

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6868876号
(P6868876)

(45) 発行日 令和3年5月12日 (2021.5.12)

(24) 登録日 令和3年4月15日 (2021.4.15)

(51) Int. Cl. F 1
C O 8 G 59/14 (2006.01) C O 8 G 59/14

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2020-500957 (P2020-500957)	(73) 特許権者	519049824
(86) (22) 出願日	平成30年12月10日 (2018.12.10)		南京林業大学
(65) 公表番号	特表2020-512474 (P2020-512474A)		中華人民共和国 210037 江蘇省南
(43) 公表日	令和2年4月23日 (2020.4.23)		京玄武区龍蟠路159号
(86) 国際出願番号	PCT/CN2018/120010	(73) 特許権者	519345807
(87) 国際公開番号	W02019/114643		安徽新▲遠▼科技有限公司
(87) 国際公開日	令和1年6月20日 (2019.6.20)		中国安徽省黄山市徽州区循▲環▼▲経▼▲
審査請求日	令和1年9月25日 (2019.9.25)		済▼▲園▼▲紫▼金路16号
(31) 優先権主張番号	201711354416.3	(74) 代理人	110000659
(32) 優先日	平成29年12月15日 (2017.12.15)		特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所
(33) 優先権主張国・地域又は機関	中国 (CN)	(72) 発明者	朱新宝
			中国江▲蘇▼省南京市玄武区▲龍▼蟠路1
			59号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アラミド系エポキシ樹脂及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アラミド系エポキシ樹脂の製造方法であって、アラミド粉末は原料として、まずメタライゼーション化試薬と反応し、活性化になったアラミドアミド基の上に複数のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、又はこれらの混合物を連続して、反応性の官能基であるヒドロキシル基を導入させ、次にエピクロロヒドリンで開・閉環反応を行わせて、液体アラミド系エポキシ樹脂を得る、ことを特徴とするアラミド系エポキシ樹脂の製造方法。

【請求項2】

前記アラミド粉末は、パラ位アラミド又はパラ位アラミドの製造の過程に生じた低分子量の不良品アラミド粉末を含む、ことを特徴とする請求項1記載のアラミド系エポキシ樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、2017年12月15日に中国特許庁に提出され、出願番号がCN201711354416.3であって、発明の名称が「アラミド系エポキシ樹脂及其製造方法」である中国特許出願の優先権の享有を申し込み、その内容は全て引用として本願に取り入れられた。

【0002】

本発明は、アラミド粉末及びアラミドの製造の過程に生じた低分子量の不良品のアラ

ミド粉末のグラフト変性との技術分野に関し、アラミド系エポキシ樹脂及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

アラミド繊維は、芳香環とアミド結合とからなる新規ハイテク的な合成繊維であって、高強度、高弾性率、高温耐性、低密度のような長所を有する。しかし、その分子鎖における巨大なベンゼン環構造のために、アミド基は、他の基と反応しにくくなるとともに、アラミドの表面がなめらかであることやその呈する化学的不活性故に、繊維の表面は活性が低く、ぬれ性が悪くなるので、それと樹脂マトリックスとの界面結合が不良になる。

【0004】

アラミドは、様々な分野に幅広い応用の見込みがあって、それに関係する研究と発展も既にこの分野において公に認可されたホットスポットとフロンティアとなった。しかし、アラミド繊維について詳細な物理的及び化学的分析から分かるように、その構造の特性により、ある程度ではアラミド材料の応用に以下の難点があることになっている。

【0005】

1) アラミドは、高分子ポリマーとして、その構造には多くのベンゼン環があるので、チェーンは剛性が強くなって、柔軟性が低くなって、簡易に移動し得なく、セグメントの自由回転が非常に困難である。

