 F$ 、 $Na O_2 Cl$ 、 $Na O_2 Br$ 、 $Na O_2 I$ 、 $Li O_2 F$ 、 $Li O_2 Cl$ 、 $Li O_2 Br$ 、 $Li O_2 I$ 、 $K O_2 F$ 、 $K O_2 Cl$ 、 $K O_2 Br$ 、 $K O_2 I$ などであってよい。

【0105】

また、 m 、 n がそれぞれ 2 である場合には、たとえば、 $Ca (O F)_2$ 、 $Ca (O Cl)_2$ 、 $Ca (O Br)_2$ 、 $Ca (O I)_2$ などであってよい。

30

【0106】

また、 m が 3 であり、 n が 1 である場合には、たとえば、 $HO_3 F$ 、 $HO_3 Cl$ 、 $HO_3 Br$ 、 $HO_3 I$ 、 $Na O_3 F$ 、 $Na O_3 Cl$ 、 $Na O_3 Br$ 、 $Na O_3 I$ 、 $Li O_3 F$ 、 $Li O_3 Cl$ 、 $Li O_3 Br$ 、 $Li O_3 I$ 、 $K O_3 F$ 、 $K O_3 Cl$ 、 $K O_3 Br$ 、 $K O_3 I$ などであってよい。

【0107】

また、 m が 4 であり、 n が 1 である場合には、たとえば、 $HO_4 F$ 、 $HO_4 Cl$ 、 $HO_4 Br$ 、 $HO_4 I$ 、 $Na O_4 F$ 、 $Na O_4 Cl$ 、 $Na O_4 Br$ 、 $Na O_4 I$ 、 $Li O_4 F$ 、 $Li O_4 Cl$ 、 $Li O_4 Br$ 、 $Li O_4 I$ 、 $K O_4 F$ 、 $K O_4 Cl$ 、 $K O_4 Br$ 、 $K O_4 I$ などであってよい。

40

【0108】

また、 $m = 6$ 、 $n = 2$ である場合には、たとえば、 $Mg O_6 F_2$ 、 $Mg O_6 Cl_2$ 、 $Mg O_6 Br_2$ 、 $Mg O_6 I_2$ 、 $Ca O_6 F_2$ 、 $Ca O_6 Cl_2$ 、 $Ca O_6 Br_2$ 、 $Ca O_6 I_2$ 、 $Sr O_6 F_2$ 、 $Sr O_6 Cl_2$ 、 $Sr O_6 Br_2$ 、 $Sr O_6 I_2$ 、 $Ba O_6 F_2$ 、 $Ba O_6 Cl_2$ 、 $Ba O_6 Br_2$ 、 $Ba O_6 I_2$ などであってよい。

【0109】

また、 $m = 1$ 、 $n = 3$ である場合には、たとえば、 $Na O Cl_3$ などであってよく、 $m = 1$ 、 $n = 4$ である場合には、 $Na O Cl_4$ などであってよい。

【0110】

50

XO_mY_n を形成するためのmの最大値は8であり、たとえば、 MgO_8Cl_2 、 CaO_8Cl_2 、 SrO_8Cl_2 、 BaO_8Cl_2 などであってよい。また、 XO_mY_n を形成するためのnの最大値は、6である場合は、たとえば、 $NaOCl_6$ であってよい。

【0111】

例示的な具現例において、前記 H_2O ベースの溶媒は、前述したところのように、水溶液（反応溶媒は H_2O 単独、液相である場合は水単独）が特に好ましい。

【0112】

例示的な具現例において、 XO_mY_n においてXがアルカリ金属またはアルカリ土類金属であるとき、解重合組成物（または水溶液）のpH条件をpH1以上の弱酸性、中性、塩基性に調節する。このようにpH条件を調整して初めて、 H_2O ベースの反応系においてX（アルカリ金属またはアルカリ土類金属）がより容易に XOH または $X(OH)_2$ などに分解されるものと考えられる。

【0113】

非制限的な例示において、解重合組成物（または水溶液）のpHは、1～14であり、反応性の側面から、より具体的には、pH8～14であることが望ましい。

【0114】

例示的な具現例において、解重合反応温度は、たとえば250未満（たとえば、20以上250未満）、または200以下（たとえば、20～200）、または100以下（たとえば、20～100、または20～70）であってよい。

【0115】

例示的な具現例において、 H_2O ベースの反応溶媒は、液相であってよく、気相であってよく、超臨界状態であってよい。液相である場合を使用することが、工程が単純でかつ反応エネルギーの所要が少ない。本発明の具現例においては、液相である場合を利用したとしても低い温度で急速に解重合することができるが、意図的に気相、超臨界状態を使用してよいことはもちろんである。このように超臨界状態にすると、反応時間をより一層短くすることができるが、反応装置や工程が複雑になるという短所がある。

【0116】

例示的な具現例において、前記 XO_mY_n とともにラジカル提供添加剤を追加でさらに含むことが、エポキシ樹脂硬化物の解重合反応をより促進させることができるという側面から好ましい。先に定義されたところのように、ラジカル提供添加剤とは、 XO_mY_n のラジカル生成反応系にさらに添加されて、 XO_mY_n のラジカル生成反応を促進することができるようにラジカルを提供する化合物を意味する。

【0117】

こうしたラジカル提供添加剤は、反応系に添加される以前に既にそれ自体がラジカルを持ちながらも安定した形態の化合物（これをラジカル含有化合物と称する）、または反応系内に添加されてラジカルを生成する化合物であってよい。反応系内でラジカルを生成する化合物（これをラジカル生成化合物と称する）は、化学的反応または物理的作用を通じてラジカルを生成する化合物であってよい。

【0118】

非制限的な例示において、このようなラジカル提供添加剤の例として、BPO（ベンゾイルパーオキサイド、Benzoyl peroxide）、過炭酸ナトリウム、Fremy塩〔ニトロソニスルホン酸二ナトリウム（disodium nitrosodisulfonate）〕、TEMPO〔（2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-1-イル）オキシ；（2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-yl）oxy〕などを挙げるができる。

【0119】

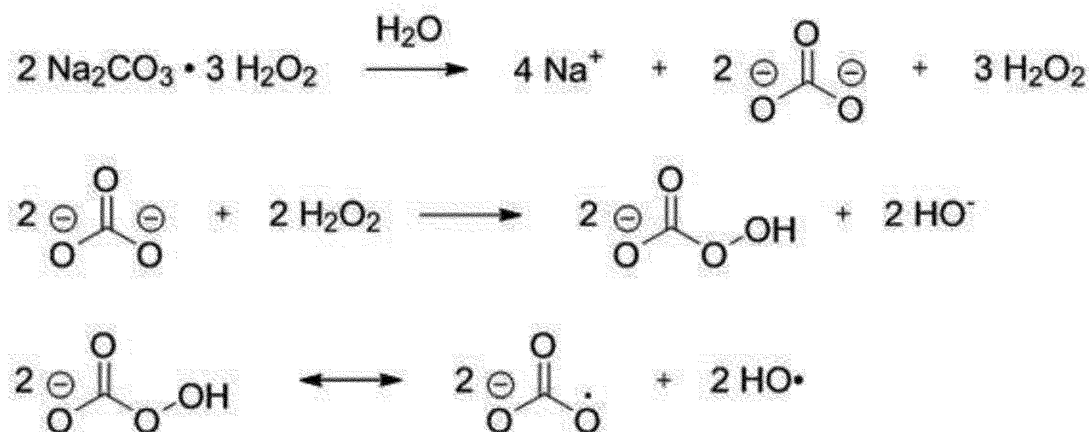
このうち、Fremy塩やTEMPOなどは、それ自体がラジカルを有するラジカル含有化合物であり、BPOや過炭酸ナトリウムなどは、反応系においてラジカルを生成する化合物である。

【0120】

具体的に、たとえば、過炭酸ナトリウムによる反応系内でのラジカル生成のメカニズムは、たとえば、下記反応式のように説明することができる。

【化 3】

[反応式 3]



10

【 0 1 2 1 】

前記 [反応式 3] のように、過炭酸ナトリウムの場合、反応系内において、水によって過酸形態の反応種を生成し、この過酸反応種が、反応系内において炭酸ラジカルと水産ラジカルとして存在することができるようになる。

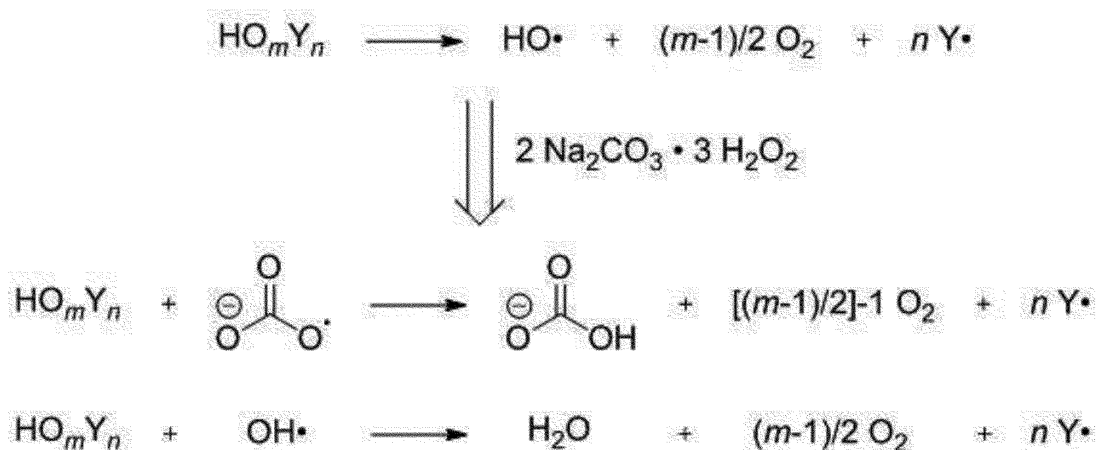
20

【 0 1 2 2 】

このように生成されたラジカルは、 XO_mY_n からのラジカル生成反応を促進する。すなわち、下記反応式 4 のように、単純に HO_mY_n (HO_mY_n と関連しては、前述した反応式 1 を参照) が 3 つのラジカルとなる反応に比べて、反応前に既にラジカルが存在することによって反応後に安定した化合物が生成されることで、反応の平衡がさらに右側に移動することになる。

【化 4】

[反応式 4]



30

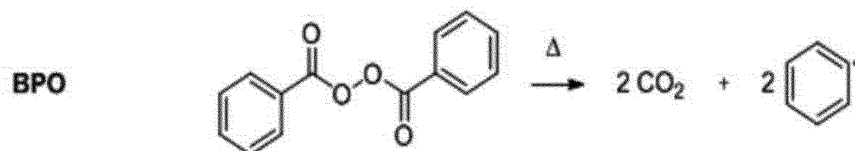
40

【 0 1 2 3 】

一方、BPO (ラジカル生成化合物) の場合、熱によって 2 つのフェニルラジカルが生成され (反応式 5)、Fremy 塩やTEMPO (ラジカル含有化合物) の場合、化合物自体がラジカルの形態で存在する (化学式 1、化学式 2)。過炭酸ナトリウムのように、これら化合物は、 XO_mY_n のラジカル生成反応系にさらに添加されて、 XO_mY_n のラジカル生成反応を促進することができるようにラジカルを提供することになる。

【化 5】

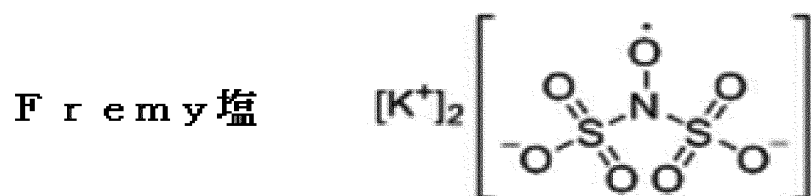
[反応式 5]



【化 6】

10

[化学式 1]



20

【化 7】

[化学式 2]



【 0 1 2 4 】

このように XO_mY_n のラジカル生成反応を促進することにより、エポキシ樹脂硬化物の解重合反応もまた促進される。ラジカルを利用した炭素 - 炭素結合の分解反応の反応速度式は、下記反応式 6 のように、反応系中のラジカル濃度に指数的に比例する。このような反応速度式は、本発明の具現例の反応において適用され得る。したがって、前述したラジカル提供添加剤により、反応系中のラジカル濃度が増加することになり、これにより反応速度が上がってエポキシ樹脂硬化物の解重合反応が促進され得る。

30

【化 8】

[反応式 6]



$$[R_1-R_3] = [R_2-R_3] = k[R_3\cdot]^\alpha t$$

R_1-R_2 : エポキシ樹脂硬化物

$R_3\cdot$: ラジカル ($\cdot OH$, $\cdot H$, $\cdot R$, $\cdot Cl$, ...)

