(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2013-129934
(P2013-129934A)
(43)公開日　平成25年7月4日(2013.7.4)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
D06M 15/55	(2006.01)	D06M	15/55	4L031
D06M 13/328	(2006.01)	D06M	13/328	4L033
D06M 13/463	(2006.01)	D06M	13/463	4L037
D06M 13/477	(2006.01)	D06M	13/477	
D06M 13/35	(2006.01)	D06M	13/35	

審査請求 未請求　請求項の数 17　ＯＬ　（全 70 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2011-279467 (P2011-279467)
(22)出願日　平成23年12月21日 (2011.12.21)

(71)出願人　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　市川　智子
愛媛県伊予郡松前町大字筒井１５１５番地
東レ株式会社愛媛工場内
(72)発明者　中山　義文
愛媛県伊予郡松前町大字筒井１５１５番地
東レ株式会社愛媛工場内
(72)発明者　遠藤　真
愛媛県伊予郡松前町大字筒井１５１５番地
東レ株式会社愛媛工場内

Ｆターム(参考)　4L031 AA27　AB01　BA33　BA34　CA01
CA02　DA21

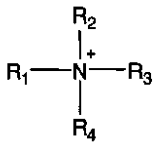
最終頁に続く

(54)【発明の名称】サイジング剤塗布炭素繊維およびサイジング剤塗布炭素繊維の製造方法

(57)【要約】
【課題】炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性および長期安定性、高次加工性に優れるサイジング剤塗布炭素繊維および該サイジング剤塗布炭素繊維の製造方法を提供する。
【解決手段】本発明は、特定の重量平均分子量のエポキシ化合物２種以上を特定の割合で混合した（Ａ）成分１００質量部と（Ｂ）成分として、３級アミン化合物、３級アミン塩、４級アンモニウム塩、４級ホスホニウム塩、ホスフィン化合物からなる群から選択される１以上の化合物０．１～２５質量部を配合してなるサイジング剤を炭素繊維に塗布したものである。
【選択図】なし

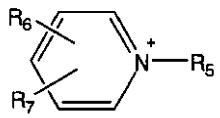
【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）成分が、重量平均分子量９００以上の１個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ１）が（Ａ）成分１００質量部に対して３０～７０質量部、および重量平均分子量９００未満の１個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ２）が（Ａ）成分１００質量部に対して３０～７０質量部を少なくとも含む組成物である、下記［ａ］、［ｂ］および［ｃ］からなる群から選択される少なくとも１種のサイジング剤が塗布されたサイジング剤塗布炭素繊維。
［ａ］（Ａ）成分１００質量部に対し、少なくとも（Ｂ）成分として用いられる、分子量が１００ｇ／ｍｏｌ以上の３級アミン化合物および／または３級アミン塩（Ｂ１）０．１～２５質量部を配合してなるサイジング剤。
［ｂ］（Ａ）成分１００質量部に対し、少なくとも（Ｂ）成分として用いられる、次の一般式（Ｉ）
【化１】

式（Ⅰ）



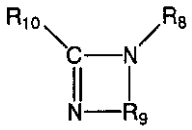
（式中、R_1～R_4は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）、または一般式（ＩＩ）
【化２】

式（Ⅱ）



（式中、R_5は、炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。R_6とR_7は、それぞれ水素、または炭素数１～８の炭化水素基を表し、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。）のいずれかで示されるカチオン部位を有する４級アンモニウム塩（Ｂ２）０．１～２５質量部を配合してなるサイジング剤。
［ｃ］（Ａ）成分１００質量部に対し、少なくとも（Ｂ）成分として用いられる、４級ホスホニウム塩および／またはホスフィン化合物（Ｂ３）０．１～２５質量部を配合してなるサイジング剤。
【請求項２】
前記［ａ］の（Ｂ１）分子量が１００ｇ／ｍｏｌ以上の３級アミン化合物および／または３級アミン塩が、次の一般式（ＩＩＩ）
【化３】

式（Ⅲ）

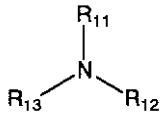


（式中、R_8は炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していて

もよく、該炭化水素基中のＣＨ$_2$基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。Ｒ$_9$は、炭素数２～２２のアルキレン基、炭素数２～２２のアルケニレン基、または炭素数２～２２のアルキニレン基のいずれかを表す。Ｒ$_{10}$は、水素または炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のＣＨ$_2$基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。または、Ｒ$_8$とＲ$_{10}$は結合して炭素数２～１１のアルキレン基を形成してもよい）、一般式（ＩＶ）

【化４】

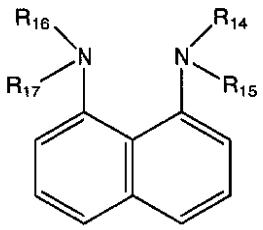
式（ＩＶ）



（式中、Ｒ$_{11}$～Ｒ$_{13}$は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のＣＨ$_2$基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）、一般式（Ｖ）

【化５】

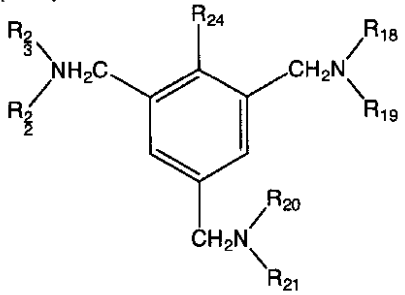
式（Ｖ）



（式中、Ｒ$_{14}$～Ｒ$_{17}$は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のＣＨ$_2$基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）、一般式（ＶＩ）

【化６】

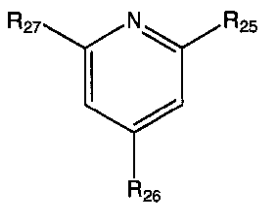
式（ＶＩ）



（式中、Ｒ$_{18}$～Ｒ$_{23}$は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のＣＨ$_2$基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。Ｒ$_{24}$は、水酸基または炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のＣＨ$_2$基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）、一般式（ＶＩＩ）

【化７】

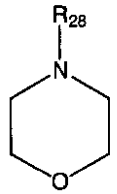
式（ＶＩＩ）



（式中、Ｒ$_{25}$～Ｒ$_{27}$は、それぞれ炭素数１～８の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよい）、および一般式（ＶＩＩＩ）

【化８】

式（ＶＩＩＩ）



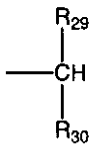
（式中、Ｒ$_{28}$は、炭素数１～８の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよい）からなる群から選択されるいずれか１つの３級アミン化合物および／または３級アミン塩であることを特徴とする、請求項１に記載のサイジング剤塗布炭素繊維。

【請求項３】

一般式（ＩＶ）で示される化合物において、Ｒ$_{11}$～Ｒ$_{13}$の少なくとも１つが、一般式（ＩＸ）

【化９】

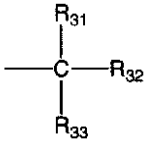
式（ＩＸ）



（式中、Ｒ$_{29}$、Ｒ$_{30}$は、それぞれ炭素数１～２０の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のＣＨ$_2$基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。但し、Ｒ$_{29}$とＲ$_{30}$の炭素数の合算値が２１以下である）、または一般式（Ｘ）

【化１０】

式（Ｘ）



（式中、Ｒ$_{31}$～Ｒ$_{33}$は、それぞれ水酸基または炭素数１～１９の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のＣＨ$_2$基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。但し、Ｒ$_{31}$とＲ$_{32}$とＲ$_{33}$の炭素数の合算値が２１以下である）で示される分岐構造を有し、かつ、少なくとも１以上の水酸基を有することを特徴とする、請求項２に記載のサイジング剤塗布炭素繊維。

【請求項４】

前記一般式（ＩＩＩ）で示される化合物が、１，５－ジアザビシクロ［４，３，０］－５－ノネンもしくはその塩、または、１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］－７－ウンデセンもしくはその塩であることを特徴とする、請求項２に記載のサイジング剤塗布炭素繊維。

【請求項５】

前記一般式（ＩＶ）で示される化合物において、R_{11}～R_{13}の少なくとも２つが、上記一般式（ＩＸ）または一般式（Ｘ）で示される分岐構造を含むことを特徴とする、請求項３に記載のサイジング剤塗布炭素繊維。

【請求項６】

前記一般式（ＩＶ）で示される化合物が、トリイソプロパノールアミンもしくはその塩であることを特徴とする、請求項３または５に記載のサイジング剤塗布炭素繊維。

【請求項７】

前記［ｂ］の一般式（Ｉ）において、R_3およびR_4は、それぞれ炭素数２～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよいことを特徴とする、請求項１に記載のサイジング剤塗布炭素繊維。

【請求項８】

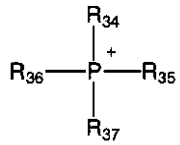
前記［ｂ］の（Ｂ２）カチオン部位を有する４級アンモニウム塩のアニオン部位がハロゲンイオンであることを特徴とする、請求項１または７に記載のサイジング剤塗布炭素繊維。

【請求項９】

前記［ｃ］の（Ｂ３）４級ホスホニウム塩および／またはホスフィン化合物が、次の一般式（ＸＩ）

【化１１】

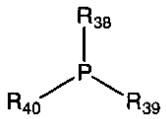
式（ＸＩ）



（式中、R_{34}～R_{37}は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）で示されるカチオン部位を有する４級ホスホニウム塩、または一般式（ＸＩＩ）

【化１２】

式（ＸＩＩ）



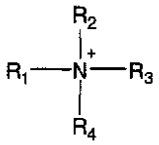
（式中、R_{38}～R_{40}は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）で示されるホスフィン化合物から選択される１つ以上であることを特徴とする、請求項１に記載のサイジング剤塗布炭素繊維。

【請求項１０】

（Ａ）成分１００質量部に対し、（Ｂ３）４級ホスホニウム塩および／またはホスフィン化合物０．１～１０質量部を配合することを特徴とする、請求項１または９に記載のサイジング剤塗布炭素繊維。

【請求項１１】

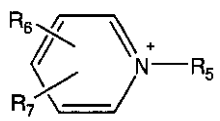
（Ａ１）または／および（Ａ２）のエポキシ当量が３６０ｇ／ｍｏｌ未満であることを特徴とする、請求項１～１０のいずれかに記載のサイジング剤塗布炭素繊維。
【請求項１２】
（Ａ１）または／および（Ａ２）が３官能以上のエポキシ化合物であることを特徴とする、請求項１～１１のいずれかに記載のサイジング剤塗布炭素繊維。
【請求項１３】
（Ａ１）または／および（Ａ２）がフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、またはテトラグリシジルジアミノジフェニルメタンのいずれかであることを特徴とする、請求項１～１２のいずれかに記載のサイジング剤塗布炭素繊維。
【請求項１４】
（Ａ１）または／および（Ａ２）がエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、ポリブチレングリコール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、グリセロール、ジグリセロール、ポリグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、およびアラビトールと、エピクロロヒドリンとの反応により得られるグリシジルエーテル型エポキシ化合物であることを特徴とする、請求項１～１３のいずれかに記載のサイジング剤塗布炭素繊維。
【請求項１５】
炭素繊維のＸ線光電子分光法により測定される表面酸素濃度Ｏ／Ｃが、０．０５～０．５０であることを特徴とする、請求項１～１４のいずれかに記載のサイジング剤塗布炭素繊維。
【請求項１６】
（Ａ）成分が、重量平均分子量９００以上の１個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ１）が（Ａ）成分１００質量部に対して３０～７０質量部、および重量平均分子量９００未満の１個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ２）が（Ａ）成分１００質量部に対して３０～７０質量部を少なくとも含む組成物である、下記［ａ］、［ｂ］および［ｃ］からなる群から選択される少なくとも１種のサイジング剤が塗布されたサイジング剤塗布炭素繊維の製造方法であって、該サイジング剤を炭素繊維の塗布し、１６０～２６０℃の温度範囲で３０～６００秒熱処理することを特徴とする、サイジング剤塗布炭素繊維の製造方法。
［ａ］（Ａ）成分１００質量部に対し、少なくとも（Ｂ）成分として用いられる、分子量が１００ｇ／ｍｏｌ以上の３級アミン化合物および／または３級アミン塩（Ｂ１）０．１～２５質量部を配合してなるサイジング剤。
［ｂ］（Ａ）成分１００質量部に対し、少なくとも（Ｂ）成分として用いられる、次の一般式（Ｉ）
【化１３】
式（Ｉ）



（式中、R_1～R_4は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）、または一般式（ＩＩ）

【化１４】

式（Ｉ Ｉ）



（式中、Ｒ５は、炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のＣＨ２基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。Ｒ６とＲ７は、それぞれ水素、または炭素数１～８の炭化水素基を表し、該炭化水素基中のＣＨ２基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。）のいずれかで示されるカチオン部位を有する４級アンモニウム塩（Ｂ２）０．１～２５質量部を配合してなるサイジング剤。

［ｃ］（Ａ）成分１００質量部に対し、少なくとも（Ｂ）成分として用いられる、４級ホスホニウム塩および／またはホスフィン化合物（Ｂ３）０．１～２５質量部を配合してなるサイジング剤。

【請求項１７】

炭素繊維をアルカリ性電解液中で液相電解酸化した後、または酸性電解液中で液相電解酸化し続いてアルカリ性水溶液で洗浄した後、サイジング剤を塗布することを特徴とする、請求項１６に記載のサイジング剤塗布炭素繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、航空機部材、宇宙機部材、自動車部材および船舶部材などに好適に用いられるサイジング剤塗布炭素繊維およびサイジング剤塗布炭素繊維の製造方法に関するものである。より詳しくは、本発明は、マトリックス樹脂との接着性に優れ、なおかつ、収束性が良好であり、高次加工性に優れるサイジング剤塗布炭素繊維およびサイジング剤塗布炭素繊維の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

炭素繊維は、軽量でありながら、強度および弾性率に優れるため、種々のマトリックス樹脂と組み合わせた複合材料は、航空機部材、宇宙機部材、自動車部材、船舶部材、土木建築材およびスポーツ用品等の多くの分野に用いられている。炭素繊維を用いた複合材料において、炭素繊維の優れた特性を活かすには、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性が優れることが重要である。

【０００３】

炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性を向上させるため、通常、炭素繊維に気相酸化や液相酸化等の酸化処理を施し、炭素繊維表面に酸素含有官能基を導入する方法が行われている。例えば、炭素繊維に電解処理を施すことにより、接着性の指標である層間剪断強度を向上させる方法が提案されている（特許文献１参照）。しかしながら、近年、複合材料への要求特性のレベルが向上するにしたがって、このような酸化処理のみで達成できる接着性では不十分になりつつある。

【０００４】

一方、炭素繊維は脆く、集束性および耐摩擦性に乏しいため、高次加工工程において毛羽や糸切れが発生しやすい。このため、炭素繊維に塗布する方法が提案されている（特許文献２および３参照）。

【０００５】

例えば、サイジング剤としてビスフェノールＡのジグリシジルエーテルを炭素繊維に塗布する方法が提案されている（特許文献２および３参照）。また、サイジング剤としてビスフェノールＡのポリアルキレンオキサイド付加物を炭素繊維に塗布する方法が提案され

ている（特許文献４および５参照）。また、サイジング剤としてビスフェノールＡのポリアルキレンオキサイド付加物にエポキシ基を付加させたものを炭素繊維に塗布する方法が提案されている（特許文献６および７参照）。さらに、サイジング剤としてポリアルキレングリコールのエポキシ付加物を炭素繊維に塗布する方法が提案されている（特許文献８、９および１０参照）。

【０００６】

また別に、サイジング剤としてエポキシ基と４級アンモニウム塩とを有するウレタン化合物を炭素繊維に塗布する方法が提案されている（特許文献１１参照）。この提案の方法でも、集束性と耐摩擦性は向上するものの、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性を向上させることはできなかった。

【０００７】

これらの方法によれば、炭素繊維の集束性と耐摩擦性が向上することが知られている。しかしながら、これらの従来の提案には、サイジング剤により炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性を積極的に向上させるという技術的思想はなく、実際に炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性を大幅に向上することはできなかった。

【０００８】

一方、マトリックス樹脂の炭素繊維への含浸性向上を目的として、炭素繊維に特定のサイジング剤を塗布する方法が行われている。

【０００９】

例えば、サイジング剤として表面張力４０ｍＮ／ｍ以下かつ８０℃における粘度が２００ｍＰａ・ｓ以下のカチオン型界面活性剤を、炭素繊維に塗布する方法が提案されている（特許文献１２参照）。また、サイジング剤としてエポキシ樹脂、水溶性ポリウレタン樹脂、およびポリエーテル樹脂を炭素繊維に塗布する方法が提案されている（特許文献１３参照）。これらの方法によれば、炭素繊維の集束性と、マトリックス樹脂の炭素繊維への含浸性の向上が認められている。しかしながら、これらの従来の提案にも、サイジング剤により炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性を積極的に向上させるという技術的思想はなく、実際に炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性を大幅に向上させることはできなかった。

【００１０】

このようにサイジング剤は、従来、いわゆる糊剤として高次加工性を向上させるという目的やマトリックス樹脂の炭素繊維への含浸性向上を目的で使われており、サイジング剤により炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性を向上させるという検討はほとんどなされていない。また、検討されている例でも、接着性の向上効果が不十分であるか、または、特殊な炭素繊維との組み合わせの場合にのみ効果が発現されるという限定されたものであった。

【００１１】

例えば、サイジング剤としてＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジルメタキシリレンジアミンを炭素繊維に塗布する方法が提案されている（特許文献１４参照）。しかしながら、この提案の方法では、ビスフェノールＡのグリシジルエーテルを用いた場合と比べて、接着性の指標である層間剪断強度が向上することが示されているが、接着性の向上効果はなお不十分であった。また、この提案で用いられるＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジルメタキシリレンジアミンは、骨格内に脂肪族３級アミンを含み求核性を有するため、自己重合反応が起きる結果、経時的に炭素繊維束が硬くなり高次加工性が低下するという問題があった。