【0006】

2) アラミド繊維の表層は、分子鎖の対称性や配向度や結晶度が高く、けれども、コア層には変更が少ないので、得られたアラミド繊維は、コア層よりも表層のほうが強度が高い。しかも、その分子鎖間で水素結合を生成するのは困難である上に、繊維の直径方向での分子間力も小さいので、その結果、バインディング効果が弱い。ある程度で、アラミド本体は、明らかな「表面－コア」との構造を有し、それに応じて断面にも明らかな強度グラデーションがあることに決まっている。これらの構造の特徴は、アラミド後期の研究並びに応用に直接影響を与え、例えば補強材として、アラミドが複合材料中における主なキャリアーであって、強度補強との効果に役立って、一方、この構造による影響は、具体的な結果として、一旦、繊維表層の構造が外部から破壊されたら、その本体の強度は大幅に低下し、それに応じて補強の効果も失われる。

【0007】

3) そのチェーン構造には多くのベンゼン環基やカルボニル基があって、これらの間には「抱合効果」や「立体障害」という作用が非常に強いので、アラミド分子鎖におけるアミド基にあるHのリアクティブアクティビティが低下することになる。このため、アラミド繊維材料の表面には化学的活性基がほとんどなくなり、さらに、繊維は表面が非常になめらかであるとの特点を有するので、現れる表面エネルギーが極めて低くなる。故に、複合材料の界面は、結合強度が低く、力学機能が低下する。

【0008】

このため、アラミドを表面変性することで、その応用機能を向上させる必要がある。アラミド繊維に対する表面変性は、物理的変性、化学的変性及相乗的変性に分けられるのが一般的であり、表面の化学グラフト変性は目下、一番多く研究されている方法であって、当該化学方法改性は二つの部分に分けられても良く、即ちベンゼン環上に発生した一部とアミド基上の水素原子を置換するもう一部である。

【0009】

ベンゼン環の上のグラフト反応は、アラミド繊維材料におけるベンゼン環の上のオルトやパラ位がリアクティブアクティビティを有することに基づいて、リアクティブアクティビティ含有極グループをアラミド繊維の表面に導入させることができ、このようにして発揮された作用は、アラミド繊維の表面の極性を向上させることもできるし、樹脂マトリックスとの間の化学結合を形成するのにも有利であって、故に複合材料の界面における接合強度を更に向上させることができる。ベンゼン環の上に発生した従来の化学的経験を研究してまとめると、一般的には以下の二種類があることがわかる。

【0010】

1) 硝化還元反応によってアミン基を導入させること。この方法では、まず、硝化反応によってニトロ基をベンゼン環の上に導入させて、次に一定の条件下で還元剤を利用して、導入されたニトロ基をアミン基に変更するように還元させ、そうすると繊維の表面に極グループを導入させたので、樹脂マトリックスの、繊維表面に対するぬれ性を一層十分に且つ均一にするので、複合材料の界面の接合機能を一層向上させる。

【0011】

2) クロロスルホン化反応によってアクティブグループを導入させること。クロロスルホン化反応により、アラミド繊維の表面に塩化アシル基 ($-SO_2C_1$) を導入することだけでなく、さらにその他の極性含有基をアラミド繊維の表面にグラフトすることもできるので、繊維の表面の極性を向上させる目的を達成する。

10

【0012】

ベンゼン環に発生した反応は、いくつかの点で有効である。しかし、当該二つの方法はいずれも、反応の進捗の程度を制御することが困難であり、繊維本体の強度を損ないやすい等の問題点がある。

【0013】

アラミド繊維材料中のアミド基における水素について置換反応をさせることは、容易に達成することができない。主な要因は、アミド結合とベンゼン環との間に共役系構造がある上に、強い立体障害があるので、置換しようとする水素に対してシールドが生じ、アミド基における水素のリアクティブアクティビティが非常に悪くなり、置換されにくくなり、たとえ置換反応が発生できるとしても、反応し得る官能基は、種類及び量は限られたものである。

20

【0014】

目下、アラミドの変性に対して研究は、主にアラミドの表面への変性並びに複合材料に適用する補強に集中していて、それによりアラミド基複合材料の機能を向上させている。アラミドを出発原料として、新規アラミド基新材料の単体を開発する研究についての報告が非常に少ない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