R_1-R_3 , R_2-R_3 : 解重合生成物

k : 速度定数

$\alpha \approx 2$

t : 解重合時間

10

【0125】

例示的な具現例において、前記ラジカル提供添加剤は、組成物全体（反応溶媒 + $X O_m Y_n$ 化合物）100重量%を基準としたとき、0.00001～99重量%、好ましくは0.1～10重量%含まれてよい。

20

【0126】

例示的な具現例において、エポキシ樹脂硬化物を解重合反応に提供する前に、エポキシ樹脂硬化物の反応表面積を増加させるように前処理する過程をさらに遂行してよい。先に説明したように、本発明の例示的な具現例によれば、別途の前処理を遂行しないとしても、低い温度で反応時間を著しく減らすことができるが、反応表面積を増加する前処理を通じて、このように減少した反応時間をさらに減らすことができる。すなわち、前述した前処理を通じてエポキシ樹脂硬化物の反応面積を増加させて、以降の解重合反応がより円滑に起こり得るようにする。

【0127】

例示的な具現例において、前記前処理としては、物理的前処理および化学的前処理のいずれか一つ、またはこれらを並行使用してよい。

30

【0128】

非制限的な例示において、前記物理的前処理は、たとえば、粉碎であってよい。粉碎方法は、乾式粉碎方法および湿式粉碎方法から選択されたいずれか一つまたは二つ以上であってよく、ハンマーミル、カッターミル、フレイククラッシャー、フェザーミル、フィン式粉碎機、衝撃式粉碎機、微粉碎機、ジェットミル、ミクロンミル、ボールミル、遊星ミル、ハイドロミル、アクアライザーからなるグループより選択された一つまたは二つ以上を利用して粉碎してよい。例示的な具現例において、粉碎されたエポキシ樹脂硬化物は、1 μm ～10 cmのサイズを有するものであってよい。

【0129】

非制限的な例示において、前記化学的前処理は、酸性組成物にエポキシ樹脂硬化物を含浸させるもの（すなわち、酸処理）であってよい。

40

【0130】

非制限的な例示において、含浸方法に使用される酸性組成物は、5.0以下のpH、20～250の温度を有してよく、酸性組成物にエポキシ樹脂硬化物を含浸させた後、エポキシ樹脂硬化物を分離するまでの時間は、0.1～24時間であってよい。続いて、分離されたエポキシ樹脂硬化物を、洗浄してよい。

【0131】

非制限的な例示において、前記酸性組成物は、たとえば、空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、水蒸気からなるグループより選択された一つ以上および酸性物質を含む気相組成物

50

であってよい。また、前記酸性組成物は、水、アセトン、酢酸、酢酸エチル、メチルエチルケトン、N - メチル - 2 - ピロリドン (N - methyl - 2 - pyrrolidone)、N, N - ジメチルホルムアミド (N, N - dimethylformamide)、N, N - ジメチルアセトアミド (N, N - dimethylacetamide)、テトラヒドロフラン (tetrahydrofuran)、アセトニトリル (acetonitrile)、t - ブタノール (t - butanol)、n - ブタノール (n - butanol)、n - プロパノール (n - propanol)、i - プロパノール (i - propanol)、エタノール、メタノール、エチレングリコール (ethylene glycol)、ジメチルスルホキシド (dimethyl sulfoxide)、1, 4 - ジオキサン (1, 4 - dioxane) からなるグループより選択された一つ以上および酸性物質を含む液相組成物であってよい。また、前記気相または液相組成物を、単独または併用して使用してよい。しかし、上記酸性組成物のうち有機溶媒を使用する場合は、環境的な側面において好ましくない。

10

【0132】

例示的な具現例において、分解対象となるエポキシ樹脂硬化物は、各種フィラーおよび/またはポリマー樹脂を含んでよい。

【0133】

例示的な具現例において、フィラーは、炭素繊維やその他の黒鉛、グラフェン、酸化グラフェン、還元グラフェン、炭素ナノチューブ、ガラス繊維、無機塩、金属粒子、セラミック材料、単分子有機化合物、単分子珪素化合物、シリコン樹脂などから選択される一つ以上であってよい。

20

【0134】

例示的な具現例において、高分子樹脂は、アクリル樹脂、オレフィン樹脂、フェノール樹脂、天然ゴム、合成ゴム、アラミド樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアセタール、アクリロニトリルブタジエンスチレン、スチレンアクリロニトリルのなかから選ばれたいずれか一つまたは二つ以上であってよい。

【0135】

例示的な具現例において、前記 XO_mY_n 化合物は、組成物全体 (反応溶媒 + XO_mY_n 化合物) 100 重量を基準としたとき、0.001 ~ 99 重量%であってよい。非制限的な例示において、反応溶媒が、たとえば水溶液である場合、 XO_mY_n 化合物が含まれている水溶液全体を基準として、 XO_mY_n 化合物は、0.001 ~ 99 重量%含まれてよい。

30

【0136】

例示的な具現例において、エポキシ樹脂硬化物は、解重合組成物 (反応溶媒 + XO_mY_n 化合物) の質量 100 重量部を基準としたとき、1 ~ 90 重量部であってよい。非制限的な例示において、反応溶媒が水溶液である場合、 XO_mY_n 化合物を含む水溶液 100 重量部に対して、エポキシ樹脂硬化物 (たとえば、CFRP) は、1 ~ 90 重量部であってよい。

【0137】

例示的な具現例において、前記 XO_mY_n 化合物を製造するステップをさらに含んでよい。このように製造された XO_mY_n をエポキシ樹脂硬化物に提供して、化学的解重合を遂行する。

40

【0138】

非制限的な例示において、たとえば、前記 XO_mY_n 化合物がたとえば HOY である場合、ハロゲン (たとえば、Cl など) ガスを水にバブリングして HOY 水溶液を作製し、ここにエポキシ樹脂硬化物を入れる方式で、解重合組成物をエポキシ樹脂硬化物に提供してよい。

【0139】

すなわち、非制限的な例示において、化合物がたとえば $HOCl$ である場合、水に Cl

50

₂ ガスをバブリングして H O C l 水溶液を作製した後、ここに、C F R P などのエポキシ樹脂硬化物を入れて解重合を行ってよい。

【 0 1 4 0 】

または、非制限的な例示において、前記 $X O_m Y_n$ 化合物が $X O Y$ （ここで、 X はアルカリ金属、 Y はハロゲン）であり、 $X Y$ を水において電気分解して $X O Y$ 化合物を含む水溶液を作製し、ここにエポキシ樹脂硬化物を入れる方式で、解重合組成物をエポキシ樹脂硬化物に提供してよい。

【 0 1 4 1 】

すなわち、非制限的な例示において、化合物が $N a O C l$ である場合、 $N a C l$ を水において電気分解して $N a O C l$ を含む水溶液を作製した後、ここに C F R P などのエポキシ樹脂硬化物を入れて解重合を遂行してよい。

10

【 0 1 4 2 】

一方、非制限的な例示において、前記 $X O_m Y_n$ 化合物は、エポキシ樹脂硬化物の解重合反応器（解重合反応系）内で化学的または物理的反応を通じて製造してよい。

【 0 1 4 3 】

たとえば、非制限的な例示において、解重合反応器内で水酸化ナトリウム（ $N a O H$ ）水溶液と塩素（ $C l_2$ ）の混合を通じて次亜塩素酸ナトリウム（ $N a O C l$ ）水溶液を生成し、これを利用してエポキシ樹脂硬化物を解重合してよい。

【 0 1 4 4 】

一方、本発明の例示的な具現例においては、前述したところのように、 $X O_m Y_n$ 化合物および反応溶媒を含む解重合組成物でエポキシ樹脂硬化物を解重合するステップ；および、解重合されたエポキシ樹脂硬化物から、たとえば濾過や抽出などを通じてフィラーを収得するステップ；を含む、エポキシ樹脂硬化物からフィラーを分離する方法と、これにより得られるフィラーを提供する。

20

【 0 1 4 5 】

エポキシ樹脂硬化物から分離、回収されたフィラーは、エポキシ樹脂硬化物の解重合工程を経る前と対比して、特性の低下を防止することができ、これにより、特性に優れた再活用フィラーを得ることができる。

【 0 1 4 6 】

たとえば、後述する実施例から確認できるように、前記フィラーが炭素繊維である場合、エポキシ樹脂硬化物に含まれている原料フィラー炭素繊維と比べた引張強度や伸びなどの特性劣化が、たとえば約 1 3 % 以下と非常に少なくてもよい。これと関連して、熱分解法を利用して C F R P から回収した炭素繊維の場合、原料炭素繊維に比べて約 1 5 % 以上の引張強さの低下を示す（非特許文献 1）。これに対し、本発明の具現例に基づいて解重合する場合、非常に少ない炭素繊維の引張強度特性の低下で炭素繊維を回収することができる。

30

【 0 1 4 7 】

例示的な具現例において、前記方法は、エポキシ樹脂硬化物を解重合した後、残った反応溶媒に新たなエポキシ樹脂硬化物を添加して、分解過程を繰り返してよい。

【 0 1 4 8 】

以上の方法に基づいてエポキシ樹脂硬化物を解重合して得られた生成物は、低粘度の水溶液の状態で、ゲル状の不溶性浮遊物がなく、当該水溶液から、たとえば濾過や抽出を通じてフィラーを分離することができる。

40

【実施例】

【 0 1 4 9 】

以下、本発明の例示的な具現例による具体的な実施例をさらに詳細に説明する。しかし、本発明が下記実施例に限定されるものではなく、添付された特許請求の範囲内において多様な形態の実施例が具現でき、下記実施例は、ただ本発明の開示が完全となるようにするとともに、当業界における通常の知識を有する者に発明の実施を容易にさせるものであることが理解されよう。