【００１２】

また、サイジング剤としてグリシジル基をもつビニル化合物モノマーとエポキシ樹脂用アミン硬化剤との混合物を炭素繊維に塗布する方法が提案されている（特許文献１５参照）。しかしながら、この提案の方法では、アミン硬化剤を用いない場合に比べて、接着性の指標である層間剪断強度が向上することが示されているものの、接着性の向上効果はなお不十分であった。また、サイジング剤の乾燥工程でグリシジル基とアミン硬化剤が反応

し高分子量化するため、その結果、炭素繊維束が硬くなり高次加工性が低下し、さらに炭素繊維間の空隙が狭くなり樹脂の含浸性が低下するという問題があった。

【００１３】

エポキシ系化合物とアミン硬化剤を併用したサイジング剤を用いる方法は、他にも提案されている（特許文献１６参照）。しかしながら、この提案によれば、繊維束の取扱性と含浸性が向上する一方で、炭素繊維表面での高分子量化したサイジング剤の膜形成により、炭素繊維とエポキシマトリックス樹脂との接着が阻害される場合があった。

【００１４】

さらに、アミン化合物を炭素繊維に塗布する方法が提案されている（特許文献１７参照）。しかしながら、この提案の方法では、何も塗布しない場合に比べて、接着性の指標である層間剪断強度が向上することが示されているものの、接着性の向上効果はなお不十分であった。この提案の中では、接着向上メカニズムの詳細な記載はないが、おおよそ次のメカニズムと推定している。すなわち、この提案において、アミン化合物として、１級アミノ基を含むジエチレントリアミン、キシレンジアミン、２級アミノ基を含むピペリジン、イミダゾールが用いられているが、いずれも、分子内に活性水素を含むため、この活性水素がエポキシマトリックス樹脂に作用し、硬化反応を促進するものと考えられ、例えば、エポキシマトリックスと前記アミン化合物の反応により生成した水酸基と炭素繊維表面のカルボキシル基および水酸基等と水素結合性の相互作用を形成し接着向上するものと考えられる。しかしながら、前述のとおり、この提案では接着性の向上結果はなお不十分であり、近年の複合材料に求められる要求を満足させるものとはいえない。

【００１５】

さらに、サイジング剤としてアミン化合物を用いた別の例としては、熱硬化性樹脂とアミン化合物の硬化物を用いる方法が提案されている（特許文献１８参照）。この提案において、アミン化合物として、１級アミノ基を含むｍ－キシレンジアミン、２級アミノ基を含むピペラジンが用いられている。この提案の目的は、アミン化合物に含まれる活性水素とエポキシ樹脂に代表される熱硬化性樹脂を積極的に反応させ硬化物とすることで、炭素繊維束の集束性、取扱性を向上させるものであった。この炭素繊維束はチョップド用途に限定され、熱可塑性樹脂との溶融混錬後の成形品の接着性に関する力学特性はなお不十分なものであった。

【００１６】

さらに、炭素繊維として、表面酸素濃度Ｏ／Ｃ、表面水酸基濃度およびカルボキシル基濃度が特定の範囲内であるものを用い、サイジング剤として複数のエポキシ基を有する脂肪族化合物をその炭素繊維に塗布する方法が提案されている（特許文献１９参照）。しかしながら、この提案の方法では、接着性の指標であるＥＤＳが向上することが示されているが、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性の向上効果はやはり不十分であり、また、接着性の向上効果は、特殊な炭素繊維と組み合わせた場合のみに発現されるというように限定されたものであった。

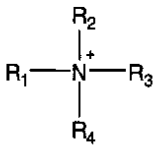
【先行技術文献】

【特許文献】

【００１７】

【特許文献１】特開平０４－３６１６１９号公報
【特許文献２】米国特許第３，９５７，７１６号明細書
【特許文献３】特開昭５７－１７１７６７号公報
【特許文献４】特開平０７－００９４４４号公報
【特許文献５】特開２０００－３３６５７７号公報
【特許文献６】特開昭６１－０２８０７４号公報
【特許文献７】特開平０１－２７２８６７号公報
【特許文献８】特開昭５７－１２８２６６号公報
【特許文献９】米国特許第４，５５５，４４６号明細書
【特許文献１０】特開昭６２－０３３８７２号公報

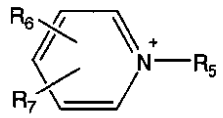
【特許文献１１】米国特許第４，４９６，６７１号明細書
【特許文献１２】特開２０１０－３１４２４号公報
【特許文献１３】特開２００５－３２０６４１号公報
【特許文献１４】特開昭５２－０５９７９４号公報
【特許文献１５】特開昭５２－０４５６７３号公報
【特許文献１６】特開２００５－１４６４２９号公報
【特許文献１７】特開昭５２－０４５６７２号公報
【特許文献１８】特開平０９－２１７２８１号公報
【特許文献１９】米国特許第５，６９１，０５５号明細書
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１８】
そこで本発明の目的は、上記の従来技術における問題点に鑑み、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性に優れ、なおかつ収束性が高く、高次加工性に優れるサイジング剤塗布炭素繊維およびサイジング剤塗布繊維の製造方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１９】
本発明者らは、サイジング剤として、特定の重量平均分子量のエポキシ化合物を２種類以上、特定の割合で混合した（Ａ）エポキシ化合物、（Ｂ）特定の３級アミン化合物および／または３級アミン塩、４級アンモニウム塩、４級ホスホニスム塩および／またはホスフィン化合物と、を特定比率で含むサイジング剤を炭素繊維に塗布し、特定の温度と時間で熱処理したところ、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性が高く、収束性が高く高次加工性に優れることを見出し、本発明に想到した。
【００２０】
すなわち、本発明は、（Ａ）成分が、重量平均分子量９００以上の１個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ１）が（Ａ）成分１００質量部に対して３０～７０質量部、および重量平均分子量９００未満の１個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ２）が（Ａ）成分１００質量部に対して３０～７０質量部を少なくとも含む組成物である、下記［ａ］、［ｂ］および［ｃ］からなる群から選択される少なくとも１種のサイジング剤が塗布されたサイジング剤塗布炭素繊維である。
【００２１】
［ａ］（Ａ）成分１００質量部に対し、少なくとも（Ｂ）成分として用いられる、分子量が１００ｇ／ｍｏｌ以上の３級アミン化合物および／または３級アミン塩（Ｂ１）０．１～２５質量部を配合してなるサイジング剤。
【００２２】
［ｂ］（Ａ）成分１００質量部に対し、少なくとも（Ｂ）成分として用いられる、次の一般式（Ｉ）
【００２３】
【化１】
式（Ｉ）



【００２４】
（式中、R_1～R_4は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）、または一般式（ＩＩ）
【００２５】

【化２】

式（ＩＩ）



【００２６】

（式中、R_5は、炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。R_6とR_7は、それぞれ水素、または炭素数１～８の炭化水素基を表し、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。）のいずれかで示されるカチオン部位を有する４級アンモニウム塩（Ｂ２）０．１～２５質量部を配合してなるサイジング剤。

【００２７】

［ｃ］（Ａ）成分１００質量部に対し、少なくとも（Ｂ）成分として用いられる、４級ホスホニウム塩および／またはホスフィン化合物（Ｂ３）０．１～２５質量部を配合してなるサイジング剤。

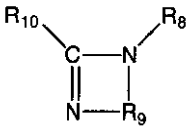
【００２８】

本発明のサイジング剤塗布炭素繊維の好ましい態様によれば、上記発明において、前記［ａ］の（Ｂ１）分子量が１００ｇ／ｍｏｌ以上の３級アミン化合物および／または３級アミン塩が、次の一般式（ＩＩＩ）

【００２９】

【化３】

式（ＩＩＩ）



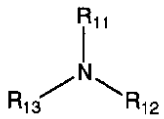
【００３０】

（式中、R_8は炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。R_9は、炭素数２～２２のアルキレン基、炭素数２～２２のアルケニレン基、または炭素数２～２２のアルキニレン基のいずれかを表す。R_{10}は、水素または炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。または、R_8とR_{10}は結合して炭素数２～１１のアルキレン基を形成してもよい）、一般式（ＩＶ）

【００３１】

【化４】

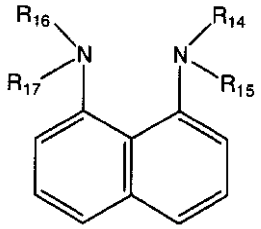
式（ＩＶ）



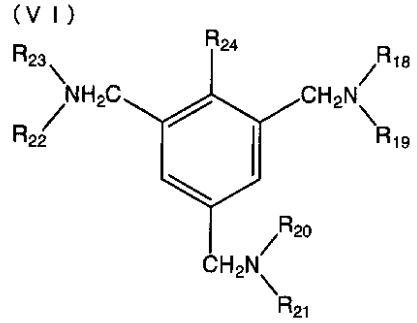
【００３２】

（式中、R_{11}～R_{13}は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）、一般式（Ｖ）

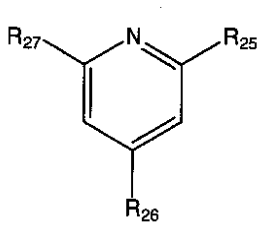
【００３３】
【化５】
式（Ｖ）



【００３４】
（式中、Ｒ１４～Ｒ１７は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のＣＨ２基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）、一般式（ＶＩ）
【００３５】
【化６】
式（ＶＩ）



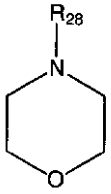
【００３６】
（式中、Ｒ１８～Ｒ２３は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のＣＨ２基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。Ｒ２４は、水酸基または炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のＣＨ２基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）および一般式（ＶＩＩ）
【００３７】
【化７】
式（ＶＩＩ）



【００３８】
（式中、Ｒ２５～Ｒ２７は、それぞれ炭素数１～８の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよい）、および一般式（ＶＩＩＩ）
【００３９】

【化８】

式（ＶＩＩＩ）



【００４０】

（式中、Ｒ$_{28}$は、炭素数１～８の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよい）からなる群から選択されるいずれか１つの３級アミン化合物および／または３級アミン塩であることを特徴とする。

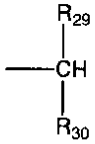
【００４１】

本発明のサイジング剤塗布炭素繊維の好ましい態様によれば、上記発明において、前記一般式（ＩＶ）で示される化合物において、Ｒ$_{11}$～Ｒ$_{13}$の少なくとも１つが、一般式（ＩＸ）

【００４２】

【化９】

式（ＩＸ）



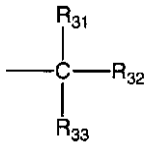
【００４３】

（式中、Ｒ$_{29}$、Ｒ$_{30}$は、それぞれ炭素数１～２０の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のＣＨ$_2$基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。但し、Ｒ$_{29}$とＲ$_{30}$の炭素数の合算値が２１以下である）、または一般式（Ｘ）

【００４４】

【化１０】

式（Ｘ）



【００４５】

（式中、Ｒ$_{31}$～Ｒ$_{33}$は、それぞれ水酸基または炭素数１～１９の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のＣＨ$_2$基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。但し、Ｒ$_{31}$とＲ$_{32}$とＲ$_{33}$炭素数の合算値が２１以下である）で示される分岐構造を有し、かつ、少なくとも１以上の水酸基を有することを特徴とする。

【００４６】

本発明のサイジング剤塗布炭素繊維の好ましい態様によれば、上記発明において、前記一般式（ＩＩＩ）で示される化合物が、１，５－ジアザビシクロ［４，３，０］－５－ノネンもしくはその塩、または、１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］－７－ウンデセンもしくはその塩であることを特徴とする。

【００４７】

本発明のサイジング剤塗布炭素繊維の好ましい態様によれば、上記発明において、前記一般式（ＩＶ）で示される化合物において、R_{11}～R_{13}の少なくとも２つが、上記一般式（ＩＸ）または一般式（Ｘ）で示される分岐構造を含むことを特徴とする。

【００４８】

本発明のサイジング剤塗布炭素繊維の好ましい態様によれば、上記発明において、一般式（ＩＶ）で示される化合物が、トリイソプロパノールアミンもしくはその塩であることを特徴とする。前記

本発明のサイジング剤塗布炭素繊維の好ましい態様によれば、上記発明において、前記［ｂ］の一般式（Ｉ）において、R_3およびR_4は、それぞれ炭素数２～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよいことを特徴とする。

【００４９】

本発明のサイジング剤塗布炭素繊維の好ましい態様によれば、上記発明において、前記［ｂ］の（Ｂ２）カチオン部位を有する４級アンモニウム塩のアニオン部位がハロゲンイオンであることを特徴とする。

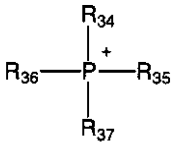
【００５０】

本発明のサイジング剤塗布炭素繊維の好ましい態様によれば、上記発明において、前記［ｃ］の（Ｂ３）４級ホスホニウム塩および／またはホスフィン化合物が、次の一般式（ＸＩ）

【００５１】

【化１１】

式（ＸＩ）



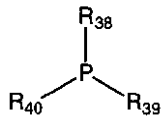
【００５２】

（式中、R_{34}～R_{37}は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）で示されるカチオン部位を有する４級ホスホニウム塩、または一般式（ＸＩＩ）

【００５３】

【化１２】

式（ＸＩＩ）



【００５４】

（式中、R_{38}～R_{40}は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）で示されるホスフィン化合物から選択される１つ以上であるであることを特徴とする。

【００５５】

本発明のサイジング剤塗布炭素繊維の好ましい態様によれば、上記発明において、（Ａ）成分１００質量部に対し、（Ｂ３）４級ホスホニウム塩および／またはホスフィン化合物０．１～１０質量部を配合することを特徴とする。

【００５６】

本発明のサイジング剤塗布炭素繊維の好ましい態様によれば、上記発明において、（Ａ１）または／および（Ａ２）のエポキシ当量が３６０ｇ／ｍｏｌ未満であることを特徴とする。

【００５７】

本発明のサイジング剤塗布炭素繊維の好ましい態様によれば、上記発明において、（Ａ１）または／および（Ａ２）成分が３官能以上のエポキシ化合物であることを特徴とする。

【００５８】

本発明のサイジング剤塗布炭素繊維の好ましい態様によれば、上記発明において、（Ａ１）または／および（Ａ２）がフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、またはテトラグリシジルジアミノジフェニルメタンのいずれかであることを特徴とする。

【００５９】

本発明のサイジング剤塗布炭素繊維の好ましい態様によれば、上記発明において、（Ａ１）および／または（Ａ２）がエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、ポリブチレングリコール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、グリセロール、ジグリセロール、ポリグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、およびアラビトールと、エピクロロヒドリンとの反応により得られるグリシジルエーテル型エポキシ化合物であることを特徴とする。

【００６０】

本発明のサイジング剤塗布炭素繊維の好ましい態様によれば、上記発明において、炭素繊維のＸ線光電子分光法により測定される表面酸素濃度Ｏ／Ｃが、０．０５～０．５０であることを特徴とする。

【００６１】

本発明のサイジング剤塗布炭素繊維の製造方法の好ましい態様によれば、（Ａ）成分が、重量平均分子量９００以上の１個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ１）が（Ａ）成分１００質量部に対して３０～７０質量部、および重量平均分子量９００未満の１個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ２）が（Ａ）成分１００質量部に対して３０～７０質量部を少なくとも含む組成物である、下記［ａ］、［ｂ］および［ｃ］からなる群から選択される少なくとも１種のサイジング剤が塗布されたサイジング剤塗布炭素繊維の製造方法であって、該サイジング剤を炭素繊維の塗布し、１６０～２６０℃の温度範囲で３０～６００秒熱処理することを特徴とする。

【００６２】

［ａ］（Ａ）成分１００質量部に対し、少なくとも（Ｂ）成分として用いられる、分子量が１００ｇ／ｍｏｌ以上の３級アミン化合物および／または３級アミン塩（Ｂ１）０．１～２５質量部を配合してなるサイジング剤。

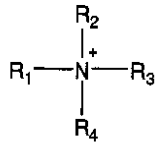
【００６３】

［ｂ］（Ａ）成分１００質量部に対し、少なくとも（Ｂ）成分として用いられる、次の一般式（Ｉ）

【００６４】

【化１３】

式（Ｉ）



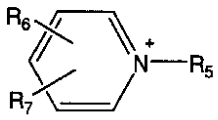
【００６５】

（式中、R_1～R_4は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）、または一般式（ＩＩ）

【００６６】

【化１４】

式（ＩＩ）



【００６７】

（式中、R_5は、炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。R_6とR_7は、それぞれ水素、または炭素数１～８の炭化水素基を表し、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。）のいずれかで示されるカチオン部位を有する４級アンモニウム塩（Ｂ２）０．１～２５質量部を配合してなるサイジング剤。

【００６８】

［ｃ］（Ａ）成分１００質量部に対し、少なくとも（Ｂ）成分として用いられる、４級ホスホニウム塩および／またはホスフィン化合物（Ｂ３）０．１～２５質量部を配合してなるサイジング剤。

【００６９】

本発明のサイジング剤塗布炭素繊維の製造方法の好ましい態様によれば、上記発明において、炭素繊維をアルカリ性電解液中で液相電解酸化した後、または酸性電解液中で液相電解酸化し続いてアルカリ性水溶液で洗浄した後、サイジング剤を塗布することを特徴とする。

【発明の効果】

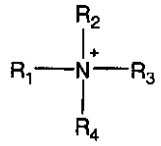
【００７０】

本発明によれば、特定の重量平均分子量のエポキシ化合物２種以上を特定の割合で混合したエポキシ化合物（Ａ）成分を主成分とするサイジング剤において、（Ｂ）特定の３級アミン化合物および／または３級アミン塩、４級アンモニウム塩、４級ホスホニスム塩および／またはホスフィン化合物を特定量配合し、なおかつ、特定の条件で熱処理した場合において、前記エポキシ化合物と、炭素繊維表面に元来含まれる酸素含有官能基、あるいは、酸化処理により導入されるカルボキシル基および水酸基等の酸素含有官能基との間に共有結合形成が促進されるのに加えて、高分子量エポキシ化合物の収束性に加えて、および自由度の高い低分子量エポキシ化合物を特定の割合することにより、接着性が良好になり、収束性が高く高次加工性の良い炭素繊維を得ることができる。