30

従来の技術に存在している欠陥に対して、本発明は、アラミド系エポキシ樹脂を提供することを目的とし、具体的には、純正アラミド及びその製造過程中に生じる低分子量の不良品アラミド粉末を原料とし、メタライゼーション試薬の作用でそれを活性化し、液体アラミド系ポリエーテルを得て、更にエピクロロヒドリンと反応させてアラミド系液状エポキシ樹脂を得る。当該プロセスが簡単で、最終製品の機能が優れているなどの特徴を有する。

【0016】

本発明のもう一つの目的は、上記アラミド系エポキシ樹脂の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

40

【0017】

上記発明の目的を達成するために、本発明は、以下の技術案を採用する。

【0018】

アラミド系エポキシ樹脂の製造方法であって、アラミド粉末は原料として、先ずメタライゼーション試薬と反応して、活性化されたアラミドアミド基の上に複数のエチレンオキシド (EO)、プロピレンオキシド (PO)、またはこれらの混合物を連続することで、反応性の官能基であるヒドロキシル基を導入させて、更にエピクロロヒドリン (ECH) で開・閉環反応を行って、アラミド系液状エポキシ樹脂を得る。

【0019】

上記アラミド粉末には、パラ位アラミド又はその製造過程中に生じる低分子量の不良品

50

アラミド粉末が含まれる。

【0020】

上記アラミド系エポキシ樹脂の製造方法は、まずアラミドアミド上のH置換反応を行って、アルカリ金属又はアルカリ金属化合物と溶媒でメタライゼーション試薬を製造し、更に製造されたメタライゼーション化試薬でパラ位アラミドアミド基上のHを置換してメタライゼーション化になったアラミドを形成し、次にメタライゼーション化アラミドと、EOやPO又はこれらの混合物で開環重合反応を行い、ヒドロキシアルキルアラミドを得て、更にECHと開・閉環反応し、反応が完了した後、真空蒸留で溶媒をリサイクルし、ジクロロメタンで溶解し、適当な量の水で洗浄し、蒸留でジクロロメタン溶媒をリサイクルして、液体アラミド系エポキシ樹脂を得る。

10

【0021】

上記メタライゼーション試薬の製造中に、溶媒がDMSO又はDMFであり、使用量が40～70mL/gアラミド粉末である。

【0022】

上記メタライゼーション化試薬の製造において、アルカリ金属はナトリウムとカリウムを含み、アルカリ金属化合物はナトリウムメトキシド、水酸化ナトリウム、カリウムメトキシド、水酸化カリウムを含み、これらの使用量は反応物の総質量の0.15～0.40%である。

【0023】

上記ヒドロキシアルキル化アラミドの製造方法として、メタライゼーション化試薬はパラ位アラミドアミド基上のHと反応して、メタライゼーション化アラミドを形成し、次にEO又はPOとヒドロキシアルキル化反応し、そのうち、m(アラミド)：m(EO又はPO)＝1：1.5～4.5であり、反応温度が100～130℃であり、EO又はPOの添加する時間が1.5～3.5時間であり、断熱反応時間が1時間であり、ヒドロキシアルキル化アラミド粗製品を得る。

20

【0024】

上記アラミド系エポキシ樹脂の製造方法として、ヒドロキシアルキル化アラミド粗製品にエピクロロヒドリンをゆっくり滴下させ、そのうちm(アラミド)：m(ECH)＝1：1.5～2.5であり、ECH滴下する時間は2～6時間であり、断熱反応時間が1時間で、反応温度が40～80℃であり、好適温度が40～60℃である。反応が終了した後、真空蒸留で溶媒をリサイクル、粗製品をジクロロメタンで溶解し、適量の水で3回洗浄し、蒸留でジクロロメタンをリサイクルし、アラミド系エポキシ樹脂を製造して得る。