50

【 0 1 5 0 】

[実験 1]

以下の実施例においては、反応溶媒として水単独の溶媒を使用した。実施例 3 における気体状態の水溶液、実施例 4 における超臨界状態の水溶液を除き、他の実施形態においては、水溶液（液相）を使用した。水の誘電率は約 80 . 2 である。

一方、比較例 1 および 2 においては、水とアセトンの混合溶媒を使用し、誘電率は約 44 であった。

一方、実施例 5 は、廃 C F R P の量を実施例 1 と比べて 16 倍になるように増加させたものであり、実施例 6 ~ 9 は、廃 C F R P の量を実施例 1 と比べて 10 倍になるように増加させ、次亜塩素酸ナトリウム水溶液の量も増加した。

また、実施例 7 は、廃 C F R P の粉碎後に解重合を実施したもの、実施例 8 は、廃 C F R P の酢酸含浸後に解重合を実施したもの、実施例 9 は、廃 C F R P の粉碎および含浸後に解重合したものである。

【 0 1 5 1 】

[実施例 1 : 次亜塩素酸ナトリウム (N a O C l) 水溶液を利用したエポキシ樹脂硬化物、C F R P の分解およびフィラー（炭素繊維）の分離]

本実施例 1 において使用されたエポキシ樹脂硬化物は、廃 C F R P である。前記廃 C F R P は、ハロゲン元素を含むビスフェノール A のジグリシジルエーテル形態のエポキシ化合物と芳香族アミン基を含む芳香族系硬化剤を利用して生成されたエポキシ樹脂硬化物と、炭素繊維とからなるものである。この C F R P は、芳香族系硬化剤を使用するので、一般的に分解することが相当に難しいものと知られている。

前記廃 C F R P 0 . 1 g を、開放されたガラス容器に入れた 2 m o l / L 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 70 m L に投入した後、70 で攪拌した。加圧リアクター (A u t o c l a v e) は使用しなかった。

6 時間後、エポキシ樹脂が完全に解重合されたことを確認した後（解重合後、熱重量分析 (T G A) の測定を通じて、エポキシ樹脂残留物がないことを確認した）、水溶液中の炭素繊維を濾過させて分離後に乾燥した。

図 1 は、本発明の実施例 1 に使用された解重合前の C F R P (図 1 A) と実施例 1 において回収された炭素繊維 (図 1 B) を示す写真である。

図 2 は、本発明の実施例 1 における、時間の経過 (0 h → 6 h) に伴う C F R P が含まれた次亜塩素酸ナトリウム水溶液の変化を示す写真である。

図 3 は、C F R P が含まれた次亜塩素酸ナトリウム水溶液の p H を測定した結果を示す。

【 0 1 5 2 】

一方、エポキシ樹脂の解重合（分解）が完了した時間を表 1 に、炭素繊維を濾過した後に得られた次亜塩素酸ナトリウム水溶液の粘度を、B r o o k f i e l d 粘度計を利用して測定した結果と p H を測定した結果を表 2 に、分解工程前後の炭素繊維の引張強度および電気伝導度の変化を表 3 に示した。また、電気伝導度の変化の詳細を表 4 に示した。

【 0 1 5 3 】

また、本発明の実施例 1 の解重合生成物に Y ラジカル（実施例 1 においては、C l ラジカル）が置換されて C - Y 結合が形成されていることを確認するために、N M R などの分析を行った。

具体的に、実施例 1 において、炭素繊維を濾過した後に残った水溶液形態の生成物を、ジクロロメタンを利用して抽出した後、乾燥させて得られた固形の混合物を分析した。

N M R 分析の場合、A g i l e n t T e c h n o l o g y 社の 600 M H z N M R S p e c t r o m e t e r 機器を使用し、重水素で置換されたクロロホルムを溶媒として使用して、水素核種を測定した。

G C 分析の場合、S h i m a d z u 社の G C - 2010 P l u s 機器を使用し、ジクロロメタンを溶媒として使用して、混合物のガスクロマトグラフィーを測定した。

G C - M S 分析の場合、S h i m a d z u 社の G C M S - Q P 2010 機器を使用し、

10

20

30

40

50

先に分析したGCの結果を基に、30～350の間の分子量を持つ化合物を検出した。

FT-IR分析の場合、ThermoScientific社のNicolet iS 10機器を使用し、固形の混合物と臭化カリウムを利用してペレットを作製した後、 $500\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ の波数区間を測定した。

【0154】

図6～8は、本発明の実施例1の結果得られた複数の生成物の構造解析(NMR、GC、GCMS、FT-IR分析)の結果である。

具体的には、図6Aは、実施例1の解重合生成物1を示す。図6Bは、実施例1の解重合生成物1に対する解重合後の H_2O 反応系のGC分析の結果を示す。図6Cは、前記GC分析の結果、リテンションタイム(retention time)6.125におけるGC-MSを示す。図6Dは、実施例1の解重合生成物1に対する解重合後の H_2O 反応系のFT-IRの結果を示す。図6Eは、実施例1の解重合生成物1に対する解重合後の H_2O 反応系の ^1H -NMRの結果であって、9-6ppm範囲におけるH分析の結果を示す。図6Fは、実施例1の解重合生成物1に対する解重合後の H_2O 反応系の ^1H -NMRの結果であって、6-3ppm範囲におけるH分析の結果を示す。

【0155】

図7Aは、実施例1の解重合生成物2を示す。図7Bは、実施例1の解重合生成物2に対する解重合後の H_2O 反応系のGC分析の結果を示す。図7Cは、前記GC分析の結果、リテンションタイム(retention time)7.925におけるGC-MSを示す。図7Dは、実施例1の解重合生成物2に対する解重合後の H_2O 反応系のFT-IRの結果を示す。図7Eは、実施例1の解重合生成物2に対する解重合後の H_2O 反応系の ^1H -NMRの結果であって、9-6ppm範囲におけるH分析の結果を示す。

【0156】

図8Aは、実施例1の解重合生成物3を示す。図8Bは、実施例1の解重合生成物3に対する解重合後の H_2O 反応系のGC分析の結果を示す。図8Cは、前記GC分析の結果、リテンションタイム(retention time)8.575におけるGC-MSを示す。図8Dは、実施例1の解重合生成物3に対する解重合後の H_2O 反応系のFT-IRの結果を示す。図8Eは、実施例1の解重合生成物3に対する解重合後の H_2O 反応系の ^1H -NMRの結果であって、9-6ppm範囲におけるH分析の結果を示す。図8Fは、実施例1の解重合生成物3に対する解重合後の H_2O 反応系の ^1H -NMRの結果であって、3-1ppm範囲におけるH分析の結果を示す。

【0157】

図6～8から確認できるように、NMRの結果とGC-MSの結果とIRの結果から、共通してC-Y結合を有する3種類の化合物の存在を確認することができた。したがって、固形の混合物(すなわち、エポキシ樹脂硬化物の解重合生成物)は、C-Y結合を有する化合物が含まれていることがわかった。

【0158】

[実施例2：次亜塩素酸(HOCl)水溶液を利用したフィラー(グラフェン)を含むエポキシ樹脂硬化物の分解およびフィラー(グラフェン)の分離]

本実施例2において使用された硬化物は、クレゾールノボラックのグリシジルエーテル形態のエポキシ化合物と芳香族アミン基を含む硬化剤とを利用して生成されたエポキシ樹脂と、グラフェンとからなる。このCFRPも、ノボラックエポキシ化合物と芳香族系硬化剤を使用するので、一般的に分解することが相当に難しいものと知られている。

前記エポキシ樹脂硬化物0.1gを、開放されたガラス容器に入れた2mol/L次亜塩素酸水溶液70mLに投入した後、70℃で攪拌した。加圧リアクター(Autoclave)は使用しなかった。

5.5時間後、エポキシ樹脂が完全に解重合(分解)されたことを確認した後(解重合後、熱重量分析(TGA)の測定を通じて、エポキシ樹脂残留物がないことを確認した)、水溶液中のグラフェンを濾過させて分離後に乾燥した。

エポキシ樹脂の解重合(分解)が完了した時間を表1に、本発明の実施例2のエポキシ

樹脂硬化物に使用されたグラフェンと、実施例 2 の結果回収したグラフェンの熱伝導度を測定した結果を表 3 に示した。

【 0 1 5 9 】

[実施例 3 : 気体状態の次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) 水溶液を利用したエポキシ樹脂硬化物、CFRP の分解およびフィラー (炭素繊維) の分離]

実施例 1 において使用されたものと同じの CFRP 0.1 g を、2 mol / L 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 70 mL が入った加圧容器上部の金網の上に載せた後、加圧容器の液体投入口と CFRP 投入口を密閉した後に 120 で加熱した。これにより、気体状態の次亜塩素酸ナトリウム水溶液が、当該 CFRP に提供された。

CFRP の解重合 (分解) が完了した時間を表 1 に示した。

10

8 時間後、CFRP が完全に解重合 (分解) されたことを確認した後 (解重合後、熱重量分析 (TGA) の測定を通じて、エポキシ樹脂残留物がないことを確認した)、加圧容器上部から水を投入して、金網上にあるエポキシ樹脂が分解されて生じた生成物を溶解させて加圧容器下部に移動させた後、金網上に残された炭素繊維を分離後に乾燥した。

【 0 1 6 0 】

[実施例 4 : 超臨界状態の次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) 水溶液を利用したエポキシ樹脂硬化物、CFRP の分解およびフィラー (炭素繊維) の分離]

実施例 1 において使用されたものと同じの CFRP 0.1 g を、圧力計が取り付けられた回分式反応器に入れた 2 mol / L 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 70 mL に投入した後、反応器を密閉した後に電気加熱ジャケットを利用して 374 で加熱した。このとき、圧力計に表示された圧力は、221 bar であった。

20

1 時間後、反応器を常温まで冷却させた後、反応器内部の CFRP が分解されたかを確認した。

1 時間単位で反応時間を増やしていき、エポキシ樹脂の解重合 (分解) が完了した時間を表 1 に示した。

2 時間後、エポキシ樹脂が完全に解重合 (分解) されたことを確認した後 (解重合後、熱重量分析 (TGA) の測定を通じて、エポキシ樹脂残留物がないことを確認した)、反応器内の炭素繊維を分離後に乾燥した。

【 0 1 6 1 】

[実施例 5 : 次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) 水溶液を利用したエポキシ樹脂硬化物、CFRP の分解およびフィラー (炭素繊維) の分離 : CFRP 量増加]

30

一方、今回は、本実施例 1 において、他の条件は同一とするが (すなわち、2 mol / L 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 70 mL に投入した後、70 で攪拌し)、廃 CFRP の量を 16 倍となるように増加させ (すなわち、1.6 g)、結果を調べた。12 時間後、エポキシ樹脂の解重合 (分解) を熱重量分析 (TGA) で確認した後、水溶液中の炭素繊維を濾過させて、分離後に乾燥した。解重合 (分解) が完了した時間を表 1 に示した。

【 0 1 6 2 】

[実施例 6 : 次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) 水溶液を利用したエポキシ樹脂硬化物、CFRP の分解およびフィラー (炭素繊維) の分離 : CFRP 量増加]