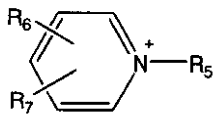
【００７１】

本発明の収束性の高いサイジング剤塗布炭素繊維は、高次加工時に高い収束性が求められる用途、例えば、特定の長さに切断された不連続炭素繊維（チョップド炭素繊維）に好ましく用いられる。

【発明を実施するための形態】
【００７２】
以下、更に詳しく、本発明のサイジング剤塗布炭素繊維およびサイジング剤塗布炭素繊維の製造方法を実施するための形態について説明をする。本発明は、（Ａ）成分が、重量平均分子量９００以上の１個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ１）が（Ａ）成分１００質量部に対して３０～７０質量部、および重量平均分子量９００未満の１個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ２）が（Ａ）成分１００質量部に対して３０～７０質量部を少なくとも含む組成物である、下記［ａ］、［ｂ］および［ｃ］からなる群から選択される少なくとも１種のサイジング剤が塗布されたサイジング剤塗布炭素繊維である。
【００７３】
［ａ］（Ａ）成分１００質量部に対し、少なくとも（Ｂ）成分として用いられる、分子量が１００ｇ／ｍｏｌ以上の３級アミン化合物および／または３級アミン塩（Ｂ１）０．１～２５質量部を配合してなるサイジング剤。
【００７４】
［ｂ］（Ａ）成分１００質量部に対し、少なくとも（Ｂ）成分として用いられる、次の一般式（Ｉ）
【００７５】
【化１５】
式（Ｉ）



【００７６】
（式中、R_1～R_4は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）、または一般式（ＩＩ）
【００７７】
【化１６】
式（ＩＩ）



【００７８】
（式中、R_5は、炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。R_6とR_7は、それぞれ水素、または炭素数１～８の炭化水素基を表し、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。）のいずれかで示されるカチオン部位を有する４級アンモニウム塩（Ｂ２）０．１～２５質量部を配合してなるサイジング剤。
【００７９】
［ｃ］（Ａ）成分１００質量部に対し、少なくとも（Ｂ）成分として用いられる、４級ホスホニウム塩および／またはホスフィン化合物（Ｂ３）０．１～２５質量部を配合してなるサイジング剤。
【００８０】
本発明において用いられる炭素繊維は、表面粗さ（Ｒａ）が６．０～１００ｎｍが好ま

しい。より好ましくは１５～８０ｎｍであり、３０～６０ｎｍが好適である。表面粗さ（Ｒａ）が６．０～６０ｎｍである炭素繊維は、表面に高活性なエッジ部分を有するため、後述するサイジング剤のエポキシ基等との反応性が向上し、界面接着性を向上することができ好ましい。また、表面粗さ（Ｒａ）が６．０～１００ｎｍである炭素繊維は、表面に凹凸を有しているため、サイジング剤のアンカー効果によって界面接着性を向上することができ好ましい。

【００８１】

炭素繊維表面の平均粗さ（Ｒａ）は、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）を用いることにより測定することができる。例えば、炭素繊維を長さ数ｍｍ程度にカットしたものを用意し、銀ペーストを用いて基板（シリコンウエハ）上に固定し、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）によって各単繊維の中央部において、３次元表面形状の像を観測すればよい。原子間力顕微鏡としてはＤｉｇｉｔａｌ Ｉｎｓｔｕｍｅｎｔｓ社製 ＮａｎｏＳｃｏｐｅ ＩＩＩａにおいてＤｉｍｅｎｓｉｏｎ ３０００ステージシステムなどが使用可能であり、以下の観測条件で観測することができる。

・走査モード：タッピングモード
・探針：シリコンカンチレバー
・走査範囲：０．６μｍ×０．６μｍ
・走査速度：０．３Ｈｚ
・ピクセル数：５１２×５１２
・測定環境：室温、大気中

また、各試料について、単繊維１本から１箇所ずつ観察して得られた像について、繊維断面の丸みを３次曲面で近似し、得られた像全体を対象として、平均粗さ（Ｒａ）を算出し、単繊維５本について、平均粗さ（Ｒａ）を求め、平均値を評価することが好ましい。

【００８２】

本発明においてサイジング剤の配合成分として用いられる（Ａ）成分とは重量平均分子量９００以上の１個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ１）が（Ａ）成分１００質量部に対して３０～７０質量部、および重量平均分子量９００未満の１個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ２）が（Ａ）成分１００質量部に対して３０～７０質量部を少なくとも含む組成物をさす。

【００８３】

本発明でサイジング剤の配合成分として用いられる（Ｂ）成分とは、（Ｂ１）分子量が１００ｇ／ｍｏｌ以上である３級アミン化合物および／または３級アミン塩、（Ｂ２）一般式（Ｉ）または（ＩＩ）のいずれかで示されるカチオン部位を有する４級アンモニウム塩、（Ｂ３）４級ホスホニウム塩および／またはホスフィン化合物から選択される少なくとも１種の化合物をさす。

【００８４】

（Ａ）成分と（Ｂ）成分を特定量配合したサイジング剤を、炭素繊維に塗布し、特定の条件で熱処理することにより接着性が向上するメカニズムは確かではないが、まず、（Ｂ）成分が本発明で用いられる炭素繊維のカルボキシル基および水酸基等の酸素含有官能基に作用し、これらの官能基に含まれる水素イオンを引き抜きアニオン化した後、このアニオン化した官能基と（Ａ）成分に含まれるエポキシ基が求核反応するものと考えられる。これにより、本発明で用いられる炭素繊維とサイジング剤中のエポキシ基の強固な結合が形成される。

【００８５】

また、本発明においては（Ａ）成分として、重量平均分子量９００以上のエポキシ化合物（Ａ１）と重量平均分子量９００未満のエポキシ化合物（Ａ２）を併用することが必要である。

【００８６】

本発明における重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（ＧＰＣ）法で測定されるポリスチレンを基準として算出した重量平均分子量である。

【００８７】
ＧＰＣ法の測定においては、超高分子量まで精度良く測定するためには、溶出時間の希釈濃度依存性のない（すなわち溶液粘度変化が少ない）程度まで希薄溶液とすることが好ましい。また、良好な検出感度を得るためには注入量をなるべく多くすることが好ましい。また、広い分子量分布測定に対応できるよう溶媒流速とカラムの選択を行うことが好ましい。カラムの排除限界分子量は少なくとも１０００万以上であり、ピークのテーリングが無いように設定することが好ましい。通常、希釈濃度は０．１質量／体積％とし、注入量は２００μＬとする。
【００８８】
エポキシ化合物（Ａ１）の重量平均分子量は９００以上である。９００以上であることで、サイジング剤を塗布した炭素繊維の収束性が向上し、高次加工性が良好になる。５０００以下であることが好ましい。５０００以下になることでサイジング剤の取り扱い性が容易になること、得られた炭素繊維が硬くなりにくく、樹脂含浸性が良好になるため好ましい。より好ましい範囲は１１００以上、２０００以下である。
【００８９】
エポキシ化合物（Ａ２）の重量平均分子量は９００未満ある。９００未満であることで、サイジング剤を塗布した炭素繊維の接着性が向上する。２００以上であることが好ましい。２００以上にすることでサイジング剤を塗布した後に、炭素繊維とサイジング剤の間に強固な結合を形成させるために、熱処理を行う際にも揮発しにくくなるため、サイジング剤が繊維表面に残りやすく接着性が向上するためこのましい。より好ましい範囲は３００以上、７００以下である。
【００９０】
高分子量エポキシ化合物（Ａ１）と（Ｂ）成分のみからなるサイジング剤を塗布した炭素繊維は、高分子量エポキシ化合物を用いたことにより剛直な界面層を形成することが可能であるという利点に加えて、高い収束性を付与することができることから、得られるサイジング剤を塗布した炭素繊維は高次加工性が良好になる。しかし、その一方、その化合物の分子量の高さによる動きにくさに由来して、分子量の低いエポキシ化合物（Ａ２）からなるサイジング剤と比較して接着性が少し劣ることが確認されている。
【００９１】
また、低分子量エポキシ化合物（Ａ２）と（Ｂ）成分のみからなるサイジング剤を塗布した炭素繊維はエポキシ化合物の自由度が高く、得られるサイジング剤塗布炭素繊維の接着性をさらに向上することが可能である。しかし、柔軟性が高く収束性に若干劣ることが確認されている。
【００９２】
本発明において、自由度の高い低分子量エポキシ化合物（Ａ２）と高分子量エポキシ化合物（Ａ１）の相乗効果により、特定の混合割合で混合した場合において、高い接着性および収束性を効果的に向上させることができる。
【００９３】
本発明において、重量平均分子量９００以上の１個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ１）および重量平均分子量９００未満の１個以上のエポキシ化合物（Ａ２）は同一の骨格を有するエポキシ化合物でも良いし、異なる骨格を有するエポキシ化合物でも良いが、異なる骨格を有するエポキシ化合物を用いることがより好ましい。異なる骨格を有するエポキシ化合物を用いることで、接着性および収束性以外にも、柔軟性、長期保管時の経時安定性などを任意に付与することができるため好ましい。なお、本発明における同一の骨格とは、化合物の基本となる構造式は同一であるが、繰り返し単位数が異なることで分子量の異なる化合物を示す。
【００９４】
本発明において、エポキシ化合物（Ａ１）およびエポキシ化合物（Ａ２）は分子内に１個以上のエポキシ基を有する。そのことにより、炭素繊維とサイジング剤中のエポキシ基の強固な結合を形成することができる。分子内のエポキシ基は、２個以上であることが好

ましく、３個以上であることがより好ましい。分子内に３個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物であると、１個のエポキシ基が炭素繊維表面の酸素含有官能基と共有結合を形成した場合でも、残りの２個以上のエポキシ基がマトリックス樹脂と共有結合または水素結合を形成することができ、接着性がさらに向上するため好ましい。エポキシ基の数の上限は特にないが、接着性の観点からは１０個で十分である。

【００９５】

本発明において、エポキシ化合物（Ａ１）および／またはエポキシ化合物（Ａ２）は２種以上の官能基を３個以上有するエポキシ化合物であることが好ましく、２種以上の官能基を４個以上有するエポキシ化合物であることがより好ましい。エポキシ化合物が有する官能基は、エポキシ基以外に、水酸基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ウレア基、スルホニル基、またはスルホ基から選択されるものが好ましい。分子内に３個以上のエポキシ基または他の官能基を有するエポキシ化合物であると、１個のエポキシ基が炭素繊維表面の酸素含有官能基と共有結合を形成した場合でも、残りの２個以上のエポキシ基または他の官能基がマトリックス樹脂と共有結合または水素結合を形成することができ、接着性がさらに向上する。エポキシ基を含む官能基の数の上限は特にないが、接着性の観点から１０個で十分である。

【００９６】

本発明において、エポキシ化合物（Ａ１）および／またはエポキシ化合物（Ａ２）のエポキシ当量は、３６０ｇ／ｍｏｌ未満であることが好ましく、より好ましくは２７０ｇ／ｍｏｌ未満であり、さらに好ましくは１８０ｇ／ｍｏｌ未満である。エポキシ当量が３６０ｇ／ｍｏｌ未満であると、高密度で共有結合が形成され、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性がさらに向上する。エポキシ当量の下限は特にないが、９０ｇ／ｍｏｌ以上であれば接着性の観点から十分である。

【００９７】

本発明において、エポキシ化合物（Ａ１）および／またはエポキシ化合物（Ａ２）は分子内に芳香環を１個以上有することが好ましく、芳香環を２個以上有することがより好ましい。サイジング剤塗布炭素繊維とマトリックス樹脂とからなる繊維強化複合材料において、炭素繊維近傍のいわゆる界面層は、炭素繊維あるいはサイジング剤の影響を受け、マトリックス樹脂とは異なる特性を有する場合がある。エポキシ化合物が芳香環を１個以上有すると、剛直な界面層が形成され、炭素繊維とマトリックス樹脂との間の応力伝達能力が向上し、繊維強化複合材料の０°引張強度等の力学特性が向上する。芳香環の数の上限は特にないが、力学特性の観点から１０個で十分である。

【００９８】

本発明において、エポキシ化合物（Ａ１）および／またはエポキシ化合物（Ａ２）は、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、またはテトラグリシジルジアミノジフェニルメタンのいずれかであることが好ましい。これらのエポキシ樹脂は、エポキシ基数が多く、エポキシ当量が小さく、かつ、２個以上の芳香環を有しており、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性を向上させることに加え、繊維強化複合材料の０°引張強度等の力学特性を向上させる。より好ましくは、フェノールノボラック型エポキシ樹脂およびクレゾールノボラック型エポキシ樹脂である。ノボラック型エポキシ樹脂は、重合度を任意に制御することが可能であることから、本発明の目的に適う分子量範囲の化合物を得ることができることから好ましい。

【００９９】

本発明で用いるエポキシ化合物（Ａ１）および／またはエポキシ化合物（Ａ２）は、柔軟性が求められる用途においては、分子内に芳香環を持たないエポキシ化合物を用いることが好ましい。

【０１００】

本発明において、エポキシ化合物（Ａ１）および／またはエポキシ化合物（Ａ２）は、柔軟性の観点、重合度を制御することで本発明の特徴である分子量を制御することが可能であるという観点から、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリ

コール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、ポリブチレングリコール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、グリセロール、ジグリセロール、ポリグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、およびアラビトールと、エピクロロヒドリンとの反応により得られるグリシジルエーテル型エポキシ化合物がより好ましい。

【０１０１】

本発明において、エポキシ基（Ａ１）およびエポキシ化合物（Ａ２）のエポキシ化合物の具体例としては、例えば、ポリオールから誘導されるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、複数活性水素を有するアミンから誘導されるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ポリカルボン酸から誘導されるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、および分子内に複数の２重結合を有する化合物を酸化して得られるエポキシ樹脂が挙げられる。

【０１０２】

エポキシ化合物（Ａ１）および／またはエポキシ化合物（Ａ２）は２種以上のエポキシ化合物を混合しても良い。

【０１０３】

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＡＤ、ビスフェノールＳ、テトラブロモビスフェノールＡ、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ヒドロキノン、レゾルシノール、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’，５，５’－テトラメチルビフェニル、１，６－ジヒドロキシナフタレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、トリス（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン、およびテトラキス（ｐ－ヒドロキシフェニル）エタンとエピクロロヒドリンとの反応により得られるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。また、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、ポリブチレングリコール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールＡ、水添ビスフェノールＦ、グリセロール、ジグリセロール、ポリグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、およびアラビトールと、エピクロロヒドリンとの反応により得られるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂も例示される。また、このグリシジルエーテル型エポキシ樹脂として、ジシクロペンタジエン骨格を有するグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、およびビフェニルアラルキル骨格を有するグリシジルエーテル型エポキシ樹脂も例示される。

【０１０４】

グリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジグリシジル－ｏ－トルイジン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ｍ－キシリレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルメタンおよび９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレンが挙げられる。

【０１０５】

さらに、例えば、グリシジルアミン型エポキシ樹脂として、ｍ－アミノフェノール、ｐ－アミノフェノール、および４－アミノ－３－メチルフェノールのアミノフェノール類の水酸基とアミノ基の両方を、エピクロロヒドリンと反応させて得られるエポキシ樹脂が挙げられる。

【０１０６】

グリシジルエステル型エポキシ樹脂としては、例えば、フタル酸、テレフタル酸、ヘキ

サヒドロフタル酸、およびダイマー酸を、エピクロロヒドリンと反応させて得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂が挙げられる。

【０１０７】

分子内に複数の２重結合を有する化合物を酸化させて得られるエポキシ樹脂としては、例えば、分子内にエポキシシクロヘキサン環を有するエポキシ樹脂が挙げられる。さらに、このエポキシ樹脂としては、エポキシ化大豆油が挙げられる。

【０１０８】

本発明に使用するエポキシ化合物として、これらのエポキシ樹脂以外にも、トリグリシジルイソシアヌレートのようなエポキシ樹脂が挙げられる。さらには、上に挙げたエポキシ樹脂を原料として合成されるエポキシ樹脂、例えば、ビスフェノールＡジグリシジルエーテルとトリレンジイソシアネートからオキサゾリドン環生成反応により合成されるエポキシ樹脂が挙げられる。

【０１０９】

本発明において、エポキシ化合物は１個以上のエポキシ基と、水酸基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ウレア基、スルホニル基、およびスルホ基から選ばれる、少なくとも１個以上の官能基を有するエポキシ化合物が好ましい。その具体例として、例えば、エポキシ基と水酸基を有する化合物、エポキシ基とアミド基を有する化合物、エポキシ基とイミド基を有する化合物、エポキシ基とウレタン基を有する化合物、エポキシ基とウレア基を有する化合物、エポキシ基とスルホニル基を有する化合物、エポキシ基とスルホ基を有する化合物が挙げられる。

【０１１０】

エポキシ基と水酸基を有する化合物としては、例えば、ソルビトール型ポリグリシジルエーテルおよびグリセロール型ポリグリシジルエーテル等が挙げられ、具体的にはデナコール（商標登録）ＥＸ－６１１、ＥＸ－６１２、ＥＸ－６１４、ＥＸ－６１４Ｂ、ＥＸ－６２２、ＥＸ－５１２、ＥＸ－５２１、ＥＸ－４２１、ＥＸ－３１３、ＥＸ－３１４およびＥＸ－３２１（ナガセケムテックス株式会社製）等が挙げられる。