30

【0025】

上記アラミド系エポキシ樹脂の製造方法で得られたアラミド系エポキシ樹脂。

【発明の効果】

【0026】

従来の技術に比べて、本発明の不良品アラミドを利用してアラミド系エポキシ樹脂を製造する方法は、パラ位アラミド原料は本物のアラミドまたは低分子量の不良品のアラミド粉末であってもよく、アラミド粉末メタライゼーション化試薬に使用されている金属ナトリウム、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシドは、水素化ナトリウムに比べ、使いやすく、水素の発生が少ない等の長所を有し、ヒドロキシアルキル化反応した後のアルカリ金属化合物はECH環酸化反応の原料として直接に使用してもよく、エポキシ樹脂を製造するプロセスは簡単で、エポキシ価が高く、アラミド基エポキシ樹脂は、粘度が低く、リアクティブアクティビティが高く、少量をE-51に入れても、硬化物の引張特性、耐衝撃性、曲げ強度等を大幅に改善することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】リサイクルして精製されたアラミド粉末の赤外線分析図である。

【図2】リサイクルして精製されたアラミド粉末の熱重量分析図である。

【発明を実施するための形態】

50

【0028】

以下、本発明を具体的な実施例と併せて更に説明する。実施例における原料は、揚子石油化学株式会社による工業用グレードエチレンオキシド、齐鲁石油化学株式会社による工業用グレードプロピレンオキシドとエピクロロヒドリン、南京化学試薬株式会社による、分析試薬 (Analytical Reagent、AR) である金属ナトリウムと水酸化ナトリウムとジメチルスルホキシドとジメチルホルムアミド、南京特殊ガス工場株式会社による純度99.9%である高純度窒素、儀征化学繊維株式会社によるアラミド粉末、である。実験例におけるアラミド系エポキシ樹脂のエポキシ価は、GB/T 1677-2008に従い測定されたものである。

【0029】

10

実施例1

300mLのジメチルスルホキシドを、ミキサー、コンデンサ、温度計が設けられた1000mL四つ口フラスコに入れて、窒素保護下で金属ナトリウムを1.4g加えて、80℃まで昇温させ、Naが溶解するまで攪拌し、すると、溶液がダークブラウンレッド色メタライゼーション試薬になった。窒素雰囲気下で、メタライゼーション試薬を1000mLのオートクレーブに入れて、不良品のアラミド粉末を6g入れて、窒素でオートクレーブ内部の空気を置換して攪拌昇温した後で、エチレンオキシドを15.5g入れて、反応温度が110℃で、反応圧力が0.8MPa未満で、グラフト反応時間が2.5時間になるように制御して、粗製品であるヒドロキシアシル化アラミドを得た。ヒドロキシアシル化アラミドを、還流コンデンサ、温度計、定圧滴下ロートが設けられた四つ口フラスコに入れて、窒素保護下で30℃まで昇温させ、10.5gのエピクロロヒドリンを1時間で滴下完了するようにゆっくり滴下させながら50℃までゆっくり昇温させ、4.5時間反応させ、反応が終了した後、真空蒸留でジメチルスルホキシドをリサイクルして、粗製品をジクロロメタンに溶解させて、適量の水で三回洗浄し、溶媒ジクロロメタンを蒸留してリサイクルして、黒い液体を得て、エポキシ価が1.57eq/100gである。