今回は、実施例 1 において使用された廃 CFRP 1.0 g (実施例 1 と比べて 10 倍増加) を、開放されたガラス容器に入れた 4 mol / L 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 100 mL に投入した後、90 で攪拌した。加圧リアクター (Autoclave) は使用しなかった。

40

8 時間後、CFRP が完全に解重合 (分解) されたことを確認した後 (解重合後、熱重量分析 (TGA) の測定を通じて、エポキシ樹脂残留物がないことを確認した)、水溶液中の炭素繊維を分離後に乾燥した。

解重合 (分解) が完了した時間を表 1 に示した。また、本実施例 6 の結果回収された炭素繊維の引張強度および電気伝導度の測定結果を表 3 に示した。

【 0 1 6 3 】

[実施例 7 : 次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) 水溶液を利用したエポキシ樹脂硬化物

50

、CFRPの分解およびフィラー（炭素繊維）の分離：CFRP粉碎後に解重合実行]

廃CFRP 1.0 kgを、中国Wellbom社のBarley Grinder Crusher手動粉碎機を利用して、平均直径2.0 mmの断片に粉碎した。

他の条件は、実施例6と同一にした。すなわち、粉碎されたエポキシ樹脂硬化物の断片1.0 gを、開放されたガラス容器に入れた4 mol/L次亜塩素酸ナトリウム水溶液100 mLに投入した後、90 で攪拌した。加圧リアクター（Autoclave）は使用しなかった。

4時間後、CFRPが完全に解重合（分解）されたことを確認した後（解重合後、熱重量分析（TGA）の測定を通じて、エポキシ樹脂残留物がないことを確認した）、水溶液中の炭素繊維を分離後に乾燥した。解重合（分解）が完了した時間を表1に示した。

10

【0164】

[実施例8：次亜塩素酸ナトリウム（NaOCl）水溶液を利用したエポキシ樹脂硬化物、CFRPの分解およびフィラー（炭素繊維）の分離：CFRP含浸後に解重合遂行]

廃CFRP 1.0 gを99%酢酸100 mLに入れ、120 で30分間加熱した。エポキシ樹脂硬化物を分離した後、アセトン20 mLで洗浄した。

他の条件は、実施例6と同一にした。すなわち、洗浄されたエポキシ樹脂硬化物を、開放されたガラス容器に入れた4 mol/L次亜塩素酸ナトリウム水溶液100 mLに投入した後、90 で攪拌した。加圧リアクター（Autoclave）は使用しなかった。

5時間後、エポキシ樹脂硬化物が完全に解重合（分解）されたことを確認した後（解重合後、熱重量分析（TGA）の測定を通じて、エポキシ樹脂残留物がないことを確認した）、水溶液中の炭素繊維を分離後に乾燥した。

20

エポキシ樹脂硬化物の解重合（分解）が完了した時間を表1に示した。また、本発明の実施例8で使用される炭素繊維の引張強度および電気伝導度の測定結果を表3に示した。

【0165】

[実施例9：次亜塩素酸ナトリウム（NaOCl）水溶液を利用したエポキシ樹脂硬化物、CFRPの分解およびフィラー（炭素繊維）の分離：CFRP粉碎および含浸後に解重合遂行]

前記実施例6において、他の条件は同一にするが、廃CFRP 1.0 kgを、イギリスGlen Creston社のMicro Hammer Cutter Mill自動粉碎機を利用して、平均直径2.0 mmの断片に粉碎した。

30

次に、粉碎された廃CFRP断片1.0 gを99%酢酸100 mLに入れ、120 で30分間加熱した後、Advantec社のセルロース濾紙を利用して濾過させて廃CFRPを分離した後、アセトン20 mLで洗浄した。

洗浄された廃CFRP断片1.0 gを、開放されたガラス容器に入れた4 mol/L次亜塩素酸ナトリウム水溶液100 mLに投入した後、90 で攪拌した。加圧リアクター（Autoclave）は使用しなかった。

3時間後、CFRPが完全に解重合（分解）されたことを確認した後（解重合後、熱重量分析（TGA）の測定を通じて、エポキシ樹脂残留物がないことを確認した）、水溶液中の炭素繊維を分離後に乾燥した。解重合（分解）が完了した時間を表1に示した。

【0166】

40

[実施例10：ヨウ素酸（HIO₃）水溶液を利用したフィラー（酸化グラフェン）を含むエポキシ樹脂硬化物の分解およびフィラー（酸化グラフェン）の分離]

本実施例10において使用された硬化物は、グリシジルアミン形態のエポキシ化合物と酸無水物基を含む硬化剤とを利用して生成されたエポキシ樹脂硬化物と、酸化グラフェンとからなる。

エポキシ樹脂を含む硬化物0.1 gを、開放されたガラス容器に入れた2 mol/Lヨウ素酸水溶液70 mLに投入した後、70 で攪拌した。加圧リアクター（Autoclave）は使用しなかった。

5時間後、エポキシ樹脂硬化物が完全に解重合（分解）されたことを確認した後（解重合後、熱重量分析（TGA）の測定を通じて、エポキシ樹脂残留物がないことを確認した

50

)、水溶液中の酸化グラフェンを濾過させて、分離後に乾燥した。表 1 に解重合(分解)の完了時間を表示した。

一方、図 9 は、本発明の実施例 10 における解重合工程前後の酸化グラフェンの X 線光電子分光分析結果である。図 9 A が、本発明の実施例 10 における、解重合工程前の原料酸化グラフェン(GO)の場合であり、図 9 B が、本発明の実施例 10 における、解重合後回収された酸化グラフェン(recycled GO)の場合である。また、X 線光電子分光分析の結果から導き出された各結合および炭素、酸素元素の含有量を表 5 に示した。その結果から、分解工程前後の酸化グラフェンの特性変化がほとんどないことを確認することができる。

【0167】

[実施例 11: 過塩素酸(HClO_4)水溶液を利用したフィラー(炭素ナノチューブ)を含むエポキシ樹脂硬化物の分解およびフィラー(炭素ナノチューブ)の分離]

本実施例 11 において使用された硬化物は、実施例 2 において使用されたものと同様に、クレゾールノボラックのグリシジルエーテル形態のエポキシ化合物と芳香族アミン基を含む硬化剤とを利用して生成されたエポキシ樹脂硬化物と、炭素ナノチューブとからなる。

エポキシ樹脂を含む硬化物 0.1 g を、開放されたガラス容器に入れた 2 mol/L 過塩素酸水溶液 70 mL に投入した後、70 で攪拌した。加圧リアクター(Autoclave)は使用しなかった。

3.5 時間後、エポキシ樹脂硬化物が完全に解重合(分解)されたことを確認した後(解重合後、熱重量分析(TGA)の測定を通じて、エポキシ樹脂残留物がないことを確認した)、水溶液中の炭素ナノチューブを濾過させて分離後に乾燥した。

エポキシ樹脂の解重合(分解)が完了した時間を表 1 に示し、本発明の実施例 11 のエポキシ樹脂硬化物に使用された炭素ナノチューブと、実施例 11 の結果回収した炭素ナノチューブの熱伝導度を測定した結果を表 3 に示した。

【0168】

[実施例 12: 臭素酸(HBrO_3)水溶液を利用したフィラー(ガラス繊維)を含むエポキシ樹脂硬化物の分解およびフィラー(ガラス繊維)の分離]

本実施例 12 において使用された硬化物は、実施例 2 において使用されたものと同様に、クレゾールノボラックのグリシジルエーテル形態のエポキシ化合物と芳香族アミン基を含む硬化剤とを利用して生成されたエポキシ樹脂硬化物と、ガラス繊維とからなる。

エポキシ樹脂を含む硬化物 0.1 g を、開放されたガラス容器に入れた 2 mol/L 臭素酸水溶液 70 mL に投入した後、70 で攪拌した。加圧リアクター(Autoclave)は使用しなかった。

4.5 時間後、エポキシ樹脂硬化物が完全に解重合(分解)されたことを確認した後(解重合後、熱重量分析(TGA)の測定を通じて、エポキシ樹脂残留物がないことを確認した)、水溶液中のガラス繊維を濾過させて分離後に乾燥した。表 1 に解重合(分解)の完了時間を表示した。

図 10 は、本発明の実施例 12 のエポキシ樹脂硬化物に使用されたガラス繊維と、実施例 12 の結果回収されたガラス繊維の引張強度の測定から得られた結果を比較するグラフである。また、引張強度の測定結果から得られた分解工程前後のガラス繊維の引張強度の変化を表 3 に示した。当該結果から、特性の変化が小さいことを確認することができる。

【0169】

[実施例 13: 亜塩素酸(HClO_2)水溶液を利用したフィラー(アルミナ)を含むエポキシ樹脂硬化物の分解およびフィラー(アルミナ)の分離]

本実施例 13 において使用された硬化物は、実施例 2 において使用されたものと同様に、クレゾールノボラックのグリシジルエーテル形態のエポキシ化合物と芳香族アミン基を含む硬化剤とを利用して生成されたエポキシ樹脂硬化物と、アルミナとからなる。

エポキシ樹脂を含む硬化物 0.1 g を、開放されたガラス容器に入れた 2 mol/L 次亜塩素酸水溶液 70 mL に投入した後、70 で攪拌した。加圧リアクター(Autoclave)は使用しなかった。

10

20

30

40

50

ave) は使用しなかった。

5 時間後、エポキシ樹脂硬化物が完全に解重合（分解）されたことを確認した後（解重合後、熱重量分析（TGA）の測定を通じて、エポキシ樹脂残留物がないことを確認した）、水溶液中のアルミナを濾過させて分離後に乾燥した。

エポキシ樹脂の解重合（分解）が完了した時間を表 1 に示し、本発明の実施例 13 のエポキシ樹脂硬化物に使用されたアルミナと、実施例 13 の結果回収したアルミナの熱伝導度を測定した結果を表 3 に示した。

【0170】

【実施例 14：塩素酸（ HClO_3 ）水溶液を利用したフィラー（シリコンカーバイド）を含むエポキシ樹脂硬化物の分解およびフィラー（シリコンカーバイド）の分離】

10

本実施例 14 において使用された硬化物は、実施例 2 において使用されたものと同様に、クレゾールノボラックのグリシジルエーテル形態のエポキシ化合物と芳香族アミン基を含む硬化剤とを利用して生成されたエポキシ樹脂硬化物と、シリコンカーバイドとからなる。

エポキシ樹脂を含む硬化物 0.1 g を、開放されたガラス容器に入れた 2 mol/L 塩素酸水溶液 70 mL に投入した後、70 で攪拌した。加圧リアクター（Autoclave）は使用しなかった。一方、塩素酸水溶液をエポキシ樹脂硬化物に提供するためには、水に塩素ガスをバブリングし、ここにエポキシ樹脂硬化物を浸す方式を遂行してもよい。

4 時間後、エポキシ樹脂硬化物が完全に解重合（分解）されたことを確認した後（解重合後、熱重量分析（TGA）の測定を通じて、エポキシ樹脂残留物がないことを確認した）、水溶液中のシリコンカーバイドを濾過させて分離後に乾燥した。

20

エポキシ樹脂の解重合（分解）が完了した時間を表 1 に示し、本発明の実施例 14 のエポキシ樹脂硬化物に使用されたシリコンカーバイドと、実施例 14 の結果回収したシリコンカーバイドの熱伝導度を測定した結果を表 3 に示した。