【０１１１】

エポキシ基とアミド基を有する化合物としては、例えば、グリシジルベンズアミド、アミド変性エポキシ樹脂等が挙げられる。アミド変性エポキシはジカルボン酸アミドのカルボキシル基に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂のエポキシ基を反応させることによって得ることができる。

【０１１２】

エポキシ基とイミド基を有する化合物としては、例えば、グリシジルフタルイミド等が挙げられる。具体的にはデナコール（商標登録）ＥＸ－７３１（ナガセケムテックス株式会社製）等が挙げられる。

【０１１３】

エポキシ基とウレタン基を有する化合物としては、例えば、ウレタン変性エポキシ樹脂が挙げられ、具体的にはアデカレジン（商標登録）ＥＰＵ－７８－１３Ｓ、ＥＰＵ－６、ＥＰＵ－１１、ＥＰＵ－１５、ＥＰＵ－１６Ａ、ＥＰＵ－１６Ｎ、ＥＰＵ－１７Ｔ－６、ＥＰＵ－１３４８およびＥＰＵ－１３９５（株式会社ＡＤＥＫＡ製）等が挙げられる。または、ポリエチレンオキサイドモノアルキルエーテルの末端水酸基に、その水酸基量に対する反応当量の多価イソシアネートを反応させ、次いで得られた反応生成物のイソシアネート残基に多価エポキシ樹脂内の水酸基と反応させることによって得ることができる。ここで、用いられる多価イソシアネートとしては、２，４－トリレンジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート、パラフェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネートおよびビフェニル－２，４，４’－トリイソシアネートなどが挙げられる。

【０１１４】

エポキシ基とウレア基を有する化合物としては、例えば、ウレア変性エポキシ樹脂等が

挙げられる。ウレア変性エポキシはジカルボン酸ウレアのカルボキシル基に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂のエポキシ基を反応させることによって得ることができる。

【０１１５】

エポキシ基とスルホニル基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールＳ型エポキシ等が挙げられる。

【０１１６】

エポキシ基とスルホ基を有する化合物としては、例えば、ｐ－トルエンスルホン酸グリシジルおよび３－ニトロベンゼンスルホン酸グリシジル等が挙げられる。

【０１１７】

本発明において、（Ａ）成分が、重量平均分子量９００以上の１個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ１）が（Ａ）成分１００質量部に対して３０～７０質量部含む。エステル化合物（Ａ１）を３０質量部以上含むことで、高分子量エポキシ化合物を有したことによる収束性の向上による高次加工性が向上し、かつ、剛直な界面層の形成が効果的に現れ、力学特性が向上する。エポキシ化合物（Ａ１）は４０～７０質量部がより好ましい。重量平均分子量９００未満の１個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（Ａ２）が（Ａ）成分１００質量部に対して３０～７０質量部を少なくとも含む組成物である。エステル化合物（Ａ２）を３０質量部以上含むことで、接着性が向上するため好ましい。好ましい範囲は３０～６０質量部である。

【０１１８】

エポキシ化合物（Ａ１）およびエポキシ化合物（Ａ２）はそれぞれ１種類であっても良いし、複数を組み合わせても良い。

【０１１９】

以下、（Ｂ）成分の（Ｂ１）～（Ｂ３）について順に説明する。

【０１２０】

本発明で用いられる（Ｂ１）分子量が１００ｇ／ｍｏｌ以上の３級アミン化合物および／または３級アミン塩は、（Ａ）エポキシ化合物１００質量部に対して、０．１～２５質量部配合することが必要であり、０．５～２０質量部配合することが好ましく、２～１５質量部配合することがより好ましく、２～８質量部配合することがさらに好ましい。配合量が０．１質量部未満であると、（Ａ）エポキシ化合物と炭素繊維表面の酸素含有官能基との間の共有結合形成が促進されず、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性が不十分となる。一方、配合量が２５質量部を超えると、（Ｂ１）が炭素繊維表面を覆い、共有結合形成が阻害され、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性が不十分となる。

【０１２１】

本発明において用いられる、（Ｂ１）分子量が１００ｇ／ｍｏｌ以上である３級アミン化合物および／または３級アミン塩は、その分子量が１００ｇ／ｍｏｌ以上であることが必要であり、分子量は１００～４００ｇ／ｍｏｌの範囲内であることが好ましく、より好ましくは１００～３００ｇ／ｍｏｌの範囲内であり、さらに好ましくは１００～２００ｇ／ｍｏｌの範囲内である。分子量が１００ｇ／ｍｏｌ以上であると、熱処理中にも揮発が抑えられ、少量でも大きな接着性向上効果が得られる。一方、分子量が４００ｇ／ｍｏｌ以下であると、分子中における活性部位の比率が高く、やはり少量でも大きな接着性向上効果が得られる。

【０１２２】

本発明において用いられる３級アミン化合物とは、分子内に３級アミノ基を有する化合物を示す。また、本発明で用いられる３級アミン塩とは、３級アミノ基を有する化合物をプロトン供与体で中和した塩のことを示す。ここで、プロトン供与体とは、３級アミノ基を有する化合物にプロトンとして供与できる活性水素を有する化合物のことをさす。なお、活性水素とは、塩基性の化合物にプロトンとして供与される水素原子のことをさす。

【０１２３】

プロトン供与体としては、無機酸、カルボン酸、スルホン酸およびフェノール類などの

有機酸、アルコール類、メルカプタン類および１，３－ジカルボニル化合物などが挙げられる。

【０１２４】

無機酸の具体例としては、硫酸、亜硫酸、過硫酸、塩酸、過塩素酸、硝酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸およびアミド硫酸等が挙げられる。中でも、硫酸、塩酸、硝酸およびリン酸が好ましく用いられる。

【０１２５】

カルボン酸類としては、脂肪族ポリカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸、Ｓ含有ポリカルボン酸、脂肪族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸、脂肪族モノカルボン酸および芳香族モノカルボン酸に分類され、以下の化合物が挙げられる。

【０１２６】

脂肪族ポリカルボン酸の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ウンデンカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、プロピルマロン酸、ブチルマロン酸、ペンチルマロン酸、ヘキシルマロン酸、ジメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、メチルプロピルマロン酸、メチルブチルマロン酸、エチルプロピルマロン酸、ジプロピルマロン酸、メチルコハク酸、エチルコハク酸、２，２－ジメチルコハク酸、２，３－ジメチルコハク酸、２－メチルグルタル酸、３－メチルグルタル酸、３－メチル－３－エチルグルタル酸、３，３－ジエチルグルタル酸、３，３－ジメチルグルタル酸、３－メチルアジピン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびシトラコン酸等が挙げられる。

【０１２７】

芳香族ポリカルボン酸の具体例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸およびピロメリット酸等が挙げられる。

【０１２８】

Ｓ含有ポリカルボン酸の具体例としては、チオジプロピオン酸等が挙げられる。

【０１２９】

脂肪族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、グリコール酸、乳酸、酒石酸およびひまし油脂肪酸等が挙げられる。

【０１３０】

芳香族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、サリチル酸、マンデル酸、４－ヒドロキシ安息香酸、１－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸、３－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸および６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸等が挙げられる。

【０１３１】

脂肪族モノカルボン酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、オクチル酸、ペラルゴン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ウンデカン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸およびオレイン酸等が挙げられる。

【０１３２】

芳香族モノカルボン酸の具体例としては、安息香酸、ケイ皮酸、ナフトエ酸、トルイル酸、エチル安息香酸、プロピル安息香酸、イソプロピル安息香酸、ブチル安息香酸、イソブチル安息香酸、第２ブチル安息香酸、第３ブチル安息香酸、メトキシ安息香酸、エトキシ安息香酸、プロポキシ安息香酸、イソプロポキシ安息香酸、ブトキシ安息香酸、イソブトキシ安息香酸、第２ブトキシ安息香酸、第３ブトキシ安息香酸、アミノ安息香酸、Ｎ－メチルアミノ安息香酸、Ｎ－エチルアミノ安息香酸、Ｎ－プロピルアミノ安息香酸、Ｎ－イソプロピルアミノ安息香酸、Ｎ－ブチルアミノ安息香酸、Ｎ－イソブチルアミノ安息香酸、Ｎ－第２ブチルアミノ安息香酸、Ｎ－第３ブチルアミノ安息香酸、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ安息香酸、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ安息香酸、ニトロ安息香酸およびフロロ安息香酸等が挙げられる。

【０１３３】
以上のカルボン酸類のうち、芳香族ポリカルボン酸、脂肪族モノカルボン酸、芳香族カルボン酸が好ましく用いられ、具体的には、フタル酸、ギ酸、オクチル酸が好ましく用いられる。
【０１３４】
スルホン酸としては、脂肪族スルホン酸と芳香族スルホン酸に分類でき、以下の化合物が挙げられる。
【０１３５】
脂肪族スルホン酸の中でも、１価の飽和脂肪族スルホン酸の具体例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、イソプロピルスルホン酸、ブタンスルホン酸、イソブチルスルホン酸、ｔｅｒｔ－ブチルスルホン酸、ペンタンスルホン酸、イソペンチルスルホン酸、ヘキサンスルホン酸、ノナンスルホン酸、デカンスルホン酸、ウンデカンスルホン酸、ドデカンスルホン酸、トリデカンスルホン酸、テトラデカンスルホン酸、ｎ－オクチルスルホン酸、ドデシルスルホン酸およびセチルスルホン酸等が挙げられる。
【０１３６】
脂肪族スルホン酸は不飽和脂肪族スルホン酸であってもよく、１価の不飽和脂肪族スルホン酸の具体例としては、エチレンスルホン酸および１－プロペン－１－スルホン酸等が挙げられる。
【０１３７】
脂肪族スルホン酸の中でも、２価以上の脂肪族スルホン酸の具体例としては、メチオン酸、１，１－エタンジスルホン酸、１，２－エタンジスルホン酸、１，１－プロパンジスルホン酸、１，３－プロパンジスルホン酸およびポリビニルスルホン酸等が挙げられる。
【０１３８】
脂肪族スルホン酸は水酸基を有するオキシ脂肪族スルホン酸であってもよく、オキシ脂肪族スルホン酸の具体例としては、イセチオン酸および３－オキシ－プロパンスルホン酸等が挙げられる。
【０１３９】
脂肪族スルホン酸はスルホ脂肪族カルボン酸であってもよく、スルホ脂肪族カルボン酸の具体例としては、スルホ酢酸およびスルホコハク酸等が挙げられる。
【０１４０】
脂肪族スルホン酸はスルホ脂肪族カルボン酸エステルであってもよく、スルホ脂肪族カルボン酸エステルの具体例としては、ジ（２－エチルヘキシル）スルホコハク酸等が挙げられる。
【０１４１】
脂肪族スルホン酸はフルオロスルホン酸であってもよく、フルオロスルホン酸の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロエタンスルホン酸、パーフルオロプロパンスルホン酸、パーフルオロイソプロピルスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロイソブチルスルホン酸、パーフルオロ－ｔｅｒｔ－ブチルスルホン酸、パーフルオロペンタンスルホン酸、パーフルオロイソペンチルスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロノナンスルホン酸、パーフルオロデカンスルホン酸、パーフルオロウンデカンスルホン酸、パーフルオロドデカンスルホン酸、パーフルオロトリデカンスルホン酸、パーフルオロテトラデカンスルホン酸、パーフルオロ－ｎ－オクチルスルホン酸、パーフルオロドデシルスルホン酸およびパーフルオロセチルスルホン酸等が挙げられる。
【０１４２】
芳香族スルホン酸の中でも、１価の芳香族スルホン酸の具体例としては、ベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、ｏ－トルエンスルホン酸、ｍ－トルエンスルホン酸、ｏ－キシレン－４－スルホン酸、ｍ－キシレン－４－スルホン酸、４－エチルベンゼンスルホン酸、４－プロピルベンゼンスルホン酸、４－ブチルベンゼンスルホン酸、４－ドデ

シルベンゼンスルホン酸、４－オクチルベンゼンスルホン酸、２－メチル－５－イソプロピルベンゼンスルホン酸、２－ナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、ｔ－ブチルナフタレンスルホン酸、２，４，５－トリクロロベンゼンスルホン酸、ベンジルスルホン酸およびフェニルエタンスルホン酸等が挙げられる。

【０１４３】

芳香族スルホン酸の中でも、２価以上の芳香族スルホン酸の具体例としては、ｍ－ベンゼンジスルホン酸、１，４－ナフタレンジスルホン酸、１，５－ナフタレンジスルホン酸、１，６－ナフタレンジスルホン酸、２，６－ナフタレンジスルホン酸、２，７－ナフタレンジスルホン酸、１，３，６－ナフタレントリスルホン酸およびスルホン化ポリスチレン等が挙げられる。

【０１４４】

芳香族スルホン酸の中でも、オキシ芳香族スルホン酸の具体例としては、フェノール－２－スルホン酸、フェノール－３－スルホン酸、フェノール－４－スルホン酸、アニソール－ｏ－スルホン酸、アニソール－ｍ－スルホン酸、フェネトール－ｏ－スルホン酸、フェネトール－ｍ－スルホン酸、フェノール－２，４－ジスルホン酸、フェノール－２，４，６－トリスルホン酸、アニソール－２，４－ジスルホン酸、フェネトール－２，５－ジスルホン酸、２－オキシトルエン－４－スルホン酸、ピロカテキン－４－スルホン酸、ベラトロール－４－スルホン酸、レゾルシン－４－スルホン酸、２－オキシ－１－メトキシベンゼン－４－スルホン酸、１，２－ジオキシベンゼン－３，５－ジスルホン酸、レゾルシン－４，６－ジスルホン酸、ヒドロキノンスルホン酸、ヒドロキノン－２，５－ジスルホン酸および１，２，３－トリオキシベンゼン－４－スルホン酸等が挙げられる。

【０１４５】

芳香族スルホン酸はスルホ芳香族カルボン酸であってもよく、スルホ芳香族カルボン酸の具体例としては、ｏ－スルホ安息香酸、ｍ－スルホ安息香酸、ｐ－スルホ安息香酸、２，４－ジスルホ安息香酸、３－スルホフタル酸、３，５－ジスルホフタル酸、４－スルホイソフタル酸、２－スルホテレフタル酸、２－メチル－４－スルホ安息香酸、２－メチル－３，５－ジスルホ安息香酸、４－プロピル－３－スルホ安息香酸、２，４，６－トリメチル－３－スルホ安息香酸、２－メチル－５－スルホテレフタル酸、５－スルホサリチル酸および３－オキシ－４－スルホ安息香酸等が挙げられる。

【０１４６】

芳香族スルホン酸はチオ芳香族スルホン酸であってもよく、チオ芳香族スルホン酸の具体例としては、チオフェノールスルホン酸、チオアニソール－４－スルホン酸およびチオフェネトール－４－スルホン酸等が挙げられる。

【０１４７】

芳香族スルホン酸の中でも、その他官能基を有する具体例としては、ベンズアルデヒド－ｏ－スルホン酸、ベンズアルデヒド－２，４－ジスルホン酸、アセトフェノン－ｏ－スルホン酸、アセトフェノン－２，４－ジスルホン酸、ベンゾフェノン－ｏ－スルホン酸、ベンゾフェノン－３，３'－ジスルホン酸、４－アミノフェノール－３－スルホン酸、アントラキノン－１－スルホン酸、アントラキノン－２－スルホン酸、アントラキノン－１，５－ジスルホン酸、アントラキノン－１，８－ジスルホン酸、アントラキノン－２，６－ジスルホン酸および２－メチルアントラキノン－１－スルホン酸等が挙げられる。

【０１４８】

以上のスルホン酸類のうち、１価の芳香族スルホン酸が好ましく用いられ、具体的には、ベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、ｏ－トルエンスルホン酸およびｍ－トルエンスルホン酸が好ましく用いられる。

【０１４９】

また、フェノール類としては、１分子中に１個の活性水素を含むものの具体例としては、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ｎ－プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ｎ－ブチルフェノール、ｓｅｃ－ブチルフェノール、ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、シクロヘキシルフェノール、ジメチルフェノール、メチル－ｔｅｒｔ－ブチルフ

ェノール、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、クロロフェノール、ブロモフェノール、ニトロフェノール、メトキシフェノールおよびサリチル酸メチル等が挙げられる。

【０１５０】

１分子中に２個の活性水素を含むフェノール類の具体例としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、メチルヒドロキノン、ｔｅｒｔ－ブチルヒドロキノン、ベンジルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、ジメチルヒドロキノン、メチル－ｔｅｒｔ－ブチルヒドロキノン、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、メチルレゾルシノール、ｔｅｒｔ－ブチルレゾルシノール、ベンジルレゾルシノール、フェニルレゾルシノール、ジメチルレゾルシノール、メチル－ｔｅｒｔ－ブチルレゾルシノール、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルレゾルシノール、トリメチルレゾルシノール、メトキシレゾルシノール、メチルカテコール、ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、ベンジルカテコール、フェニルカテコール、ジメチルカテコール、メチル－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、トリメチルカテコール、メトキシカテコール、ビフェノール、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’，５，５’－テトラメチルビフェニル、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’，５，５’－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチルビフェニル等のビフェノール類、ビスフェノールＡ、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’，５，５’－テトラメチルビスフェノールＡ、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’，５，５’－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチルビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’，５，５’－テトラメチルビスフェノールＦ、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’，５，５’－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチルビスフェノールＦ、ビスフェノールＡＤ、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’，５，５’－テトラメチルビスフェノールＡＤ、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’，５，５’－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチルビスフェノールＡＤが挙げられる。

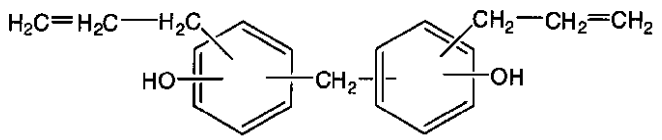
【０１５１】

さらに、１分子中に２個の活性水素を含むフェノール類として、下記の構造式（ＸＩＩＩ）、

【０１５２】

【化１７】

式（ＸＩＩＩ）



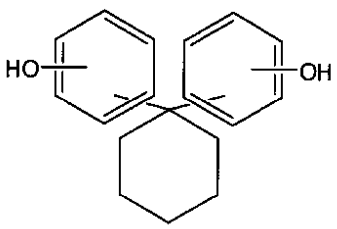
【０１５３】

構造式（ＸＩＶ）、

【０１５４】

【化１８】

式（ＸＩＶ）



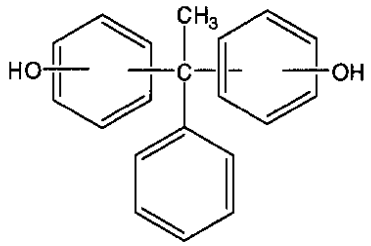
【０１５５】

構造式（ＸＶ）、

【０１５６】

【化１９】

式（ＸＶ）



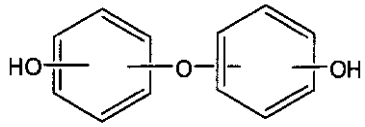
【０１５７】

構造式（ＸＶＩ）、

【０１５８】

【化２０】

式（ＸＶＩ）



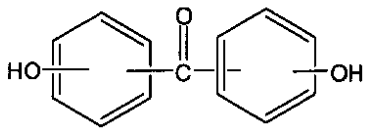
【０１５９】

構造式（ＸＶＩＩ）、

【０１６０】

【化２１】

式（ＸＶＩＩ）



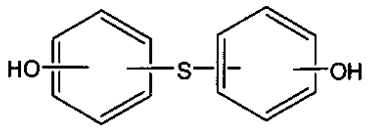
【０１６１】

構造式（ＸＶＩＩＩ）、

【０１６２】

【化２２】

式（ＸＶＩＩＩ）



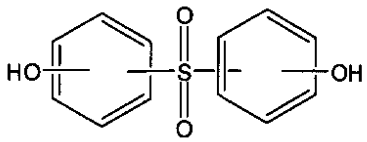
【０１６３】

または構造式（ＸＩＸ）

【０１６４】

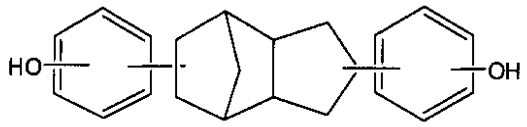
【化２３】

式（ＸＩＸ）



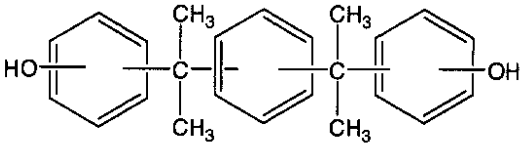
【０１６５】
で示されるビスフェノール類等、テルペンフェノール、構造式（ＸＸ）
【０１６６】
【化２４】

式（ＸＸ）



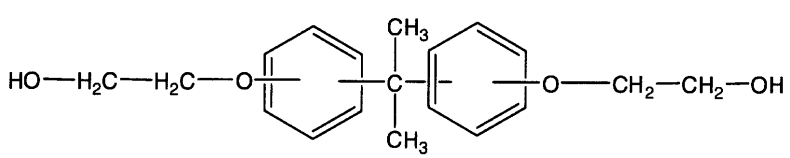
【０１６７】
構造式（ＸＸＩ）
【０１６８】
【化２５】

式（ＸＸＩ）



【０１６９】
で示される化合物等が挙げられる。１分子中に３個の活性水素を含むフェノール類の具体例としては、トリヒドロキシベンゼンおよびトリス（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン等が挙げられる。１分子中に４個の活性水素を含むフェノール類の具体例として、テトラキス（ｐ－ヒドロキシフェニル）エタン等が挙げられる。また、それ以外のフェノール類の具体例として、フェノール、アルキルフェノールおよびハロゲン化フェノール等とホルムアルデヒドとの反応により得られるフェノールノボラックが挙げられる。
【０１７０】
以上のフェノール類のうち、フェノールおよびフェノールノボラックが好ましく用いられる。
【０１７１】
また、アルコール類としては、１分子中に２個の水酸基を含むものが例示され、例えば、１，２－エタンジオール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，１－ジメチル－１，３－プロパンジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ドデカヒドロビスフェノールＡ、構造式（ＸＸＩＩ）
【０１７２】
【化２６】

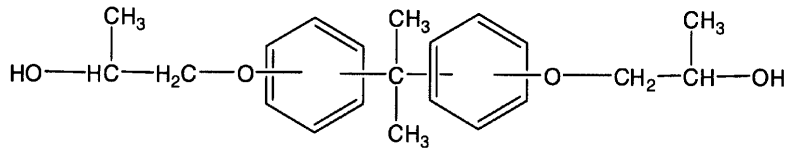
式（ＸＸＩＩ）



【０１７３】
で表されるビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物、構造式（ＸＸＩＩＩ）
【０１７４】

【化２７】

式（ＸＸＩＩＩ）



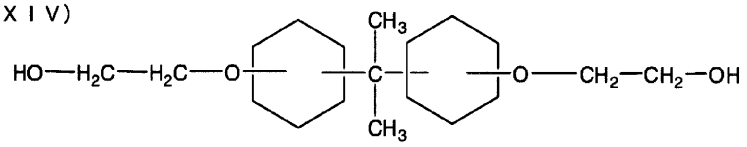
【０１７５】

で表されるビスフェノールＡのプロピレンオキサイド付加物、構造式（ＸＸＩＶ）

【０１７６】

【化２８】

式（ＸＸＩＶ）



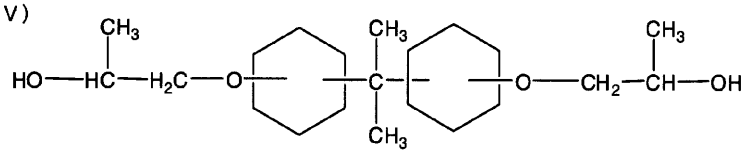
【０１７７】

で表されるドデカヒドロビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物、構造式（ＸＸＶ）

【０１７８】

【化２９】

式（ＸＸＶ）



【０１７９】

で表されるドデカヒドロビスフェノールＡのプロピレンオキサイド付加物、グリセリン、トリメチロールエタンおよびトリメチロールプロパン等が挙げられる。また、１分子中に４個の水酸基を含むアルコール類の具体例としては、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【０１８０】

また、メルカプタン類としては、１分子中に１個の活性水素を含むメルカプタン類が例示され、例えば、メタンチオール、エタンチオール、１－プロパンチオール、２－プロパンチオール、１－ブタンチオール、２－メチル－１－プロパンチオール、２－ブタンチオール、２－メチル－２－プロパンチオール、１－ペンタンチオール、１－ヘキサンチオール、１－ヘプタンチオール、１－オクタンチオール、シクロペンタンチオール、シクロヘキサンチオール、ベンジルメルカプタン、ベンゼンチオール、トルエンチオール、クロロベンゼンチオール、ブロモベンゼンチオール、ニトロベンゼンチオールおよびメトキシベンゼンチオール等が挙げられる。

【０１８１】

１分子中に２個の活性水素を含むメルカプタン類の具体例としては、１，２－エタンジチオール、１，３－プロパンジチオール、１，４－ブタンジチオール、１，５－ペンタンジチオール、２，２’－オキシジエタンチオール、１，６－ヘキサンジチオール、１，２－シクロヘキサンジチオール、１，３－シクロヘキサンジチオール、１，４－シクロヘキサンジチオール、１，２－ベンゼンジチオール、１，３－ベンゼンジチオールおよび１，４－ベンゼンチオール等が挙げられる。

【０１８２】

また、１，３－ジカルボニル化合物類としては、２，４－ペンタンジオン、３－メチル－２，４－ペンタンジオン、３－エチル－２，４－ペンタンジオン、３，５－ヘプタンジ

オン、４，６－ノナンジオン、２，６－ジメチル－３，５－ヘプタンジオン、２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオン、１－フェニル－１，３－ブタンジオン、１，３－ジフェニル－１，３－プロパンジオン、１，３－シクロペンタンジオン、２－メチル－１，３－シクロペンタンジオン、２－エチル－１，３－シクロペンタンジオン、１，３－シクロヘキサンジオン、２－メチル－１，３－シクロヘキサンジオン、２－エチル－シクロヘキサンジオン、１，３－インダンジオン、アセト酢酸エチルおよびマロン酸ジエチル等が挙げられる。

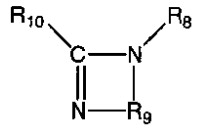
【０１８３】

本発明において用いられる、（Ｂ１）分子量が１００ｇ／ｍｏｌ以上の３級アミン化合物および／または３級アミン塩は、次の一般式（ＩＩＩ）

【０１８４】

【化３０】

式（ＩＩＩ）



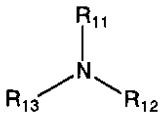
【０１８５】

（式中、R_8は炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。R_9は、炭素数２～２２のアルキレン基、炭素数２～２２のアルケニレン基、または炭素数２～２２のアルキニレン基のいずれかを表す。R_{10}は、水素または炭素数１～２２の炭化水素基を表し、炭化水素基は水酸基を有していてもよく、前記炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。または、R_8とR_{10}は結合して炭素数２～１１のアルキレン基を形成してもよい）、一般式（ＩＶ）

【０１８６】

【化３１】

式（ＩＶ）



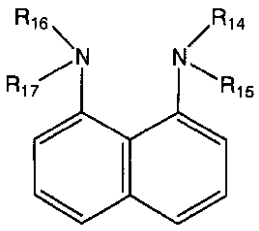
【０１８７】

（式中、R_{11}～R_{13}は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）、一般式（Ｖ）

【０１８８】

【化３２】

式（Ｖ）



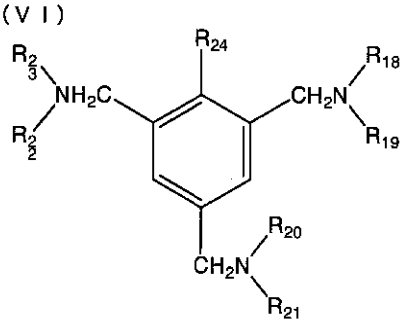
【０１８９】

（式中、R_{14}～R_{17}は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）、一般式（ＶＩ）

【０１９０】

【化３３】

式（ＶＩ）



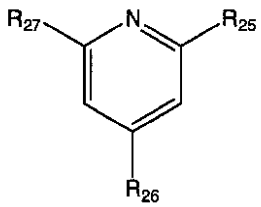
【０１９１】

（式中、R_{18}～R_{23}は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。R_{24}は、水酸基、または炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）、一般式（ＶＩＩ）

【０１９２】

【化３４】

式（ＶＩＩ）



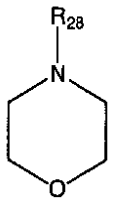
【０１９３】

（式中、R_{25}～R_{27}は、それぞれ炭素数１～８の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよい）および一般式（ＶＩＩＩ）

【０１９４】

【化３５】

式（ＶＩＩＩ）



【０１９５】

（式中、R_{28}は、炭素数１～８の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよい）からなる群から選択されるいずれか１つの３級アミン化合物および／または３級アミン塩であることが好ましい。

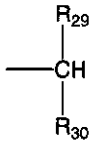
【０１９６】

また、上記一般式（ＩＶ）で示される化合物において、Ｒ$_{11}$～Ｒ$_{13}$の少なくとも１つが、好適には少なくとも２つが一般式（ＩＸ）

【０１９７】

【化３６】

式（ＩＸ）



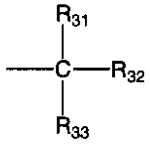
【０１９８】

（式中、Ｒ$_{29}$、Ｒ$_{30}$は、それぞれ炭素数１～２０の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のＣＨ$_2$基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。但し、Ｒ$_{29}$とＲ$_{30}$の炭素数の合算値が２１以下である）、または一般式（Ｘ）

【０１９９】

【化３７】

式（Ｘ）



【０２００】

（式中、Ｒ$_{31}$～Ｒ$_{33}$は、それぞれ水酸基または炭素数１～１９の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のＣＨ$_2$基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。但し、Ｒ$_{31}$とＲ$_{32}$とＲ$_{33}$の炭素数の合算値が２１以下である）で示される分岐構造を有し、かつ、少なくとも１以上の水酸基を有していることが好ましい。

【０２０１】

本発明の上記一般式（ＩＩＩ）～（ＶＩ）のＲ$_8$、Ｒ$_{11}$～Ｒ$_{23}$は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のＣＨ$_2$基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。炭素数を１～２２の間にすることで、分子構造の立体障害が適度に小さく反応促進効果が高くなり、接着性が向上する。より好ましくは１～１４の範囲内であり、さらに好ましくは１～８の範囲内である。一方、炭素数が２２を超える場合、分子構造の立体障害がやや大きく反応促進効果が低くなる場合がある。

【０２０２】

本発明の上記一般式（ＶＩ）のＲ$_{24}$は、水酸基、または炭素数１～２２の炭化水素基であり、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のＣＨ$_2$基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。炭素数を１～２２の間にすることで、分子構造の立体障害が適度に小さく反応促進効果が高くなり、接着性が向上する。より好ましくは１～１４の範囲内であり、さらに好ましくは１～８の範囲内である。一方、炭素数が２２を超える場合、分子構造の立体障害がやや大きく反応促進効果が低くなる場合がある。

【０２０３】

本発明の上記一般式（ＩＩＩ）のＲ$_9$は、炭素数２～２２のアルキレン基、炭素数２～２２のアルケニレン基、または炭素数２～２２のアルキニレン基のいずれかを表す。炭素数を２～２２の間にすることで、分子構造の立体障害が適度に小さく反応促進効果が高くなり、接着性が向上する。より好ましくは３～２２の範囲内であり、より好ましくは３～

１４の範囲内であり、さらに好ましくは３～８の範囲内である。一方、炭素数が２２を超える場合、分子構造の立体障害がやや大きく反応促進効果が低くなる場合がある。

【０２０４】

本発明の上記一般式（ＩＩＩ）のR_{10}は、水素または炭素数１～２２の炭化水素基であり、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。炭素数を１～２２の間にすることで、分子構造の立体障害が適度に小さく反応促進効果が高くなり、接着性が向上する。より好ましくは１～１４の範囲内であり、さらに好ましくは１～８の範囲内である。一方、炭素数が２２を超える場合、分子構造の立体障害がやや大きく反応促進効果が低くなる場合がある。

【０２０５】

本発明の上記一般式（ＶＩＩ）のR_{25}～R_{27}は、それぞれ炭素数１～８の炭化水素基であり、該炭化水素基は水酸基を有していてもよい。炭素数を１～８の間にすることで、分子構造の立体障害が適度に小さく反応促進効果が高くなり、接着性が向上する。

【０２０６】

本発明の上記一般式（ＩＸ）のR_{29}、R_{30}は、それぞれ炭素数１～２０の炭化水素基であり、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。また、R_{29}とR_{30}の炭素数の合算値が２１以下であることが好ましい。R_{29}とR_{30}の炭素数の合算値を２１以下にすることで、分子構造の立体障害が適度に小さく反応促進効果が高くなり、接着性が向上する。R_{29}、R_{30}は、それぞれ炭素数１～１４が好ましく、１～８の範囲内がさらに好ましい。また、R_{29}、R_{30}は水酸基を有するものが好ましい。上記一般式（ＩＸ）の化合物において、水酸基を有することで、炭素繊維表面官能基への相互作用が高まり、効率的に炭素繊維表面官能基のプロトンを引き抜き、エポキシとの反応性を高めることができる。

【０２０７】

本発明の上記一般式（Ｘ）のR_{31}～R_{33}は、それぞれ水酸基または炭素数１～１９の炭化水素基であり、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。また、R_{31}とR_{32}とR_{33}の炭素数の合算値が２１以下であることが好ましい。R_{31}～R_{33}の炭素数の合算値を２１以下にすることで、分子構造の立体障害が適度に小さく反応促進効果が高くなり、接着性が向上する。R_{31}～R_{33}は、それぞれ炭素数１～１４が好ましく、１～８の範囲内がさらに好ましい。また、R_{31}～R_{33}は水酸基を有するものが好ましい。上記一般式（ＩＸ）の化合物において、水酸基を有することで、炭素繊維表面官能基への相互作用が高まり、効率的に炭素繊維表面官能基のプロトンを引き抜き、エポキシとの反応性を高めることができる。

【０２０８】

ここで、炭素数１～２２の炭化水素基とは、炭素原子と水素原子のみからなる基であり、飽和炭化水素基および不飽和炭化水素基のいずれでも良く、環構造を含んでも含まなくても良い。炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、オレイル基、ドコシル基、ベンジル基およびフェニル基等が挙げられる。

【０２０９】

また、炭素数１～２２の炭化水素基は、炭化水素基中のCH_2基が－Ｏ－により置換されたものであってもよい。炭素数１～２２の炭化水素基中のCH_2基が－Ｏ－により置換された場合の例としては、直鎖状のものとして、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、フェノキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、フェノキシエチル基、メトキシエトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、ポリエチレングリコール基およ

びポリプロピレングリコール基等のポリエーテル基が挙げられる。環状のものとして、例えば、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン、オキセパン、１，３－ジオキソランなどが挙げられる。

【０２１０】

また、炭素数１～２２の炭化水素基は、炭化水素基中のCH_2基が－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されたものであってもよい。炭素数１～２２の炭化水素基中のCH_2基が－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換された場合の例としては、例えば、アセトキシメチル基、アセトキシエチル基、アセトキシプロピル基、アセトキシブチル基、メタクロイルオキシエチル基およびベンゾイルオキシエチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