20

【0030】

実施例2

ミキサー、コンデンサ、温度計が設けられた1000mL四つ口フラスコにジメチルスルホキシドを300mL入れて、窒素保護下で金属ナトリウムを1.4g加え、80℃まで昇温させて、Naが溶解するまで攪拌し、すると、溶液がダークブラウンレッド色メタライゼーション試薬になって、窒素雰囲気下で、メタライゼーション試薬を1000mLのオートクレーブに入れて、不良品のアラミド粉末を6g加え、窒素でオートクレーブ内部の空気を置換して攪拌と昇温を行い、次にエチレンオキシドを10.3g加えて、反応温度が120℃で、反応圧力が0.8MPa未満で、グラフト反応時間が2.5時間になるように制御し、ヒドロキシアシル化アラミド粗製品を得た。ヒドロキシアシル化アラミドを、還流コンデンサ、温度計、定圧滴下ロートが設けられた四つ口フラスコ中に入れて、窒素保護下で40℃まで昇温させ、10.5gのエピクロロヒドリンを1時間で滴下完了するようにゆっくり滴下させながら、60℃までゆっくり昇温させ、4.5時間反応させ、反応が終了した後、真空蒸留でジメチルスルホキシドをリサイクルし、粗製品をジクロロメタンで溶解し、適量の水で三回洗浄し、蒸留で溶媒であるジクロロメタンをリサイクルして、黒い液体を得て、エポキシ価が1.42eq/100gである。

30

40

【0031】

実施例3

ミキサー、コンデンサ、温度計が設けられた1000mL四つ口フラスコにジメチルスルホキシドを300mL入れて、窒素保護下で金属ナトリウムを1.4g加えて、80℃まで昇温させ、Naが溶解するまで攪拌し、溶液がダークブラウンレッド色メタライゼーション試薬になって、窒素雰囲気下で、メタライゼーション試薬を1000mLオートクレーブに入れて、不良品のアラミド粉末を6g加えて、窒素でオートクレーブ内部の空気を置換し、攪拌と昇温を行い、次にエチレンオキシドを20.6g入れて、反応温度が130℃で、反応圧力が0.8MPa未満で、グラフト反応時間が2.5時間であるように

50

制御し、ヒドロキシアルキル化アラミド粗製品を得て、ヒドロキシアルキル化アラミドを、還流コンデンサ、温度計、定圧滴下ロートが設けられた四つ口フラスコに入れて、窒素保護下で50℃まで昇温させ、10.5gのエピクロロヒドリンを1時間で滴下完了するようにゆっくり滴下させ、50℃までゆっくり昇温させ、4時間反応させ、反応が終了した後、真空蒸留でジメチルスルホキシドをリサイクルし、粗製品をジクロロメタンで溶解し、適量の水で三回洗浄し、蒸留で溶媒であるジクロロメタンをリサイクルして黒い液体を得て、エポキシ価が1.11eq/100gである。

【0032】

実施例4

ミキサー、コンデンサ、温度計が設けられた1000mL四つ口フラスコにジメチルホルムアミドを300mL入れて、窒素保護下で金属ナトリウムを1.4g加えて、80℃まで昇温させ、Naが溶解まで攪拌し、溶液がダークブラウンレッド色メタライゼーション試薬になって、窒素雰囲気下で、メタライゼーション化試薬を1000mLのオートクレーブに入れて、不良品であるアラミド粉末を6g加えて、窒素でオートクレーブ内部の空気を置換し、攪拌と昇温を行い、次にエチレンオキシドを25.8g入れて、反応温度が130℃で、反応圧力が0.8MPa未満で、グラフト反応時間が2.5時間であるように制御し、ヒドロキシアルキル化アラミド粗製品を得て、ヒドロキシアルキル化アラミドを、還流コンデンサ、温度計、定圧滴下ロートが設けられた四つ口フラスコに入れて、窒素保護下で40℃まで昇温させ、10.5gのエピクロロヒドリンを1時間で滴下完了するようにゆっくり滴下させ、50℃までゆっくり昇温させ、3.5時間反応させ、反応が終了した後、真空蒸留でジメチルスルホキシドをリサイクルし、粗製品をジクロロメタンで溶解し、適量の水で三回洗浄し、蒸留で溶媒であるジクロロメタンをリサイクルし、黒い液体を得て、エポキシ価が1.02eq/100gである。