【0171】

【実施例 15：塩素酸ナトリウム（ NaClO_3 ）水溶液を利用したフィラー（単分子有機化合物）を含むエポキシ樹脂硬化物の分解およびフィラー（有機化合物）の分離】

本実施例 15 において使用された硬化物は、実施例 2 において使用されたものと同様に、クレゾールノボラックのグリシジルエーテル形態のエポキシ化合物と芳香族アミン基を含む硬化剤とを利用して生成されたエポキシ樹脂硬化物と、単分子有機化合物である BASF 社の EFKA 5207 とからなる。

30

エポキシ樹脂を含む硬化物 0.1 g を、開放されたガラス容器に入れた 2 mol/L 塩素酸ナトリウム水溶液 70 mL に投入した後、70 で攪拌した。加圧リアクター（Autoclave）は使用しなかった。

4.5 時間後、エポキシ樹脂硬化物が完全に解重合（分解）されたことを確認した後（解重合後、熱重量分析（TGA）の測定を通じて、エポキシ樹脂残留物がないことを確認した）、水溶液中の EFKA 5207 を、Agilent 社の 1200 series 高性能液体クロマトグラフィーを利用して分離後に乾燥した。エポキシ樹脂の解重合（分解）が完了した時間を表 1 に示した。

40

【0172】

【実施例 16：水酸化ナトリウム（ NaOH ）水溶液と塩素（ Cl_2 ）の混合を通じた次亜塩素酸ナトリウム（ NaOCl ）水溶液の生成と、これを利用したエポキシ樹脂硬化物、CFRP の分解およびフィラー（炭素繊維）の分離】

実施例 1 において使用されたものと同じ廃 CFRP 0.1 g を、加圧容器に入れた 2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 70 mL に投入した後、別途の投入口を介して加圧容器の圧力全体が 3 気圧以下に下がらないように塩素気体を投入しつつ、70 で攪拌した。

8 時間後、エポキシ樹脂が完全に解重合（分解）されたことを確認した後（解重合後、熱重量分析（TGA）の測定を通じて、エポキシ樹脂残留物がないことを確認した）、水溶液中の炭素繊維を濾過させて分離後に乾燥した。エポキシ樹脂の解重合（分解）が完了

50

した時間を表 1 に示した。

【 0 1 7 3 】

[比較例 1 : 過酸化水素水とアセトンの混合液 (H_2O_2 + 水 + アセトン) を利用したエポキシ樹脂硬化物、CFRP の分解および炭素繊維の分離]

実施例 1 において使用されたものと同じの CFRP 0.1 g を、開放されたガラス容器に入れた 2 mol / L 過酸化水素水と 33 % (全溶媒中体積比) アセトンの混合液 11 mL (すなわち、全溶媒中、アセトンが 33 体積 %、水が 67 体積 %) に投入した後、70 で攪拌した。

エポキシ樹脂の分解可否を表 1 に示した。比較例 1 においては、エポキシ樹脂が溶けず、炭素繊維を分離することができなかった。

10

ここでは、エポキシの分解のために OH ラジカルを使用し、また、溶液の誘電率が 44 程度であった。誘電率が低いラジカルの発生が難しく、OH ラジカルの形成が少量であったため、本比較例においては溶けないという結果が出されたものと考えられる。実施例と同一の CFRP を使用したにもかかわらず (エポキシ樹脂硬化物の硬化剤が芳香族ジアミン系で相当に分解が難しい)、実施例とは異なり、全く溶けないという結果が出たことが注目される。

【 0 1 7 4 】

[比較例 2 : 次亜塩素酸ナトリウム ($NaOCl$) 水溶液とアセトンの混合溶液を利用したエポキシ樹脂硬化物、CFRP の分解および炭素繊維の分離]

実施例 1 において使用されたものと同じの CFRP 0.1 g を、開放されたガラス容器に入れた 2 mol / L 次亜塩素酸ナトリウム水溶液と 33 % (全溶媒中体積比) アセトンの混合液 (すなわち、全溶媒中、アセトンが 33 体積 %、水が 67 体積 %) に投入した後、70 で攪拌した。

20

エポキシ樹脂の分解可否を表 1 に示した。比較例 2 においても、エポキシ樹脂が溶けず、炭素繊維を分離することができなかった。本比較例においても、使用した溶液の誘電率は 44 程度であった。誘電率が低く、効果的にラジカルを発生させることができないため、本比較例においては溶けないという結果が出されたものと考えられる。実施例と同一の CFRP を使用したにもかかわらず (エポキシ樹脂硬化物の硬化剤が芳香族ジアミン系で相当に分解が難しい)、実施例とは異なり、全く溶けないという結果が出たことが注目される。

30

【 0 1 7 5 】

[比較例 3 : 硝酸水溶液を利用したエポキシ樹脂硬化物、CFRP の分解および炭素繊維の分離]

実施例 1 において使用されたものと同じの CFRP 0.1 g を、開放されたガラス容器に入れた 2 mol / L 硝酸水溶液に投入した後、70 で攪拌した。

図 4 は、時間の経過 (0 h → 12 h) に伴う CFRP が含まれた硝酸水溶液の変化を示す写真であり、図 3 には、CFRP が含まれた硝酸水溶液の pH を測定した結果を示した。また、エポキシ樹脂の解重合 (分解) が完了した時間を表 1 に、炭素繊維を濾過した後に得られた硝酸水溶液の粘度を、Brookfield 粘度計を利用して測定した結果と pH を測定した結果を表 2 に示した。

40

12 時間後、エポキシ樹脂硬化物が完全に解重合 (分解) されたことを確認した後 (解重合後、熱重量分析 (TGA) の測定を通じて、エポキシ樹脂残留物がないことを確認した)、水溶液中の炭素繊維を濾過させて分離後に乾燥した。

【 0 1 7 6 】

[実施例および比較例のエポキシ分解実験結果ならびに回収されたフィラーの特性分析]

実施例および比較例における、エポキシ樹脂の解重合 (分解) に必要な時間を表 1 に示した。また、実施例 1 および比較例 3 において、炭素繊維を濾過した後に得られた次亜塩素酸ナトリウム水溶液および硝酸水溶液の pH と粘度を測定した結果を表 2 に示した。

表 3 は、実施例におけるフィラーの解重合前後の熱伝導度、引張強度、電気伝導度の特性を示したものである。表 4 は、実施例 1 の電気伝導度の結果について、より詳細に示し

50

たものである。表 5 は、実施例 10 における X 線光電子分光分析の結果から導き出された、各結合および炭素、酸素元素の含有量を示したものである。

【 0 1 7 7 】

【表 1】

区分	XO _m Y _n 化合物	反応溶媒／誘電率	解重合完了時間[h]
実施例1	NaOCl	水溶液(水単独) 誘電率80.2	6
実施例2	HOCl	水溶液(水単独) 誘電率80.2	5.5
実施例3	NaOCl	気体状態の水(水単独) 誘電率80.2	8
実施例4	NaOCl	超臨界状態の水(水単独) 誘電率80.2	2
実施例5 (CFRP量16倍増加)	NaOCl	水溶液(水単独) 誘電率80.2	12
実施例6 (CFRP量10倍増加／組成物量増加)	NaOCl	水溶液(水単独) 誘電率80.2	8
実施例7 (CFRP量10倍増加／組成物量増加) (粉碎後解重合)	NaOCl	水溶液(水単独) 誘電率80.2	4
実施例8 (CFRP量10倍増加／組成物量増加) (含浸後解重合)	NaOCl	水溶液(水単独) 誘電率80.2	5
実施例9 (CFRP量10倍増加／組成物量増加) (粉碎および含浸後解重合)	NaOCl	水溶液(水単独) 誘電率80.2	3
実施例10	HIO ₃	水溶液(水単独) 誘電率80.2	5
実施例11	HClO ₄	水溶液(水単独) 誘電率80.2	3.5
実施例12	HBrO ₃	水溶液(水単独) 誘電率80.2	4.5
実施例13	HClO ₂	水溶液(水単独) 誘電率80.2	5
実施例14	HClO ₃	水溶液(水単独) 誘電率80.2	4
実施例15	NaClO ₃	水溶液(水単独) 誘電率80.2	4.5

10

20

30

40

実施例16	NaOH+Cl ₂ (NaOCl生成)	水溶液(水単独) 誘電率80.2	8
比較例1	— (過酸化水素使用)	水+アセトン 誘電率約44	溶けない
比較例2	NaOCl	水+アセトン 誘電率約44	溶けない
比較例3	— (硝酸使用)	水溶液(水単独) 誘電率80.2	12

10

【 0 1 7 8 】

【表 2】

区分	次亜塩素酸ナトリウム水溶液(実施例1)	硝酸水溶液(比較例3)
pH	9	<1
粘度[cP]	10	30000

【 0 1 7 9 】

【表 3】

区分 (フィラー)	解重合前／後の 熱伝導度[W/mK、25℃]	解重合前／後の 引張強さ[GPa]	解重合前／後の 電気伝導度[S/cm]
実施例1 (炭素繊維)	—	4.0(前) 3.7(後)	504.5(前) 657.5(後)
実施例2 (グラフェン)	4540(前) 4041(後)	—	—
実施例6 (炭素繊維)	—	4.0(前) 3.7(後)	504.5(前) 627.5(後)
実施例8 (炭素繊維)	—	4.0(前) 3.8(後)	504.5(前) 628.7(後)
実施例11 (炭素ナノチューブ)	3111(前) 2769(後)	—	—
実施例12 (ガラス繊維)	—	3.2(前) 2.9(後)	—
実施例13 (アルミナ)	31.2(前) 28.4(後)	—	—
実施例14 (シリコンカーバイド)	167(前) 157(後)	—	—

20

30

【 0 1 8 0 】

40

【表 4】

区分	使用する前の炭素繊維 (実施例1)	回収された炭素繊維 (実施例1)
電圧[V]	4. 15	4. 19
電流[mA]	1. 0	1. 0
抵抗[kΩ]	4. 15	4. 19
長さ[cm]	1. 0	1. 0
厚さ[m]	7. 8	6. 8
表面積[m ²]	47. 8	36. 3
導電率[S/cm]	504. 5	657. 5

10

【 0 1 8 1 】

【表 5】

区分	使用する前の酸化グラフェン (実施例10)	回収された酸化グラフェン (実施例10)
C-C含量	39. 7%	40. 5%
C-OH含量	3. 6%	3. 7%
C-O-C含量	41. 3%	40. 2%
C=O含量	12. 5%	13. 7%
C(=O)-O含量	2. 9%	1. 9%
炭素元素含量	66. 5%	65. 7%
酸素元素含量	33. 5%	34. 3%

20

【 0 1 8 2 】

前記表 1 の実施例および比較例から分かるように、実施例の場合、反応温度が低いながらも反応時間が相対的に非常に早かった。一方、特に比較例 1 および 2 において、アセトン

30

を反応溶媒中 3 3 体積 % 程度含ませた場合（誘電率が約 4 4 ）、エポキシ樹脂硬化物の分解が進まないことを確認することができた。

【 0 1 8 3 】

一方、比較例 3 の場合、硝酸水溶液を使用したか、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を使用した実施例 1 と比べて反応時間が 2 倍と非常に遅かった。また、前記表 2 から確認できるように、実施例 1 で使用した組成物は、硝酸水溶液よりも高い pH 値を示し、エポキシ樹脂硬化物を分解させた後に生成された混合液もまた、硝酸を利用したときよりも低い粘度を示したことから、ゲル相を示さないことを確認した。このように、粘度が相対的に非常に低いため、工程遂行がはるかに容易となり得る。