【０２１１】

また、炭素数１～２２の炭化水素基は、水酸基を有していてもよい。炭素数１～２２の炭化水素基が水酸基を有する場合の例としては、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ヒドロキシペンチル基、ヒドロキシヘキシル基、ヒドロキシシクロヘキシル基、ヒドロキシオクチル基、ヒドロキシデシル基、ヒドロキシドデシル基、ヒドロキシテトラデシル基、ヒドロキシヘキサデシル基、ヒドロキシオクタデシル基、ヒドロキシオレイル基およびヒドロキシドコシル基等が挙げられる。

【０２１２】

本発明の上記一般式（ＩＶ）のR_{11}～R_{13}のうちの少なくとも１つの炭素数は、２以上であることが好ましく、より好ましくは３以上であり、さらに好ましくは４以上である。R_{11}～R_{13}のうちの少なくとも１つの炭素数が２以上であると、３級アミン化合物および／または３級アミン塩が開始剤として働く副反応、例えば、エポキシ樹脂の単独重合が抑えられ、接着性がさらに向上する。また、本発明の上記一般式（ＩＶ）のR_{11}～R_{13}のうちの少なくとも２つ、好適には３つが、一般式（ＩＸ）または一般式（Ｘ）で示される分岐構造を含むことが好ましい。分岐構造を有することで立体障害性が高まり、エポキシ環同士の反応を抑え、炭素繊維表面官能基とエポキシとの反応促進効果を高めることができる。さらに、本発明の上記一般式（ＩＶ）のR_{11}～R_{13}のうちの少なくとも２つ、好適には３つが、水酸基を有するものが好ましい。水酸基を有することで、炭素繊維表面官能基への相互作用が高まり、効率的に炭素繊維表面官能基のプロトンを引き抜き、エポキシとの反応性を高めることができる。

【０２１３】

本発明において、（Ｂ１）の３級アミン化合物は、その共役酸の酸解離定数ｐＫａが９以上のものが好ましく、より好ましくは１１以上のものである。酸解離定数ｐＫａが９以上の場合、（Ｂ１）成分が炭素繊維のカルボキシル基および水酸基等の酸素含有官能基から水素イオンを引き抜きやすくなるため、炭素繊維表面の官能基と（Ａ）成分のエポキシ基との反応が促進され、接着向上効果が大きくなる。このような３級アミン化合物としては、具体的には、ＤＢＵ（ｐＫａ１２．５）、ＤＢＮ（ｐＫａ１２．７）や１，８－ビス（ジメチルアミノ）ナフタレン（ｐＫａ１２．３）等が該当する。

【０２１４】

本発明において、（Ｂ１）の３級アミン化合物および／または３級アミン塩は、沸点が１６０℃以上のものが好ましく、より好ましくは１６０～３５０℃の範囲内であり、さらに好ましくは１６０～２６０℃の範囲内である。沸点が１６０℃未満の場合、１６０～２６０℃の温度範囲で３０～６００秒熱処理する工程において、揮発が激しくなり反応促進効果が低下する場合がある。

【０２１５】

本発明において用いられる、（Ｂ１）の３級アミン化合物および／または３級アミン塩としては、脂肪族３級アミン類、芳香族含有脂肪族３級アミン類、芳香族３級アミン類および複素環式３級アミン類と、それらの塩が挙げられる。次に、具体例を挙げる。

【０２１６】

脂肪族３級アミン類の具体例としては、例えば、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリオクチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルテトラデシルアミン、ジメチルヘキサデシルアミン、ジメチルオクタデシルアミン、ジメチルオレイルアミン、ジメチルドコシルアミン、ジエチルプロピルアミン、ジエチルブチルアミン、ジエチルペンチルアミン、ジエチルヘキシルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ジエチルオクチルアミン、ジエチルデシルアミン、ジエチルドデシルアミン、ジエチルテトラデシルアミン、ジエチルヘキサデシルアミン、ジエチルオクタデシルアミン、ジエチルオレイルアミン、ジエチルドコシルアミン、ジプロピルメチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジプロピルエチルアミン、ジプロピルブチルアミン、ジブチルメチルアミン、ジブチルエチルアミン、ジブチルプロピルアミン、ジヘキシルメチルアミン、ジヘキシルメチルアミン、ジヘキシルプロピルアミン、ジヘキシルブチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルエチルアミン、ジシクロヘキシルプロピルアミン、ジシクロヘキシルブチルアミン、ジオクチルメチルアミン、ジオクチルエチルアミン、ジオクチルプロピルアミン、ジデシルメチルアミン、ジデシルエチルアミン、ジデシルプロピルアミン、ジデシルブチルアミン、ジドデシルメチルアミン、ジドデシルエチルアミン、ジドデシルプロピルアミン、ジドデシルブチルアミン、ジテトラデシルメチルアミン、ジテトラデシルエチルアミン、ジテトラデシルプロピルアミン、ジテトラデシルブチルアミン、ジヘキサデシルメチルアミン、ジヘキサデシルエチルアミン、ジヘキサデシルプロピルアミン、ジヘキサデシルブチルアミン、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリブタノールアミン、トリヘキサノールアミン、ジエチルメタノールアミン、ジプロピルメタノールアミン、ジイソプロピルメタノールアミン、ジブチルメタノールアミン、ジイソブチルメタノールアミン、ジターシャリブチルメタノールアミン、ジ（２－エチルヘキシル）メタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジプロピルエタノールアミン、ジイソプロピルエタノールアミン、ジブチルエタノールアミン、ジイソブチルエタノールアミン、ジターシャリブチルエタノールアミン、ジ（２－エチルヘキシル）エタノールアミン、ジメチルプロパノールアミン、ジエチルプロパノールアミン、ジプロピルプロパノールアミン、ジイソプロピルプロパノールアミン、ジブチルプロパノールアミン、ジイソブチルプロパノールアミン、ジターシャリブチルプロパノールアミン、ジ（２－エチルヘキシル）プロパノールアミン、メチルジメタノールアミン、エチルジメタノールアミン、プロピルジメタノールアミン、イソプロピルジメタノールアミン、ブチルジメタノールアミン、イソブチルジメタノールアミン、ターシャリブチルジメタノールアミン、（２－エチルヘキシル）ジメタノールアミン、メチルジエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、プロピルジエタノールアミン、イソプロピルジエタノールアミン、ブチルジエタノールアミン、イソブチルジエタノールアミン、ターシャリブチルジエタノールアミン、（２－エチルヘキシル）ジエタノールアミン、ジメチルアミノエトキシエタノールなどが挙げられる。

【０２１７】

脂肪族３級アミン類は、３級アミノ基を分子内に２個以上もつ化合物であってもよく、３級アミノ基を分子内に２個以上もつ化合物としては、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－１，３－プロパンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラエチル－１，３－プロパンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチル－Ｎ’，Ｎ’－ジメチル－１，３－プロパンジアミン、テトラメチル－１，６－ヘキサメチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ビス（２－ジメチルアミノエチル）エーテル、およびトリメチルアミノエチルエタノールアミンなどが挙げられる。

【０２１８】

芳香族含有脂肪族３級アミン類の具体例としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－ジプロピルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ’－ジブチルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－ジヘキシルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－ジシクロヘキシルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－ジオクチルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－ジドデシルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－ジオレイルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－ジベンジルメチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジベンジルエチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジベンジルプロピルアミン、Ｎ，Ｎ－ジベンジルブチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジベンジルヘキシルアミン、Ｎ，Ｎ－ジベンジルシクロヘキシルアミン、Ｎ，Ｎ－ジベンジルオクチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジベンジルドデシルアミン、Ｎ，Ｎ－ジベンジルオレイルアミン、トリベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－メチルエチルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－メチルプロピルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－メチルブチルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－メチルヘキシルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－メチルシクロヘキシルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－メチルオクチルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－メチルドデシルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－メチルオレイルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－メチルヘキサデシルベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－メチルオクタデシルベンジルアミン、２－（ジメチルアミノメチル）フェノール、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、２，４，６－トリス（ジエチルアミノメチル）フェノール、２，４，６－トリス（ジプロピルアミノメチル）フェノール、２，４，６－トリス（ジブチルアミノメチル）フェノール、２，４，６－トリス（ジペンチルアミノメチル）フェノール、および２，４，６－トリス（ジヘキシルアミノメチル）フェノールなどが挙げられる。

【０２１９】

芳香族３級アミン類の具体例としては、例えば、トリフェニルアミン、トリ(メチルフェニル)アミン、トリ(エチルフェニル)アミン、トリ(プロピルフェニル)アミン、トリ(ブチルフェニル)アミン、トリ(フェノキシフェニル)アミン、トリ(ベンジルフェニル)アミン、ジフェニルメチルアミン、ジフェニルエチルアミン、ジフェニルプロピルアミン、ジフェニルブチルアミン、ジフェニルヘキシルアミン、ジフェニルシクロヘキシルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジプロピルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジブチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジヘキシルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジシクロヘキシルアニリン、(メチルフェニル)ジメチルアミン、(エチルフェニル)ジメチルアミン、(プロピルフェニル)ジメチルアミン、(ブチルフェニル)ジメチルアミン、ビス(メチルフェニル)メチルアミン、ビス(エチルフェニル)メチルアミン、ビス(プロピルフェニル)メチルアミン、ビス(ブチルフェニル)メチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジ（ヒドロキシエチル）アニリン、Ｎ，Ｎ－ジ（ヒドロキシプロピル）アニリン、Ｎ，Ｎ－ジ（ヒドロキシブチル）アニリン、およびジイソプロパノール－ｐ－トルイジンなどが挙げられる。

【０２２０】

複素環式３級アミン類の具体例としては、例えば、ピコリン、イソキノリン、キノリン等のピリジン系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、モルホリン系化合物、ピペラジン系化合物、ピペリジン系化合物、ピロリジン系化合物、シクロアミジン系化合物、およびプロトンスポンジ誘導体、ヒンダードアミン系化合物が挙げられる。

【０２２１】

ピリジン系化合物としては、Ｎ，Ｎ－ジメチル－４－アミノピリジン、ビピリジンおよび２，６－ルチジン、２－ピリジンメタノール、４－ピリジンメタノール、２－ピリジンエタノール、３－ピリジンエタノールなどが挙げられる。イミダゾール系化合物としては、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－エチル－４－イミダゾール、１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾール、１－シアノエチル－２－メチルイミダゾリウムトリメリテート、１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、１－ベンジル－２－フェニルイミダゾール、１－（２－ヒドロキシエチル）イミダゾール、１－ベンジル－２－フォルミルイミダゾール、１－ベンジル－イミダゾールおよび１－アリルイミダゾールなどが挙げられる。

【０２２２】

ピラゾール系化合物としては、ピラゾールや１，４－ジメチルピラゾールなどが挙げられる。モルホリン系化合物としては、４－（２－ヒロドキシエチル）モルホリン、Ｎ－エチルモルホリン、Ｎ－メチルモルホリンおよび２，２’－ジモルホリンジエチルエーテルなどが挙げられる。ピペラジン系化合物としては、１－（２－ヒドロキシエチル）ピペラジンやＮ，Ｎ－ジメチルピペラジンなどが挙げられる。ピペリジン系化合物としては、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）ピペリジン、Ｎ－エチルピペリジン、Ｎ－プロピルピペリジン、Ｎ－ブチルピペリジン、Ｎ－ヘキシルピペリジン、Ｎ－シクロヘキシルピペリジンおよびＮ－オクチルピペリジンなどが挙げられる。ピロリジン系化合物としては、Ｎ－ブチルピロリジンおよびＮ－オクチルピロリジンなどが挙げられる。シクロアミジン系化合物としては、１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］－７－ウンデセン（ＤＢＵ）、１，５－ジアザビシクロ［４，３，０］－５－ノネン（ＤＢＮ）、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン、および５、６－ジブチルアミノ－１，８－ジアザ－ビシクロ［５，４，０］ウンデセン－７（ＤＢＡ）を挙げることができる。その他の複素環式アミン類として、ヘキサメチレンテトラミン、ヘキサエチレンテトラミンおよびヘキサプロピルテトラミンを挙げることができる。

【０２２３】

上記のＤＢＵ塩としては、具体的には、ＤＢＵのフェノール塩（Ｕ－ＣＡＴ　ＳＡ１、サンアプロ株式会社製）、ＤＢＵのオクチル酸塩（Ｕ－ＣＡＴ　ＳＡ１０２、サンアプロ株式会社製）、ＤＢＵのｐ－トルエンスルホン酸塩（Ｕ－ＣＡＴ　ＳＡ５０６、サンアプロ株式会社製）、ＤＢＵのギ酸塩（Ｕ－ＣＡＴ　ＳＡ６０３、サンアプロ株式会社製）、ＤＢＵのオルソフタル酸塩（Ｕ－ＣＡＴ　ＳＡ８１０）、およびＤＢＵのフェノールノボラック樹脂塩（Ｕ－ＣＡＴ　ＳＡ８１０、ＳＡ８３１、ＳＡ８４１、ＳＡ８５１、８８１、サンアプロ株式会社製）などが挙げられる。

【０２２４】

前記のプロトンスポンジ誘導体の具体例としては、例えば、１，８－ビス（ジメチルアミノ）ナフタレン、１，８－ビス（ジエチルアミノ）ナフタレン、１，８－ビス（ジプロピルアミノ）ナフタレン、１，８－ビス（ジブチルアミノ）ナフタレン、１，８－ビス（ジペンチルアミノ）ナフタレン、１，８－ビス（ジヘキシルアミノ）ナフタレン、１－ジメチルアミノ－８－メチルアミノ－キノリジン、１－ジメチルアミノ－７－メチル－８－メチルアミノ－キノリジン、１－ジメチルアミノ－７－メチル－８－メチルアミノ－イソキノリン、７－メチル－１，８－メチルアミノ－２，７－ナフチリジン、および２，７－ジメチル－１，８－メチルアミノ－２，７－ナフチリジンなどが挙げられる。

【０２２５】

前記のヒンダードアミン系化合物としては、ブタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸テトラキス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジニル）（例えば、ＬＡ－５２（ＡＤＥＫＡ社製））、セバシン酸ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）（例えば、ＬＡ－７２（ＡＤＥＫＡ社製）、ＴＩＮＵＶＩＮ７６５（ＢＡＳＦ社製））、炭酸＝ビス（２，２，６，６－テトラメチル－１－ウンデシルオキシピペリジン－４－イル）（例えば、ＬＡ－８１（ＡＤＥＫＡ社製））、メタクリル酸－１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル（例えば、ＬＡ－８２（ＡＤＥＫＡ社製））、マロン酸－２－（（４－メトキシフェニル）メチレン）、１，３－ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジニル）エステル、Ｃｈｉｍａｓｓｏｒｂ１１９、２－ドデシル－Ｎ－（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジニル）スクシンイミド、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸－１－ヘキサデシル－２，３，４－トリス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジニル）、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸－１，２，３－トリス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジニル）－４－トリデシル、デカン二酸－１－メチル－１０－（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジニル）、４－（エテニルオキシ）－１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジン、２－（（３，５－ビス（１，１－ジメチルエチル）－４－ヒドロキシフェニル）メチル）－２－ブチルプロパン二酸ビス（１，２，２，６，６－ペン

タメチル－４－ピペリジニル）、４－ヒドロキシ－１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジン、１，２，２，６，６－ペンタメチルピペリジン、ＬＡ－６３Ｐ（ＡＤＥＫＡ社製）、ＬＡ－６８（ＡＤＥＫＡ社製）、ＴＩＮＵＶＩＮ６２２ＬＤ（ＢＡＳＦ社製）、ＴＩＮＵＶＩＮ１４４（ＢＡＳＦ社製）などが挙げられる。

【０２２６】

これらの３級アミン化合物と３級アミン塩は、単独で用いても良いし、複数種を併用しても良い。

【０２２７】

本発明において、前記の一般式（ＩＩＩ）で示される化合物は、Ｎ－ベンジルイミダゾール、１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］－７－ウンデセン（ＤＢＵ）およびその塩、または、１，５－ジアザビシクロ［４，３，０］－５－ノネン（ＤＢＮ）およびその塩であることが好ましく、特に１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］－７－ウンデセン（ＤＢＵ）およびその塩、または、１，５－ジアザビシクロ［４，３，０］－５－ノネン（ＤＢＮ）およびその塩が好適である。

【０２２８】

本発明において、前記の一般式（ＩＶ）で示される化合物は、トリブチルアミンまたはＮ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリイソプロピルアミン、ジブチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルエチルアミンであることが好ましく、特にトリイソプロピルアミン、ジブチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジイソプロピルエチルアミンが好適である。

【０２２９】

本発明において、前記の一般式（Ｖ）で示される化合物は、１，８－ビス（ジメチルアミノ）ナフタレンであることが好ましい。

【０２３０】

本発明において、前記の一般式（ＶＩ）で示される化合物は、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールであることが好ましい。

【０２３１】

本発明において、前記の一般式（ＶＩＩ）で示される化合物は、２，６－ルチジン、４－ピリジンメタノールであることが好ましく、特に２，６－ルチジンが好適である。

【０２３２】

本発明において、前記の一般式（ＶＩＩＩ）で示される化合物は、Ｎ－エチルモルホリンであることが好ましい。

【０２３３】

これらの３級アミン化合物および３級アミン塩の中でも、炭素繊維表面官能基とエポキシ樹脂との反応促進効果が高く、かつ、エポキシ環同士の反応を抑制できるという観点から、トリイソプロピルアミン、ジブチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジイソプロピルエチルアミン、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、２，６－ルチジン、ＤＢＵ、ＤＢＵ塩、ＤＢＮ、ＤＢＮ塩および１，８－ビス（ジメチルアミノ）ナフタレンが好ましく用いられる。