【0033】

実施例5

ミキサー、コンデンサ、温度計が設けられた1000mL四つ口フラスコにジメチルスルホキシドを330mL入れて、窒素保護下で金属ナトリウムを1.9g加えて、70℃まで昇温させ、Naが溶解するまで攪拌し、溶液がダークブラウンレッド色のメタライゼーション試薬になって、窒素雰囲気下でメタライゼーション化試薬を1000mLオートクレーブに入れて、不良品のアラミド粉末を6g加えて、窒素でオートクレーブ内部の空気を置換し、攪拌と昇温を行い、次にエチレンオキシドを15.0g入れて、反応温度が110℃で、反応圧力が0.8MPa未満で、グラフト反応時間が2.5時間であるように制御し、ヒドロキシアルキル化アラミド粗製品を得て、ヒドロキシアルキル化アラミドを、還流コンデンサ、温度計、定圧滴下ロートが設けられた四つ口フラスコに入れて、窒素保護下で50℃まで昇温させ、10.5gのエピクロロヒドリンが1時間で滴下完了するようにゆっくり滴下させ、3.5時間後に反応が終了して、真空蒸留でジメチルスルホキシドをリサイクルし、粗製品をジクロロメタンで溶解し、適量の水で三回洗浄し、蒸留で溶媒であるジクロロメタンをリサイクルし、黒い液体を得て、エポキシ価が1.35eq/100gである。

【0034】

実施例6

ミキサー、コンデンサ、温度計が設けられた1000mL四つ口フラスコに、ジメチルスルホキシドを300mL入れて、窒素保護下で金属ナトリウムを1.4g加えて、80℃まで昇温させながら、Naが溶解するまで攪拌して、溶液がダークブラウンレッド色のメタライゼーション試薬になって、窒素雰囲気下で、メタライゼーション化試薬を1000mLのオートクレーブに入れて、不良品のアラミド粉末を6g加えて、窒素でオートクレーブ内部の空気を置換し、攪拌と昇温を行い、次にエチレンオキシド15.0gを加えて、反応温度が110℃で、反応圧力が0.8MPa未満で、グラフト反応時間が2.5時間になるように制御して、ヒドロキシアルキル化アラミド粗製品を得て、ヒドロキシアルキル化アラミドを、還流コンデンサ、温度計、定圧滴液漏斗が設けられた四つ口フラス

コに加えて、窒素保護下で30℃まで昇温させ、12.0gのエピクロロヒドリンを1時間で滴下完了するようにゆっくり滴下させ、50℃までゆっくり昇温させ、4.5時間反応させ、反応が終了した後、ジメチルスルホキシドを真空蒸留でリサイクルし、粗製品をジクロロメタンで溶解し、適量の水で三回洗浄して、溶媒であるジクロロメタンを蒸留でリサイクルし、黒い液体を得て、エポキシ価が1.32eq/100gであるである。

【0035】

実施例7

ミキサー、コンデンサ、温度計が設けられた1000mL四つ口フラスコにジメチルホルムアミドを300mL入れて、窒素保護下で金属ナトリウムを1.4g加えて、80℃まで昇温させ、Naが溶解するまで攪拌し、溶液がダークブラウンレッド色のメタライゼーション試薬になって、窒素雰囲気下で、メタライゼーション化試薬を1000mLのオートクレーブに加えて、純正アラミド粉末を6g加えて、窒素でオートクレーブ内部の空気を置換し、攪拌と昇温を行い、次にエチレンオキシドを15.0g加えて、反応温度が110℃で、反応圧力が0.8MPa未満で、グラフト反応時間が2.5時間になるように制御し、ヒドロキシアルキル化アラミド粗製品を得て、ヒドロキシアルキル化アラミドを、還流コンデンサ、温度計、定圧滴下ロートが設けられた四つ口フラスコに入れて、窒素保護下で30℃まで昇温させ、12.0gのエピクロロヒドリンを1時間で滴下完了するようにゆっくり滴下させ、50℃までゆっくり昇温させ、4.5時間反応させ、反応が終了した後、真空蒸留でジメチルスルホキシドをリサイクルし、粗製品をジクロロメタンで溶解し、適量の水で三回洗浄し、溶媒であるジクロロメタンを蒸留でリサイクルし黒い液体を得て、エポキシ価が1.23eq/100gであるである。