【 0 1 8 4 】

40

前記図 5 は、本発明の実施例 1 の CFRP に使用された炭素繊維（原料炭素繊維）と、実施例 1 の結果回収された炭素繊維の引張強度の測定により得られた結果を比較するグラフである。

【 0 1 8 5 】

実施例 1 から回収された炭素繊維の引張強度の測定結果から、本発明の具現例の方法を利用して CFRP を分解することにより、引張強度の低下が少ない（約 1 3 % 以内）炭素繊維を CFRP から回収することができることを確認した。これは、熱分解法を利用して CFRP から回収した炭素繊維が原料比 1 5 % 以上の引張強さの低下を示すこと（非特許文献 1 ）と比較したとき、本発明の具現例による解重合方法が、高い特性の炭素繊維を回収することができることを示す。

50

【 0 1 8 6 】

また、前記表 3 に示されているように、解重合前後のフィラーの特性の結果から、本発明の具現例の方法を利用してエポキシ樹脂硬化物を分解することにより、特性の変化が少ないフィラーをエポキシ樹脂硬化物から回収することができることを確認した。

【 0 1 8 7 】

一方、前記表 1 の実施例 7 ～ 9 および実施例 6 は、それぞれ同一のエポキシ樹脂硬化物と解重合組成物を使用するが、実施例 7 ～ 9 は、前処理工程を含めて進められ、実施例 6 は、前処理工程を含めずに進められた。実施例 6 の場合にも、解重合が急速に行われたが、前処理工程を含むことにより、エポキシ樹脂硬化物がより早い時間に解重合され、粉碎および含浸工程をいずれも含む実施例 9 において最も早い時間にエポキシ樹脂硬化物の解重合が完了した。

10

【 0 1 8 8 】

このように解重合完了時間が短縮された理由は、前処理によるエポキシ樹脂硬化物の解重合反応面積の増加に伴い、解重合がさらに活性化されたためと見られる。このような解重合の活性化は、粉碎などの物理的方法を利用した反応面積の増加だけでなく、含浸方法のような化学的な方法を通じた反応面積の増加によっても、すべて発生することになる。

【 0 1 8 9 】

また、前記表 3 から確認できるように、含浸工程を含む実施例 8 の結果回収した炭素繊維の引張強度および電気伝導度が、含浸工程を含んでいない実施例 6 の結果回収した炭素繊維の引張強度および電気伝導度よりも優れることを確認した。これは、前処理工程を通じてエポキシ樹脂硬化物の解重合に所要される時間が減少したことにより、解重合工程中において発生し得る炭素繊維の特性低下がさらに減少したことを示す。

20

【 0 1 9 0 】

一方、本発明の実施例 1 の C F R P に使用された炭素繊維と、実施例 1 の結果回収された炭素繊維の電気伝導度の測定により得られた結果を、前記表 4 においてより詳細に示した。前記表 4 から分かるように、本発明の具現例の方法を利用して C F R P を分解することにより、電気伝導度が 3 0 % 向上した炭素繊維を C F R P から回収することができることを確認した。このような引張強度の測定と電気伝導度の測定結果から、本発明の具現例の方法を利用して C F R P を分解することにより、物性に優れた炭素繊維を C F R P から回収することができることを確認した。

30

【 0 1 9 1 】

〔 実験 2 〕

反応溶媒として水と N M P の混合溶媒を使用

本実験 2 においては、反応溶媒として水と N M P の混合溶媒を使用して、混合比率を変えながら誘電率を変化させ、それに伴うエポキシ解重合の程度を測定した。化合物は、たとえば、次亜塩素酸ナトリウムを使用した。表 6 に、実験条件および結果を示した。

【 0 1 9 2 】

【表 6】

CFRP 重量	酢酸 前処理条件	NaOCl 解重合 反応条件	水 :NMP	混合溶媒 誘電率	解重合反応前 エポキシ含有量 (%)	解重合反応後 エポキシ含有量 * (%)	分解率** (%)
0.1g	120℃、 30分	3M、 70mL、 90℃	0:100	43	19.4	19.4 (24時間後)	0 (24時間後)
			30:70	51.7	19.4	17.4 (24時間後)	10.3 (24時間後)
			50:50	59.4	19.4	17.3 (24時間後)	10.8 (24時間後)
			60:40	63.8	19.4	17.1 (24時間後)	11.8 (24時間後)
			70:30	68.3	19.4	11.9 (24時間後)	38.6 (24時間後)
			80:20	73.9	19.4	9 (24時間後)	53.6 (24時間後)
			90:10	78.1	19.4	4.7 (24時間後)	75.8 (24時間後)
			100:0	80.2	19.4	0.0 (5時間後)	100 (5時間後)

* CFRPの解重合反応前のエポキシ樹脂(硬化されたエポキシ樹脂)の含有量は、19.4%であった。24時間または5時間(水100%の場合、5時間後には既にエポキシ樹脂の残留量が0%と顕著な差を示した)の解重合反応後、前記エポキシ樹脂の含有量を測定した。

** 分解率(解重合率)は、次のように計算した。

分解率(%) = [(CFRPの解重合反応前のエポキシ樹脂の含有量(%) - CFRPの解重合反応後のエポキシ樹脂の含有量(すなわち、残留量)(%)) / CFRPの解重合反応前のエポキシ樹脂の含有量(%)] × 100

【0193】

反応溶媒として水とDMFの混合溶媒を使用

反応溶媒として水とDMFの混合溶媒を使用して、混合比率を変えながら誘電率を変化させ、それに伴うエポキシ解重合の程度を測定した。化合物は、次亜塩素酸ナトリウムを使用した。表7に、実験条件および結果を示した。

【0194】

【表 7】

CFRP 重量	酢酸 前処理条件	NaOCl 解重合 反応条件	水 :DMF	混合溶媒 誘電率	解重合反応前 エポキシ含有量 (%)	解重合反応後 エポキシ含有量 * (%)	分解率** (%)
0.1g	120℃、 30分	3M、 70mL、 90℃	0:100	46.7	19.4	18.8 (24時間後)	3 (24時間後)
			40:60	65.2	19.4	17.3 (24時間後)	11 (24時間後)
			60:40	70.2	19.4	11.6 (24時間後)	40 (24時間後)
			67:33	72.2	19.4	8.7 (24時間後)	55 (24時間後)
			87:13	77.2	19.4	7.0 (24時間後)	64 (24時間後)

* CFRPの解重合反応前のエポキシ樹脂(硬化されたエポキシ樹脂)の含有量は、19.4%であった。24時間の解重合反応後、前記エポキシ樹脂の含有量を測定した。

** 分解率(解重合率)は、上と同様、次のように計算された。

分解率(%) = [(CFRPの解重合反応前のエポキシ樹脂の含有量(%) - CFRPの解重合反応後のエポキシ樹脂の含有量(すなわち、残留量)(%)) / CFRPの解重合反応前のエポキシ樹脂の含有量(%)] × 100

【0195】

反応溶媒として水とアセトンの混合溶媒を使用

反応溶媒として水とアセトンの混合溶媒を使用して、混合比率を変えながら誘電率を変化させ、それに伴うエポキシ解重合の程度を測定した。化合物は、次亜塩素酸ナトリウムを使用した。表 8 に、実験条件および結果を示した。

【0196】

【表 8】

CFRP 重量	酢酸 前処理条件	NaOCl 解重合 反応条件	水 :アセトン	混合溶媒 誘電率	解重合反応前 エポキシ含有量 (%)	解重合反応後 エポキシ含有量 * (%)	分解率** (%)
0.1g	120℃、 30分	3M、 70mL、 90℃	0:100	40.3	19.4	19.4 (24時間後)	0 (24時間後)
			35:65	42.9	19.4	17.5 (24時間後)	10 (24時間後)
			65:35	62.5	19.4	16.7 (24時間後)	14 (24時間後)
			75:25	68.6	19.4	13.4 (24時間後)	34 (24時間後)
			88:12	74.8	19.4	9 (24時間後)	45 (24時間後)

* CFRPの解重合反応前のエポキシ樹脂(硬化されたエポキシ樹脂)の含有量は、19.4%であった。24時間解重合反応後、前記エポキシ樹脂の含有量を測定した。

** 分解率(解重合効率)は、上と同様、次のように計算された。

分解率(%)=[(CFRPの解重合反応前のエポキシ樹脂の含有量(%)－CFRPの解重合反応後のエポキシ樹脂の含有量(すなわち、残留量)(%))／CFRPの解重合反応前のエポキシ樹脂の含有量(%)]×100

【0197】

図11は、本発明の例示的な具現例において、各混合溶媒の場合における誘電率(dielectric constant)に伴うエポキシ樹脂硬化物の解重合率(depolymerization ratio)を示すグラフである。

これらから分かるように、誘電率が約65以上であるときに解重合効率の傾きが急激に増加することが分かる。特に、WATER/NMPのデータから見られるように、水単独の場合には、24時間でなく5時間以内に分解率100%を達成することから、有機溶媒との混合の場合と対比して、水単独での使用時に、分解率が飛躍的に増加することを示した。

【0198】

[実験3]

一方、本実験3においては、ラジカル提供添加剤をさらに使用した場合に、エポキシ樹脂硬化物の解重合反応が促進されるかどうかについて実験した。

本実験3の実施例1および比較例は、以下のとおりである。

【0199】

[実施例1：次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)水溶液と過炭酸ナトリウムを利用した、エポキシ樹脂硬化物、CFRPの分解および炭素繊維の分離]

本実験3の実施例1において使用されたエポキシ樹脂硬化物は、廃CFRPである。前記廃CFRPは、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル形態のエポキシ化合物と脂肪族アミングループを含む硬化剤を使用して生成されたエポキシ樹脂硬化物と、炭素繊維とからなるものである。

前記廃CFRP10.7gと過炭酸ナトリウム(2Na₂CO₃・3H₂O₂)1gを、加圧リアクター内に入れた0.4mol/L次亜塩素酸ナトリウム水溶液2.5Lに入れ、150で攪拌した。3時間後、水溶液中の炭素繊維を分離した後に乾燥した。

回収された炭素繊維の熱重量分析の結果を図 12 に示した。また、熱重量分析の結果から表される 300 ~ 400 における重量変化量から、下記式を利用してエポキシ樹脂硬化物の分解率を計算し、その結果を表 9 に示した。

分解率 (%) = [(CFRP の解重合反応前のエポキシ樹脂の含有量 (%) - CFRP の解重合反応後のエポキシ樹脂の含有量 (すなわち、残留量) (%)) / CFRP の解重合反応前のエポキシ樹脂の含有量 (%)] × 100

【0200】

[比較例 1 : 次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) 水溶液を利用した、エポキシ樹脂硬化物、CFRP の分解および炭素繊維の分離]