【０２３４】

次に、（Ｂ２）について説明する。

【０２３５】

本発明で用いられる（Ｂ２）上記の一般式（Ｉ）または（ＩＩ）のいずれかで示される、カチオン部位を有する４級アンモニウム塩は、（Ａ）エポキシ化合物１００質量部に対して、０．１～２５質量部配合することが必要であり、０．１～１０質量部配合することが好ましく、０．１～８質量部配合することがより好ましい。配合量が０．１質量部未満であると、（Ａ）エポキシ化合物と炭素繊維表面の酸素含有官能基との間の共有結合形成が促進されず、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性が不十分となる。一方、配合量が２５質量部を超えると、（Ｂ２）が炭素繊維表面を覆い共有結合形成が阻害され、炭素繊

維とマトリックス樹脂との接着性が不十分となる。

【０２３６】

本発明で用いられる（Ｂ２）上記の一般式（Ｉ）または（ＩＩ）のいずれかで示される、カチオン部位を有する４級アンモニウム塩の配合により共有結合形成が促進されるメカニズムは明確ではないが、特定の構造を有する４級アンモニウム塩のみでかかる効果が得られる。したがって、上記一般式（Ｉ）または（ＩＩ）の$Ｒ_{1}$～$Ｒ_{5}$が、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基であることが必要であり、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、また、該炭化水素基中の$ＣＨ_{2}$基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。炭素数が２３以上になると、理由は明確ではないが、接着性が不十分となる。

【０２３７】

ここで、炭素数１～２２の炭化水素基とは、炭素原子と水素原子のみからなる基であり、飽和炭化水素基および不飽和炭化水素基のいずれでも良く、環構造を含んでも含まなくても良い。炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、オレイル基、ドコシル基、ベンジル基およびフェニル基等が挙げられる。

【０２３８】

また、炭素数１～２２の炭化水素基中の$ＣＨ_{2}$基が－Ｏ－により置換された場合の例としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、フェノキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、フェノキシエチル基、メトキシエトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、ポリエチレングリコール基およびポリプロピレングリコール基等のポリエーテル基が挙げられる。

【０２３９】

また、炭素数１～２２の炭化水素基中の$ＣＨ_{2}$基が－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換された場合の例としては、炭素数１～２２の炭化水素とエステル構造を含む基としては、例えば、アセトキシメチル基、アセトキシエチル基、アセトキシプロピル基、アセトキシブチル基、メタクロイルオキシエチル基およびベンゾイルオキシエチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

【０２４０】

また、炭素数１～２２の炭化水素基が水酸基を有する場合の例としては、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ヒドロキシペンチル基、ヒドロキシヘキシル基、ヒドロキシシクロヘキシル基、ヒドロキシオクチル基、ヒドロキシデシル基、ヒドロキシドデシル基、ヒドロキシテトラデシル基、ヒドロキシヘキサデシル基、ヒドロキシオクタデシル基、ヒドロキシオレイル基、ヒドロキシドコシル基等が挙げられる。

【０２４１】

なかでも、（Ｂ２）カチオン部位を有する４級アンモニウム塩の$Ｒ_{1}$～$Ｒ_{5}$の炭素数は、１～１４の範囲内であることが好ましく、より好ましくは１～８の範囲内である。炭素数が１４未満であると、４級アンモニウム塩が反応促進剤として働く際に、立体障害が適度に小さく反応促進効果が高くなり、接着性がさらに向上する。

【０２４２】

また、本発明において、上記一般式（Ｉ）で示される（Ｂ２）カチオン部位を有する４級アンモニウム塩の$Ｒ_{3}$と$Ｒ_{4}$の炭素数は、２以上であることが好ましく、より好ましくは３以上であり、さらに好ましくは４以上である。炭素数が２以上であると、４級アンモニウム塩が開始剤としてはたらくことによるエポキシ樹脂の単独重合が抑えられ、接着性がさらに向上する。

【０２４３】

また、本発明において、上記一般式（ＩＩ）で示される（Ｂ２）カチオン部位を有する

４級アンモニウム塩のＲ$_6$とＲ$_7$は、それぞれ水素、または炭素数１～８の炭化水素基であることが好ましく、該炭化水素基中のＣＨ$_2$基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。水素または炭素数が８未満であると、分子中における活性部位の比率が高く、少量でも大きな接着性向上効果が得られる。

【０２４４】

本発明において、（Ｂ２）カチオン部位を有する４級アンモニウム塩のカチオン部位の分子量は、１００～４００ｇ／ｍｏｌの範囲内であることが好ましく、より好ましくは１００～３００ｇ／ｍｏｌの範囲内であり、さらに好ましくは１００～２００ｇ／ｍｏｌの範囲内である。カチオン部位の分子量が１００ｇ／ｍｏｌ以上であると、熱処理中にも揮発が抑えられ、少量でも大きな接着性向上効果が得られる。一方、カチオン部位の分子量が４００ｇ／ｍｏｌ以下であると、分子中における活性部位の比率が高く、やはり少量でも大きな接着性向上効果が得られる。

【０２４５】

本発明において、上記の一般式（Ｉ）で示される４級アンモニウム塩のカチオン部位としては、例えば、テトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、トリメチルプロピルアンモニウム、ブチルトリメチルアンモニウム、トリメチルペンチルアンモニウム、ヘキシルトリメチルアンモニウム、シクロヘキシルトリメチルアンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、デシルトリメチルアンモニウム、ドデシルトリメチルアンモニウム、テトラデシルトリメチルアンモニウム、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、トリメチルオレイルアンモニウム、ドコシルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、ジメチルジプロピルアンモニウム、ジブチルジメチルアンモニウム、ジメチルジペンチルアンモニウム、ジヘキシルジメチルアンモニウム、ジシクロヘキシルジメチルアンモニウム、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジデシルジメチルアンモニウム、エチルデシルジメチルアンモニウム、ジドデシルジメチルアンモニウム、エチルドデシルジメチルアンモニウム、ジテトラデシルジメチルアンモニウム、エチルテトラデシルジメチルアンモニウム、ジヘキサデシルジメチルアンモニウム、エチルヘキサデシルジメチルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、エチルオクタデシルジメチルアンモニウム、ジメチルジオレイルアンモニウム、エチルジメチルオレイルアンモニウム、ジドコシルジメチルアンモニウム、ドコシルエチルジメチルアンモニウム、ジベンジルジメチルアンモニウム、ベンジルエチルジメチルアンモニウム、ベンジルジメチルプロピルアンモニウム、ベンジルブチルジメチルアンモニウム、ベンジルデシルジメチルアンモニウム、ベンジルドデシルジメチルアンモニウム、ベンジルテトラデシルジメチルアンモニウム、ベンジルヘキサデシルジメチルアンモニウム、ベンジルオクタデシルジメチルアンモニウム、ベンジルジメチルオレイルアンモニウム、ジメチルジフェニルアンモニウム、エチルジメチルフェニルアンモニウム、ジメチルプロピルフェニルアンモニウム、ブチルジメチルフェニルアンモニウム、デシルジメチルフェニルアンモニウム、ドデシルジメチルフェニルアンモニウム、テトラデシルジメチルフェニルアンモニウム、ヘキサデシルジメチルフェニルアンモニウム、ジメチルオクタデシルフェニルアンモニウム、ジメチルオレイルフェニルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、トリエチルプロピルアンモニウム、ブチルトリエチルアンモニウム、トリエチルペンチルアンモニウム、トリエチルヘキシルアンモニウム、トリエチルシクロヘキシルアンモニウム、トリエチルオクチルアンモニウム、デシルトリエチルアンモニウム、ドデシルトリエチルアンモニウム、テトラデシルトリエチルアンモニウム、ヘキサデシルトリエチルアンモニウム、トリエチルオクタデシルアンモニウム、トリエチルオレイルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、トリエチルフェニルアンモニウム、ジエチルジプロピルアンモニウム、ジブチルジエチルアンモニウム、ジエチルジペンチルアンモニウム、ジエチルジヘキシルアンモニウム、ジエチルジシクロヘキシルアンモニウム、ジエチルジオクチルアンモニウム、ジデシルジエチルアンモニウム、ジドデシルジエチルアンモニウム、ジテトラデシルジエチルアンモニウム、ジエチルジヘキサデシ

ルアンモニウム、ジエチルジオクタデシルアンモニウム、ジエチルジオレイルアンモニウム、ジベンジルジエチルアンモニウム、ジエチルジフェニルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、メチルトリプロピルアンモニウム、エチルトリプロピルアンモニウム、ブチルトリプロピルアンモニウム、ベンジルトリプロピルアンモニウム、フェニルトリプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリブチルメチルアンモニウム、トリブチルエチルアンモニウム、トリブチルプロピルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、トリブチルフェニルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウム、テトラヘキシルアンモニウム、テトラヘプチルアンモニウム、テトラオクチルアンモニウム、メチルトリオクチルアンモニウム、エチルトリオクチルアンモニウム、トリオクチルプロピルアンモニウム、ブチルトリオクチルアンモニウム、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジエチルジオクチルアンモニウム、ジオクチルジプロピルアンモニウム、ジブチルジオクチルアンモニウム、テトラデシルアンモニウム、テトラドデシルアンモニウム、２－ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム、２－ヒドロキシエチルトリエチルアンモニウム、２－ヒドロキシエチルトリプロピルアンモニウム、２－ヒドロキシエチルトリブチルアンモニウム、ポリオキシエチレントリメチルアンモニウム、ポリオキシエチレントリエチルアンモニウム、ポリオキシエチレントリプロピルアンモニウム、ポリオキシエチレントリブチルアンモニウム、ビス（２－ヒドロキシエチル）ジメチルアンモニウム、ビス（２－ヒドロキシエチル）ジエチルアンモニウム、ビス（２－ヒドロキシエチル）ジプロピルアンモニウム、ビス（２－ヒドロキシエチル）ジブチルアンモニウム、ビス（ポリオキシエチレン）ジメチルアンモニウム、ビス（ポリオキシエチレン）ジエチルアンモニウム、ビス（ポリオキシエチレン）ジプロピルアンモニウム、ビス（ポリオキシエチレン）ジブチルアンモニウム、トリス（２－ヒドロキシエチル）メチルアンモニウム、トリス（２－ヒドロキシエチル）エチルアンモニウム、トリス（２－ヒドロキシエチル）プロピルアンモニウム、トリス（２－ヒドロキシエチル）ブチルアンモニウム、トリス（ポリオキシエチレン）メチルアンモニウム、トリス（ポリオキシエチレン）エチルアンモニウム、トリス（ポリオキシエチレン）プロピルアンモニウム、およびトリス（ポリオキシエチレン）ブチルアンモニウムが挙げられる。

【０２４６】

また、上記一般式（ＩＩ）で示される４級アンモニウム塩のカチオン部位としては、例えば、１－メチルピリジニウム、１－エチルピリジニウム、１－エチル－２－メチルピリジニウム、１－エチル－４－メチルピリジニウム、１－エチル－２，４－ジメチルピリジニウム、１－エチル－２，４，６－トリメチルピリジニウム、１－プロピルピリジニウム、１－ブチルピリジニウム、１－ブチル－２－メチルピリジニウム、１－ブチル－４－メチルピリジニウム、１－ブチル－２，４－ジメチルピリジニウム、１－ブチル－２，４，６－トリメチルピリジニウム、１－ペンチルピリジニウム、１－ヘキシルピリジニウム、１－シクロヘキシルピリジニウム、１－オクチルピリジニウム、１－デシルピリジニウム、１－ドデシルピリジニウム、１－テトラデシルピリジニウム、１－ヘキサデシルピリジニウム、１－オクタデシルピリジニウム、１－オレイルピリジニウム、および１－ドコシルピリジニウム、および１－ベンジルピリジニウムが挙げられる。

【０２４７】

本発明において、（Ｂ２）カチオン部位を有する４級アンモニウム塩のアニオン部位としては、例えば、フッ化物アニオン、塩化物アニオン、臭化物アニオンおよびヨウ化物アニオンのハロゲンイオンが挙げられる。また、例えば、水酸化物アニオン、酢酸アニオン、シュウ酸アニオン、硫酸アニオン、安息香酸アニオン、ヨウ素酸アニオン、メチルスルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、およびトルエンスルホン酸アニオンが挙げられる。

【０２４８】

なかでも、対イオンとしては、サイズが小さく、４級アンモニウム塩の反応促進効果を阻害しないという観点から、ハロゲンイオンであることが好ましい。

【０２４９】

本発明において、これらの４級アンモニウム塩は、単独で用いても良いし複数種を併用しても良い。

【０２５０】

本発明において、（Ｂ２）カチオン部位を有する４級アンモニウム塩としては、例えば、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロリド、トリメチルオクタデシルアンモニウムブロミド、トリメチルオクタデシルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルオクタデシルアンモニウムアセタート、トリメチルオクタデシルアンモニウム安息香酸塩、トリメチルオクタデシルアンモニウム－ｐ－トルエンスルホナート、トリメチルオクタデシルアンモニウム塩酸塩、トリメチルオクタデシルアンモニウムテトラクロロヨウ素酸塩、トリメチルオクタデシルアンモニウム硫酸水素塩、トリメチルオクタデシルアンモニウムメチルスルファート、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムアセタート、ベンジルトリメチルアンモニウム安息香酸塩、ベンジルトリメチルアンモニウム－ｐ－トルエンスルホナート、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムアセタート、テトラブチルアンモニウム安息香酸塩、テトラブチルアンモニウム－ｐ－トルエンスルホナート、（２－メトキシエトキシメチル）トリエチルアンモニウムクロリド、（２－メトキシエトキシメチル）トリエチルアンモニウムブロミド、（２－メトキシエトキシメチル）トリエチルアンモニウムヒドロキシド、（２－メトキシエトキシメチル）トリエチルアンモニウム－ｐ－トルエンスルホナート、（２－アセトキシエチル）トリメチルアンモニウムクロリド、（２－アセトキシエチル）トリメチルアンモニウムブロミド、（２－アセトキシエチル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド、（２－アセトキシエチル）トリメチルアンモニウム－ｐ－トルエンスルホナート、（２－ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムクロリド、（２－ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムブロミド、（２－ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド、（２－ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウム－ｐ－トルエンスルホナート、ビス（ポリオキシエチレン）ジメチルアンモニウムクロリド、ビス（ポリオキシエチレン）ジメチルアンモニウムブロミド、ビス（ポリオキシエチレン）ジメチルアンモニウムヒドロキシド、ビス（ポリオキシエチレン）ジメチルアンモニウム－ｐ－トルエンスルホナート、１－ヘキサデシルピリジニウムクロリド、１－ヘキサデシルピリジニウムブロミド、１－ヘキサデシルピリジニウムヒドロキシド、および１－ヘキサデシルピリジニウム－ｐ－トルエンスルホナート等が挙げられる。

【０２５１】

本発明において、前記の一般式（Ｉ）で示される化合物は、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムブロミド、トリメチルオクタデシルアンモニウムブロミド、（２－メトキシエトキシメチル）トリエチルアンモニウムクロリド、（２－アセトキシエチル）トリメチルアンモニウムクロリド、（２－ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムブロミドが好ましく、テトラブチルアンモニウムブロミド、（２－メトキシエトキシメチル）トリエチルアンモニウムクロリドが好適である。

【０２５２】

本発明において、前記の一般式（ＩＩ）で示される化合物は、１－ヘキサデシルピリジニウムクロリドが好ましい。

【０２５３】

次に、（Ｂ３）について説明する。

【０２５４】

本発明で用いられる（Ｂ３）４級ホスホニウム塩および／またはホスフィン化合物は、（Ａ）エポキシ化合物１００質量部に対して、０．１～２５質量部配合することが必要であり、０．１～１０質量部配合することが好ましく、０．１～８質量部配合することがより好ましい。配合量が０．１質量部未満であると、（Ａ）エポキシ化合物と炭素繊維表面の酸素含有官能基との間の共有結合形成が促進されず、炭素繊維とマトリックス樹脂との

接着性が不十分となる。一方、配合量が２５質量部を超えると、（Ｂ３）が炭素繊維表面を覆い、共有結合形成が阻害され、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性が不十分となる。

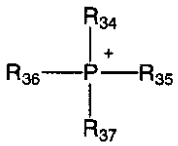
【０２５５】

本発明で用いられる（Ｂ３）４級ホスホニウム塩またはホスフィン化合物は、好ましくは、次の一般式（ＸＩ）

【０２５６】

【化３８】

式（ＸＩ）



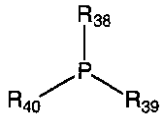
【０２５７】

（式中、R_{34}～R_{37}は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）で示されるカチオン部位を有する４級アンモニウム塩、または（ＸＩＩ）

【０２５８】

【化３９】

式（ＸＩＩ）



【０２５９】

（式中、R_{38}～R_{40}は、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい）で示されるホスフィン化合物から選択される１つ以上である。

【０２６０】

本発明者等は、上記（Ａ）成分１００質量部に対し、（Ｂ３）４級ホスホニウム塩および／またはホスフィン化合物、好ましくは上記一般式（ＸＩ）または（ＸＩＩ）のいずれかで示される（Ｂ３）４級ホスホニウム塩および／またはホスフィン化合物を０．１～２５質量部配合したサイジング剤を用い、これを特定の表面粗さの炭素繊維に塗布して、熱処理を施した場合においてのみ、２官能以上のエポキシ樹脂と、炭素繊維表面に元来含まれる、あるいは、酸化処理により導入されるカルボキシル基、水酸基等の酸素含有官能基との間に共有結合形成が促進される結果、マトリックス樹脂との接着性が大幅に向上することを見出した。

【０２６１】

本発明において、４級ホスホニウム塩またはホスフィン化合物の配合により共有結合形成が促進されるメカニズムは明確ではないが、前記特定の構造を有する４級ホスホニウム塩またはホスフィン化合物を用いることにより、好適に本発明の効果が得られる。すなわち、本発明に用いられる（Ｂ３）４級ホスホニウム塩および／またはホスフィン化合物として、上記一般式（ＸＩ）または（ＸＩＩ）のR_{34}～R_{40}が、それぞれ炭素数１～２２の炭化水素基であることが好ましく、該炭化水素基は水酸基を有していてもよく、該炭化水素基中のCH_2基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。炭素数が２３以上になると、理由は明確ではないが、接着性が不十分となる場