【0036】

実施例8

ミキサー、コンデンサ、温度計が設けられた1000mLの四つ口フラスコに、ジメチルスルホキシドを300mL入れて、窒素保護下で金属ナトリウムを1.4g加えて、80℃まで昇温させ、Naが溶解するまでに攪拌し、溶液がダークブラウンレッド色メタライゼーション試薬になって、窒素雰囲気下で、メタライゼーション化試薬を1000mLオートクレーブに入れて、不良品アラミド粉末を6g加えて、窒素でオートクレーブ内部の空気を置換し、攪拌と昇温とを行い、次にプロピレンオキシドを19.7g入れて、反応温度が110℃で、反応圧力が0.8MPa未満で、グラフト反応時間が2.5時間であるように制御し、ヒドロキシアルキル化アラミドの粗製品を得て、ヒドロキシアルキル化アラミドを、還流コンデンサ、温度計、定圧滴下ロートが設けられた四つ口フラスコに入れて、窒素保護下で30℃までに昇温させ、10.5gのエピクロロヒドリンを1時間で滴下完了するようにゆっくり滴下させ、50℃までにゆっくり昇温させ、4.5時間反応させ、反応が終了した後、真空蒸留でジメチルスルホキシドをリサイクルし、粗製品をジクロロメタンで溶解し、適量の水で三回洗浄して、溶媒であるジクロロメタンを蒸留でリサイクルし、黒い液体を得て、エポキシ価が1.43eq/100gであるである。

【0037】

実施例9

室温下で実施例1で得られたアラミド系エポキシ樹脂、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(E-51)、及びジエチレントリアミン硬化剤を均一に混合し、金型に入れて、真空乾燥オーブンに置いて15min真空脱ガスし、次いでオーブン中大気圧且つ80℃で2時間硬化させた。合計3本の平行サンプルストリップが製造され、試験データの平均値を取って、その結果を表1に示した。

【0038】

10

20

30

40

【表 1】

[表 1] 製品性能テキスト表

	比較例	製品 1	製品 2
実施例 1 産物	0 g	2.5 g	5 g
E-51	100 g	97.5 g	95 g
ジエチレントリ アミン	28 g	28 g	28 g
引張強度	31.55 MPa	60.08 MPa	68.94 MPa
破断点伸び	1.65%	3.11%	3.96%
衝撃強度	5.42 kJ/m ²	7.96 kJ/m ²	11.25 kJ/m ²
曲げ強度	107.08 MPa	109.04 MPa	128.25 MPa

【0039】

表 1 の結果から、少量の得られたアラミド系エポキシ樹脂を E-51 に加えると、製品の硬化物の引張特性や耐衝撃性や曲げ強度等が大幅に改善されたことが分かる。

【0040】

実施例 10

上記実施例において、原料としてのアラミド粉末をリサイクルして精製する過程は、以下のようである。

【0041】

製造過程に排出された N-メチルピロリドン含有するアラミド粉末を集めて、粗製品であるアラミド粉末と水とを質量比 1 : 2 でビーカーに入れて攪拌し、1 時間攪拌した後、濾過し、ろ液が中性を呈するまでに質量比 1 : 3 でフィルターケーキに水を数回加えて洗浄する。最後に、フィルターケーキをきれいな蒸発皿に入れてオープンに置いて、一定の重量になるまでに乾燥させる。乾燥したアラミド粉末を研削して 40 メッシュスクリーンを通過させて、密封バッグに入れると、アラミド粉末になる。

【0042】

一定の重量になるように乾燥されてリサイクル・精製された 0.125 g のアラミド粉末を 25 mL の 98 % 濃硫酸に溶解し、ウベローデ粘度計の中で、(30 ± 0.05) °C の恒温槽にてアラミド粉末の粘度を測定し、粘度に基づいてアラミド粉末の分子量を算出して、その結果は、表 2 に示した。