実施例 1 において使用されたものと同じの廃 CFRP 10.7 g を使用するが、実施例 1 とは異なり、過炭酸ナトリウム (2Na₂CO₃・3H₂O₂) を使用しなかった。加圧リアクター内に入れた 0.4 mol/L 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 2.5 L に入れ、150 で攪拌した。3 時間後、水溶液中の炭素繊維を分離した後に乾燥した。

回収された炭素繊維の熱重量分析の結果を図 13 に示した。また、熱重量分析の結果から表される 300 ~ 400 における重量変化量から、実施例 1 と同一の式を利用してエポキシ樹脂硬化物の分解率を計算し、その結果を表 9 に示した。

【0201】

【表 9】

	実施例 1	比較例 1
CFRP 内のエポキシ含有量	20%	20%
解重合後のエポキシ残留量	10%	17%
分解率	50%	15%

【0202】

図 12 は、本発明の実験 3 において、ラジカル提供添加剤を添加した場合における実施例 1 の解重合の結果を示すグラフであり、図 13 は、本発明の実験 3 において、ラジカル提供添加剤を添加した場合における比較例 1 の解重合の結果を示すグラフである。

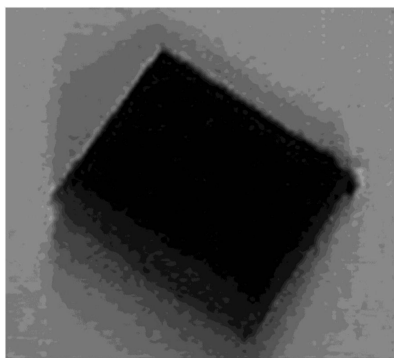
【0203】

図 12 および図 13 の結果ならびに表 9 から分かるように、ラジカル提供添加剤である過炭酸ナトリウムをともに添加した場合、同一時間における解重合反応効率が約 35 % 以上に高く、ラジカル提供添加剤によって解重合反応が促進されたことが分かる。これにより、エポキシ樹脂硬化物の解重合工程に所要される時間および費用を大きく短縮させることができる。

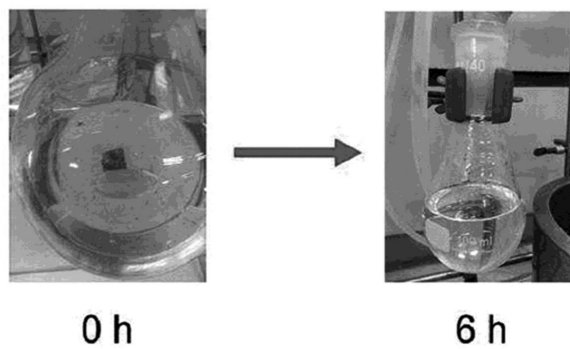
【0204】

以上から分かるように、本発明の具現例による解重合組成物において、反応溶媒は、水単独が特に好ましいことがわかる。水を含むが他の溶媒を混合する場合、混合溶媒の誘電率が少なくとも約 65 以上において分解率の急激な増加が示される。特に、水単独の場合には、反応時間自体が著しく減少し、飛躍的な反応効率の上昇を示した。