【0043】

【表 2】

【表 2】 リサイクルされて静的になったアラミド粉末の $[\eta]$ 、 M_n 及び DP_n

アラミド	$[\eta]/(\text{dL/g})$	M_n	DP_n
低品質アラミド	0.33	2606	11
中品質アラミド	0.37	2903	12
高品質アラミド	0.69	5226	22

10

【0044】

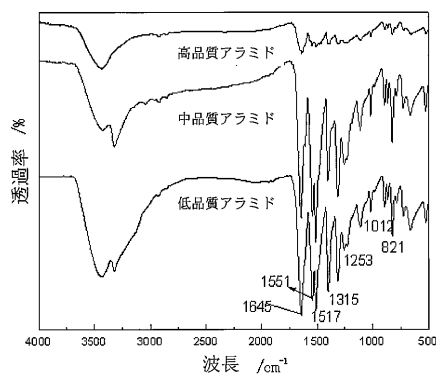
ウペローデ粘度計で測定された低、中、高品質アラミドの粘度平均分子量は、それぞれ 2606、2903、5226 で、重合度はそれぞれ 11、12、22 である。故に、低品質アラミドと中品質アラミドとは、似ている構造や性質を有する一方、高品質アラミドの分子量が大きくて、結晶度が高く、機械的性質が一層よいことがわかる。

【0045】

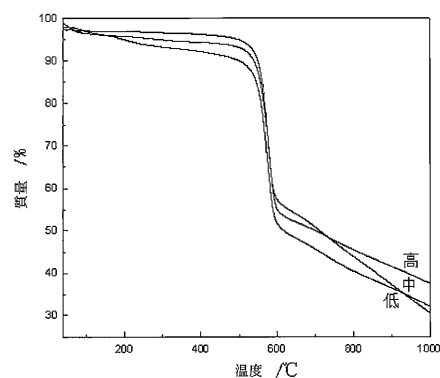
リサイクル・精製されたアラミド粉末の赤外線分析スペクトルを測定して、その結果は図 1 に示した。リサイクル・精製されたアラミド粉末を TG 分析して、その結果は図 2 を参照する。赤外線分析や熱重量分析によって、低、中、高品質のアラミドは、似ている赤外線図を有し、耐熱性に優れ、500℃以内で分解が少なく、質量損失が 50% である場合、低、中、高品質アラミドの温度は、それぞれ 498、540、550℃であり、これはアラミド分子量が高いほど、耐熱性がよいことを示している。

20

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 余敏
中国江▲蘇▼省南京市玄武区▲龍▼蟠路159号
- (72)発明者 朱▲喆▼▲亭▼
中国江▲蘇▼省南京市玄武区▲龍▼蟠路159号
- (72)発明者 ▲謝▼▲冰▼雪
中国江▲蘇▼省南京市玄武区▲龍▼蟠路159号
- (72)発明者 ▲楊▼洋
中国江▲蘇▼省南京市玄武区▲龍▼蟠路159号
- (72)発明者 ▲奚▼洋
中国江▲蘇▼省南京市玄武区▲龍▼蟠路159号
- (72)発明者 王芳
中国江▲蘇▼省南京市玄武区▲龍▼蟠路159号
- (72)発明者 郭登峰
中国江▲蘇▼省南京市玄武区▲龍▼蟠路159号
- (72)発明者 程振朔
中国江▲蘇▼省南京市玄武区▲龍▼蟠路159号
- (72)発明者 付博
中国江▲蘇▼省南京市玄武区▲龍▼蟠路159号
- (72)発明者 ▲張▼小祥
中国江▲蘇▼省南京市玄武区▲龍▼蟠路159号
- (72)発明者 ▲陳▼嫣怡
中国江▲蘇▼省南京市玄武区▲龍▼蟠路159号

審査官 尾立 信広

- (56)参考文献 中国特許出願公開第103938454 (CN, A)
中国特許出願公開第103469589 (CN, A)
特表2002-527634 (JP, A)
特開昭61-194273 (JP, A)
特公昭48-002948 (JP, B1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 59/00- 59/72