【図 1 A】



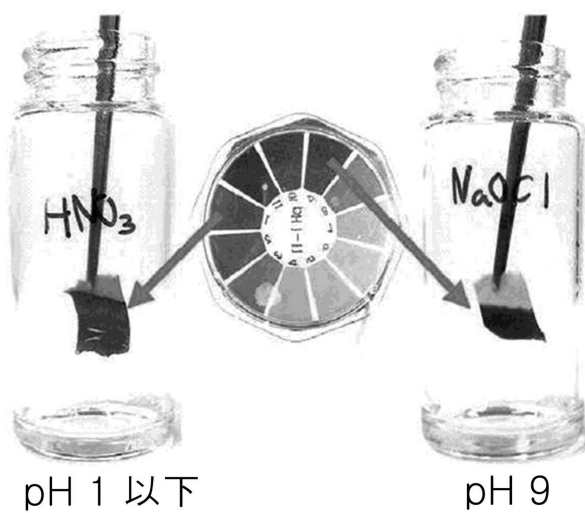
【図 2】



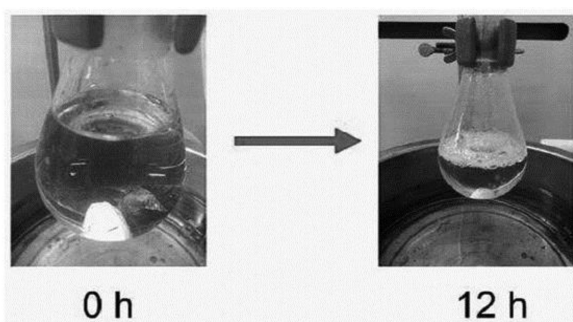
【図 1 B】



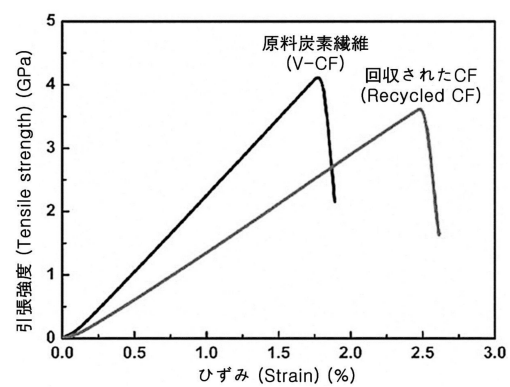
【図 3】



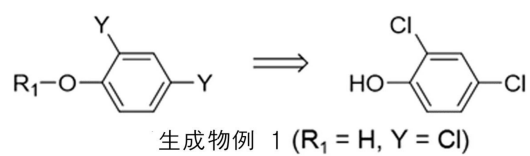
【図 4】



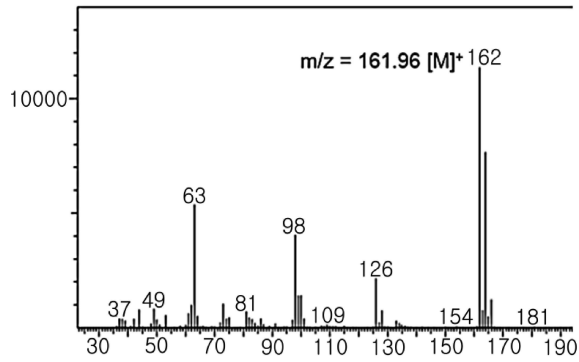
【図 5】



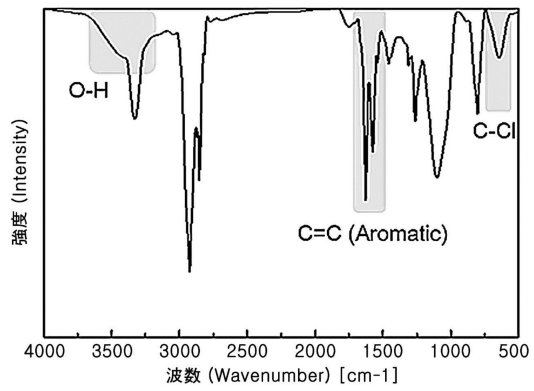
【図 6 A】



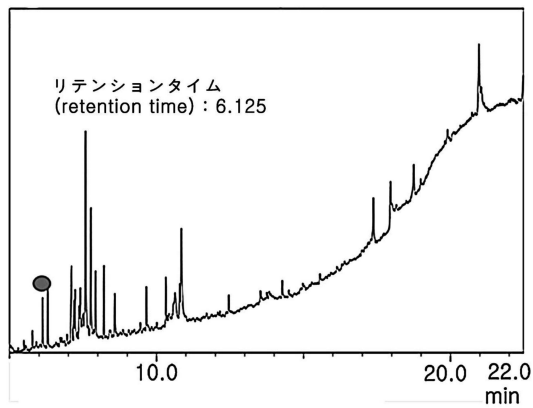
【図 6 B】



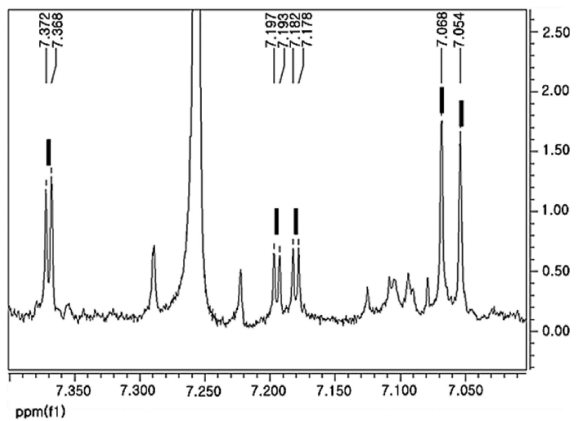
【図 6 D】



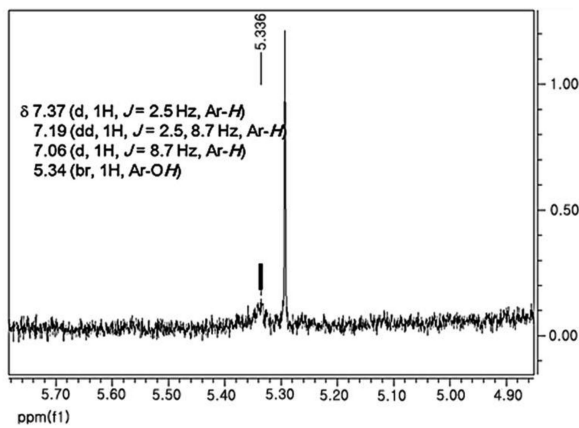
【図 6 C】



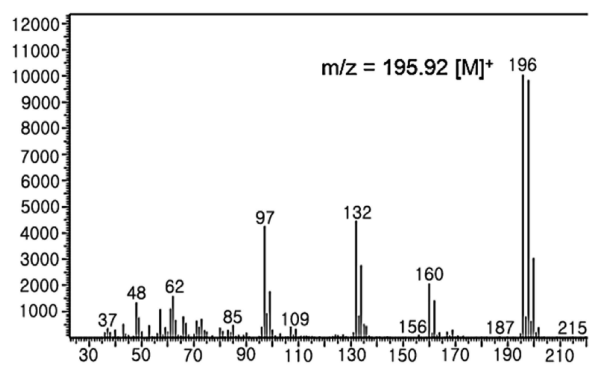
【図 6 E】



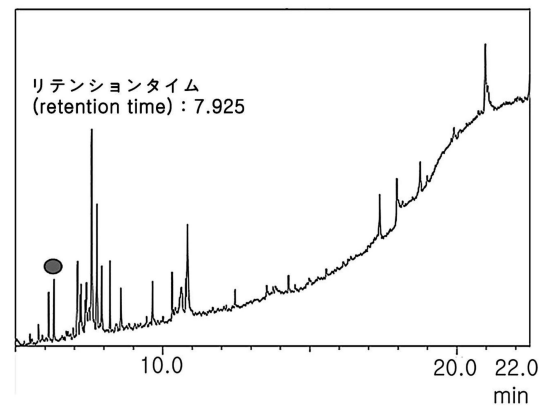
【図 6 F】



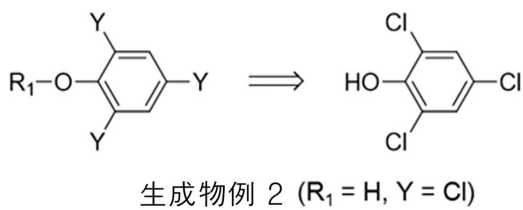
【図 7 B】



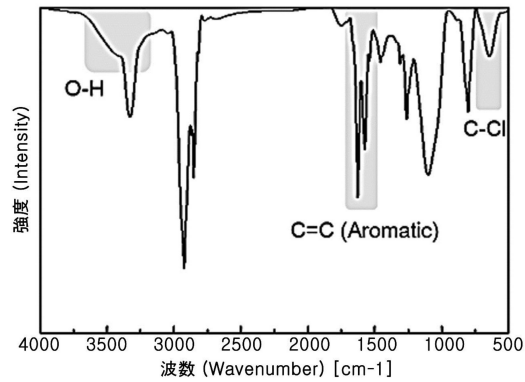
【図 7 C】



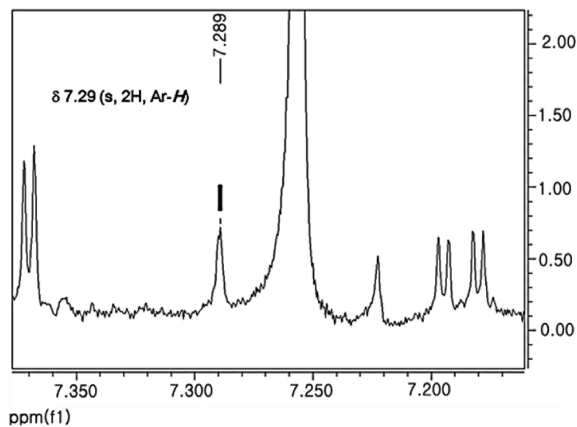
【図 7 A】



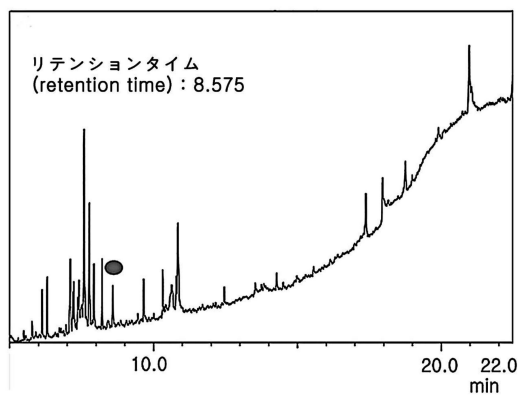
【図 7 D】



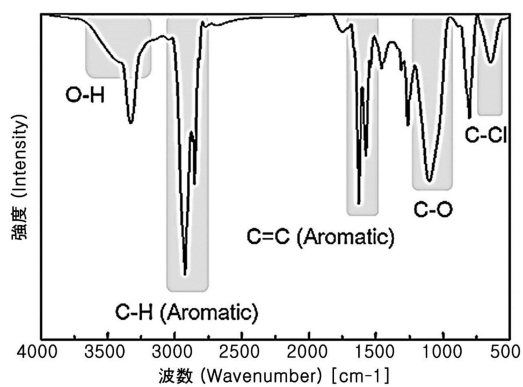
【図 7 E】



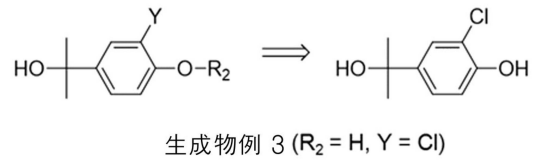
【図 8 C】



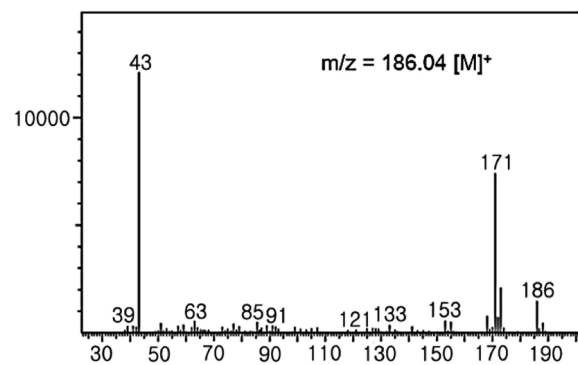
【図 8 D】



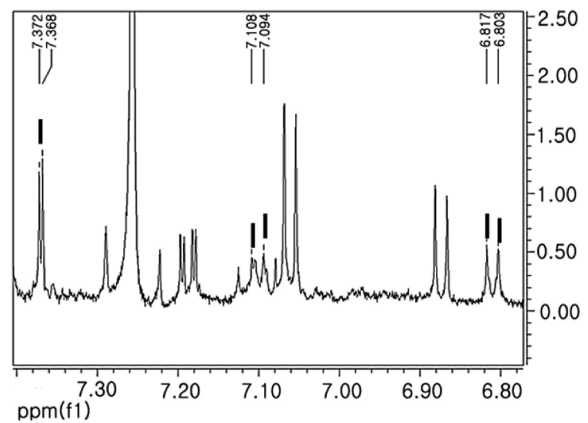
【図 8 A】



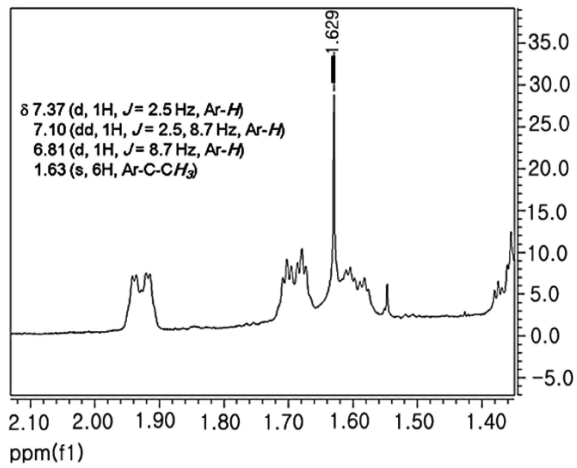
【図 8 B】



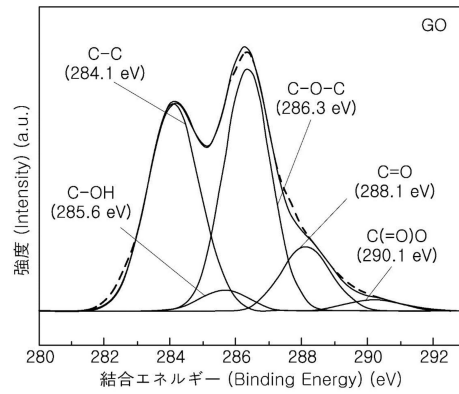
【図 8 E】



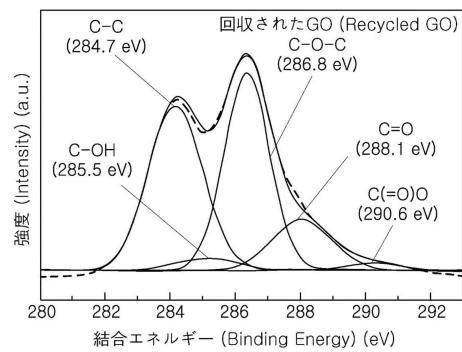
【図 8 F】



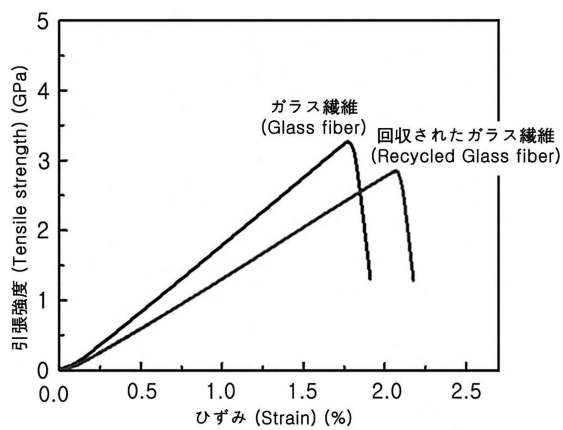
【図 9 A】



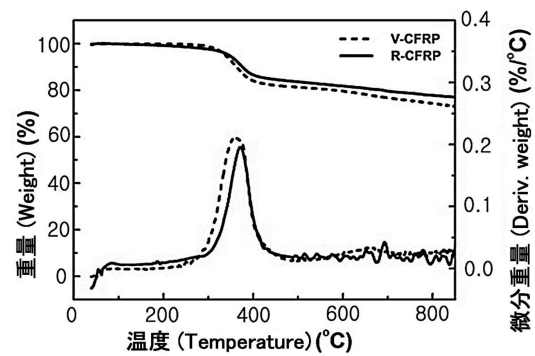
【図 9 B】



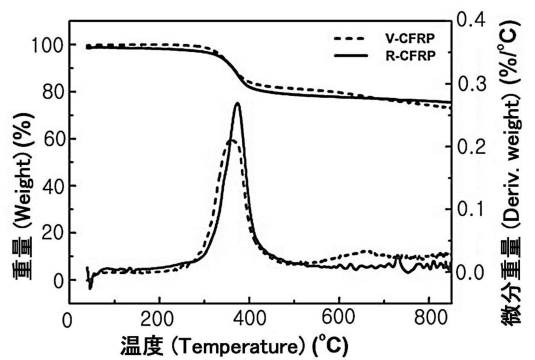
【図 10】



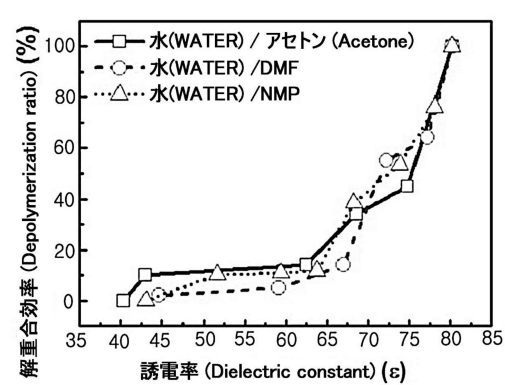
【図 12】



【図 13】



【図 11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 1 B 11/20 (2006.01)		C 0 1 B 11/20
C 0 1 B 11/08 (2006.01)		C 0 1 B 11/08
C 0 1 B 11/12 (2006.01)		C 0 1 B 11/12
C 0 1 B 11/14 (2006.01)		C 0 1 B 11/14

(72)発明者 ヨ・ナムホ
大韓民国、5 5 3 2 4 チョルラブク - ド、ワンジュ - グン、ボンドン - ウップ、チュドン - ロ
9 2

(72)発明者 ヨン・サンジュン
大韓民国、5 5 3 2 4 チョルラブク - ド、ワンジュ - グン、ボンドン - ウップ、チュドン - ロ
9 2

(72)発明者 ヨ・ヒョヌク
大韓民国、5 5 3 2 4 チョルラブク - ド、ワンジュ - グン、ボンドン - ウップ、チュドン - ロ
9 2

審査官 齊藤 光子

(56)参考文献 中国特許出願公開第1 0 5 6 0 1 9 8 6 (C N , A)
特表2 0 0 2 - 5 2 5 3 9 1 (J P , A)
中国特許出願公開第1 0 2 3 9 1 5 4 3 (C N , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 J 1 1 / 0 0 - 2 8
C 0 1 B 1 1 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)