合がある。

【０２６２】

ここで、炭素数１～２２の炭化水素基とは、炭素原子と水素原子のみからなる基であり、飽和炭化水素基および不飽和炭化水素基のいずれでも良く、環構造を含んでも含まなくても良い。炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、オレイル基、ドコシル基、ビニル基、２－プロピニル基、ベンジル基、フェニル基、シンナミル基、およびナフチルメチル基等が挙げられる。

【０２６３】

また、炭素数１～２２の炭化水素基中のＣＨ$_2$基が－Ｏ－により置換された場合の例としては、直鎖状のものとして、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、フェノキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、フェノキシエチル基、メトキシエトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、ポリエチレングリコール基、およびポリプロピレングリコール基等のポリエーテル基が挙げられる。また、環状のものとして、例えば、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン、オキセパン、および１，３－ジオキソラン等が挙げられる。

【０２６４】

また、炭素数１～２２の炭化水素基中のＣＨ$_2$基が－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換された場合の例としては、例えば、アセトキシメチル基、アセトキシエチル基、アセトキシプロピル基、アセトキシブチル基、メタクロイルオキシエチル基、およびベンゾイルオキシエチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

【０２６５】

また、炭素数１～２２の炭化水素基が水酸基を有する場合の例としては、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ヒドロキシペンチル基、ヒドロキシヘキシル基、ヒドロキシシクロヘキシル基、ヒドロキシオクチル基、ヒドロキシデシル基、ヒドロキシドデシル基、ヒドロキシテトラデシル基、ヒドロキシヘキサデシル基、ヒドロキシオクタデシル基、ヒドロキシオレイル基、およびヒドロキシドコシル基等が挙げられる。

【０２６６】

なかでも、（Ｂ３）４級ホスホニウム塩またはホスフィン化合物のＲ$_{34}$～Ｒ$_{40}$の炭素数は、１～１４の範囲内であることが好ましい。炭素数が１４未満であると、４級アンモニウム塩が反応促進剤として働く際に、立体障害が適度に小さく反応促進効果が高くなり、接着性がさらに向上する。

【０２６７】

また、本発明において、上記一般式（ＸＩ）で示される（Ｂ３）４級ホスホニウム塩のＲ$_{35}$～Ｒ$_{37}$の炭素数は、２以上であることが好ましく、より好ましくは３以上であり、さらに好ましくは４以上である。炭素数が２以上であると、４級ホスホニウム塩が開始剤としてはたらくことによるエポキシ樹脂の単独重合が抑えられ、接着性がさらに向上する。

【０２６８】

また、本発明において、上記一般式（ＸＩＩ）で示される（Ｂ３）ホスフィン化合物のＲ$_{39}$とＲ$_{40}$は、それぞれ、炭素数１～８の炭化水素基であることが好ましく、炭化水素基は水酸基を有していてもよく、炭化水素基中のＣＨ$_2$基は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＯ－または－ＣＯ－Ｏ－により置換されていてもよい。炭素数が８未満であると、分子中における活性部位の比率が高く、少量でも大きな接着性向上効果が得られる。

【０２６９】

本発明において、（Ｂ３）４級ホスホニウム塩のカチオン部位の分子量は、１００～４００ｇ／ｍｏｌの範囲内であることが好ましく、より好ましくは１００～３００ｇ／ｍｏ

１の範囲内であり、さらに好ましくは１００～２００ｇ／ｍｏｌの範囲内である。カチオン部位の分子量が１００ｇ／ｍｏｌ以上であると、熱処理中にも揮発が抑えられ、少量でも大きな接着性向上効果が得られる。一方、カチオン部位の分子量が４００ｇ／ｍｏｌ以下であると、分子中における活性部位の比率が高く、やはり少量でも大きな接着性向上効果が得られる。

【０２７０】

本発明において、上記の一般式（ＸＩ）で示される脂肪族系４級ホスホニウム塩のカチオン部位としては、例えば、テトラメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラプロピルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、メチルトリエチルホスホニウム、メチルトリプロピルホスホニウム、メチルトリブチルホスホニウム、ジメチルジエチルホスホニウム、ジメチルジプロピルホスホニウム、ジメチルジブチルホスホニウム、トリメチルエチルホスホニウム、トリメチルプロピルホスホニウム、トリメチルブチルホスホニウム、（２－メトキシエトキシメチル）トリエチルホスホニウム、（２－アセトキシエチル）トリメチルホスホニウムクロリド、（２－アセトキシエチル）トリメチルホスホニウム、（２－ヒドロキシエチル）トリメチルホスホニウム、トリブチル－ｎ－オクチルホスホニウム、トリブチルドデシルホスホニウム、トリブチルヘキサデシルホスホニウム、トリブチル（１，３－ジオキソラン－２－イルメチル）ホスホニウム、ジ－ｔ－ブチルジメチルホスホニウム、およびトリヘキシルテトラデシルホスホニウムおよびビス（ポリオキシエチレン）ジメチルホスホニウム等が挙げられる。

【０２７１】

また、上記の一般式（ＸＩ）で示される芳香族系４級ホスホニウム塩のカチオン部位としては、テトラフェニルホスホニウム、トリフェニルメチルホスホニウム、ジフェニルジメチルホスホニウム、エチルトリフェニルホスホニウム、ｎ－ブチルトリフェニルホスホニウム、ベンジルトリフェニルホスホニウム、イソプロピルトリフェニルホスホニウム、ビニルトリフェニルホスホニウム、アリルトリフェニルホスホニウム、トリフェニルプロパギルホスホニウム、ｔ－ブチルトリフェニルホスホニウム、ヘプチルトリフェニルホスホニウム、トリフェニルテトラデシルホスホニウム、ヘキシルトリフェニルホスホニウム、（メトキシメチル）トリフェニルホスホニウム、２－ヒドロキシベンジルトリフェニルホスホニウム、（４－カルボキシブチル）トリフェニルホスホニウム、（３－カルボキシプロピル）トリフェニルホスホニウム、シンナミルトリフェニルホスホニウム、シクロプロピルトリフェニルホスホニウム、２－（１，３－ジオキサン－２－イル)エチルトリフェニルホスホニウム、１－（１，３－ジオキソラン－２－イル）エチルトリフェニルホスホニウム、（１，３－ジオキソラン－２－イル）メチルトリフェニルホスホニウム、４－エトキシベンジルトリフェニルホスホニウム、およびエトキシカルボニルメチル（トリフェニル）ホスホニウム等が挙げられる。

【０２７２】

本発明において、（Ｂ３）４級ホスホニウム塩のアニオン部位としては、例えば、フッ化物アニオン、塩化物アニオン、臭化物アニオンおよびヨウ化物アニオンのハロゲンイオンが挙げられる。また、例えば、水酸化物アニオン、酢酸アニオン、シュウ酸アニオン、硫酸水素アニオン、安息香酸アニオン、ヨウ素酸アニオン、メチルスルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、テトラフェニルボレートイオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドイオン、およびトルエンスルホン酸アニオンが挙げられる。

【０２７３】

本発明において、これらの４級ホスホニウム塩は、単独で用いても良いし複数種を併用しても良い。

【０２７４】

本発明において、（Ｂ３）４級ホスホニウム塩としては、例えば、トリメチルオクタデシルホスホニウムクロリド、トリメチルオクタデシルホスホニウムブロミド、トリメチルオクタデシルホスホニウムヒドロキシド、トリメチルオクタデシルホスホニウムアセター

ト、トリメチルオクタデシルホスホニウム安息香酸塩、トリメチルオクタデシルホスホニウム－ｐ－トルエンスルホナート、トリメチルオクタデシルホスホニウム塩酸塩、トリメチルオクタデシルホスホニウムテトラクロロヨウ素酸塩、トリメチルオクタデシルホスホニウム硫酸水素塩、トリメチルオクタデシルホスホニウムメチルスルファート、ベンジルトリメチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリメチルホスホニウムブロミド、ベンジルトリメチルホスホニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルホスホニウムアセタート、ベンジルトリメチルホスホニウム安息香酸塩、ベンジルトリメチルホスホニウム－ｐ－トルエンスルホナート、テトラブチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド、テトラブチルホスホニウムアセタート、テトラブチルホスホニウム安息香酸塩、テトラブチルホスホニウム－ｐ－トルエンスルホナート、（２－メトキシエトキシメチル）トリエチルホスホニウムクロリド、（２－メトキシエトキシメチル）トリエチルホスホニウムブロミド、（２－メトキシエトキシメチル）トリエチルホスホニウムヒドロキシド、（２－メトキシエトキシメチル）トリエチルホスホニウム－ｐ－トルエンスルホナート、（２－アセトキシエチル）トリメチルホスホニウムクロリド、（２－アセトキシエチル）トリメチルホスホニウムブロミド、（２－アセトキシエチル）トリメチルホスホニウムヒドロキシド、（２－アセトキシエチル）トリメチルホスホニウム－ｐ－トルエンスルホナート、（２－ヒドロキシエチル）トリメチルホスホニウムクロリド、（２－ヒドロキシエチル）トリメチルホスホニウムブロミド、（２－ヒドロキシエチル）トリメチルホスホニウムヒドロキシド、（２－ヒドロキシエチル）トリメチルホスホニウム－ｐ－トルエンスルホナート、ビス（ポリオキシエチレン）ジメチルホスホニウムクロリド、ビス（ポリオキシエチレン）ジメチルホスホニウムブロミド、ビス（ポリオキシエチレン）ジメチルホスホニウムヒドロキシド、ビス（ポリオキシエチレン）ジメチルホスホニウム－ｐ－トルエンスルホナート、テトラフェニルホスホニウムブロミド、およびテトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等が挙げられる。

【０２７５】

また、上記一般式（ＸＩ）以外の（Ｂ３）４級ホスホニウム塩として、アセトニトリルトリフェニルホスホニウムクロリド、１Ｈ－ベンゾトリアゾール－１－イルオキシトリピロリジノホスホニウムヘキサフルオロホスファート、１Ｈ－ベンゾトリアゾール－１－イルオキシトリス（ジメチルアミノ）ホスホニウムヘキサフルオロホスファート、トランス－２－ブテン－１，４－ビス（トリフェニルホスホニウムクロリド）、（４－カルボキシブチル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（３－カルボキシプロピル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（２，４－ジクロロベンジル）トリフェニルホスホニウムクロリド、２－ジメチルアミノエチルトリフェニルホスホニウムブロミド、エトキシカルボニルメチル（トリフェニル）ホスホニウムブロミド、（ホルミルメチル）トリフェニルホスホニウムクロリド、Ｎ－メチルアニリノトリフェニルホスホニウムヨージド、およびフェナシルトリフェニルホスホニウムブロミド等が例示され、これらの４級ホスホニウム塩も本発明の（Ｂ３）４級ホスホニウム塩として使用可能である。

【０２７６】

また、上記一般式（ＸＩＩ）で示されるホスフィン化合物としては、例えば、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ－ｔ－ブチルホスフィン、トリペンチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリシクロペンチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ（２－フリル）ホスフィン、ジメチルプロピルホスフィン、ジメチルブチルホスフィン、ジメチルペンチルホスフィン、ジメチルヘキシルホスフィン、ジメチルシクロヘキシルホスフィン、ジメチルオクチルホスフィン、ジメチルデシルホスフィン、ジメチルドデシルホスフィン、ジメチルテトラデシルホスフィン、ジメチルヘキサデシルホスフィン、ジメチルオクタデシルホスフィン、ジメチルオレイルホスフィン、ジメチルドコシルホスフィン、ジエチルプロピルホスフィン、ジエチルブチルホスフィン、ジエチルペンチルホスフィン、ジエチルヘキシルホスフィン、ジエチルシクロヘキシルホスフィン、ジエ

チルオクチルホスフィン、ジエチルデシルホスフィン、ジエチルドデシルホスフィン、ジエチルテトラデシルホスフィン、ジエチルヘキサデシルホスフィン、ジエチルオクタデシルホスフィン、ジエチルオレイルホスフィン、ジエチルドコシルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、ジプロピルメチルホスフィン、ジプロピルエチルホスフィン、ジプロピルブチルホスフィン、ジブチルメチルホスフィン、ジブチルエチルホスフィン、ジブチルプロピルホスフィン、ジヘキシルメチルホスフィン、ジヘキシルエチルホスフィン、ジヘキシルプロピルホスフィン、ジヘキシルブチルホスフィン、ジシクロヘキシルメチルホスフィン、ジシクロヘキシルエチルホスフィン、ジシクロヘキシルプロピルホスフィン、ジシクロヘキシルブチルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、ジオクチルメチルホスフィン、ジオクチルエチルホスフィン、ジオクチルプロピルホスフィン、ジデシルメチルホスフィン、ジデシルエチルホスフィン、ジデシルプロピルホスフィン、ジデシルブチルホスフィン、ジドデシルメチルホスフィン、ジドデシルエチルホスフィン、ジドデシルプロピルホスフィン、ジドデシルブチルホスフィン、ジテトラデシルメチルホスフィン、ジテトラデシルエチルホスフィン、ジテトラデシルプロピルホスフィン、ジテトラデシルブチルホスフィン、ジヘキサデシルメチルホスフィン、ジヘキサデシルエチルホスフィン、ジヘキサデシルプロピルホスフィン、ジヘキサデシルブチルホスフィン、トリメタノールホスフィン、トリエタノールホスフィン、トリプロパノールホスフィン、トリブタノールホスフィン、トリヘキサノールホスフィン、ジエチルメタノールホスフィン、ジプロピルメタノールホスフィン、ジイソプロピルメタノールホスフィン、ジブチルメタノールホスフィン、ジイソブチルメタノールホスフィン、ジ－ｔ－ブチルメタノールホスフィン、ジ（２－エチルヘキシル）メタノールホスフィン、ジメチルエタノールホスフィン、ジエチルエタノールホスフィン、ジプロピルエタノールホスフィン、ジイソプロピルエタノールホスフィン、ジブチルエタノールホスフィン、ジイソブチルエタノールホスフィン、ジ－ｔ－ブチルエタノールホスフィン、ジ－ｔ－ブチルフェニルホスフィン、ジ（２－エチルヘキシル）エタノールホスフィン、ジメチルプロパノールホスフィン、ジエチルプロパノールホスフィン、ジプロピルプロパノールホスフィン、ジイソプロピルプロパノールホスフィン、ジブチルプロパノールホスフィン、ジイソブチルプロパノールホスフィン、ジ－ｔ－ブチルプロパノールホスフィン、ジ（２－エチルヘキシル）プロパノールホスフィン、メチルジメタノールホスフィン、エチルジメタノールホスフィン、プロピルジメタノールホスフィン、イソプロピルジメタノールホスフィン、ブチルジメタノールホスフィン、イソブチルジメタノールホスフィン、ｔ－ブチルジメタノールホスフィン、（２－エチルヘキシル）ジメタノールホスフィン、メチルジエタノールホスフィン、エチルジエタノールホスフィン、プロピルジエタノールホスフィン、イソプロピルジエタノールホスフィン、ブチルジエタノールホスフィン、イソブチルジエタノールホスフィン、ｔ－ブチルジエタノールホスフィン、（２－エチルヘキシル）ジエタノールホスフィン、イソプロピルフェニルホスフィン、メトキシジフェニルホスフィン、エトキシジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、ジフェニルエチルホスフィン、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、ジフェニルプロピルホスフィン、ジフェニルブチルホスフィン、ジフェニル－ｔ－ブチルホスフィン、ジフェニルペンチルホスフィン、ジフェニルヘキシルホスフィン、ジフェニルオクチルホスフィン、ジフェニルベンジルホスフィン、フェノキシジフェニルホスフィン、ジフェニル－１－ピレニルホスフィン、フェニルジメチルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリ－ｎ－オクチルホスフィン、トリ－ｏ－トリルホスフィン、トリ－ｍ－トリルホスフィン、およびトリス－２，６－ジメトキシフェニルホスフィン等が挙げられる。

【０２７７】

また、上記一般式（ＸＩＩ）以外の（Ｂ３）ホスフィン化合物として、フェニル－２－ピリジルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキサイド、１，２－ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、１，３－ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、および１，４－ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン等が例示され、これらも本発明の（Ｂ３）ホスフィン化合物として使用可能である。

【０２７８】
本発明において、前記の一般式（ＸＩ）で示される化合物は、テトラブチルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムブロミドが好ましい。
【０２７９】
本発明において、前記の一般式（ＸＩＩ）で示される化合物は、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィンが好ましい。
【０２８０】
本発明において、サイジング剤は、（Ａ）成分と、（Ｂ）成分以外の成分を１種類以上含んでも良い。例えば、ポリエチレンオキサイドやポリプロピレンオキサイド等のポリアルキレンオキサイド、高級アルコール、多価アルコール、アルキルフェノール、およびスチレン化フェノール等にポリエチレンオキサイドやポリプロピレンオキサイド等のポリアルキレンオキサイドが付加した化合物、およびエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのブロック共重合体等のノニオン系界面活性剤が好ましく用いられる。また、本発明の効果に影響しない範囲で、適宜、ポリエステル樹脂、および不飽和ポリエステル化合物等を添加してもよい。
【０２８１】
本発明において、サイジング剤を溶媒で希釈して用いることができる。このような溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、およびジメチルアセトアミドが挙げられるが、なかでも、取扱いが容易であり、安全性の観点から有利であることから、水が好ましく用いられる。
【０２８２】
本発明において、サイジング剤の付着量は、炭素繊維１００質量部に対して、０．１～１０質量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは０．２～３質量部の範囲である。サイジング剤の付着量が０．１質量部以上であると、サイジング剤塗布炭素繊維をプリプレグ化および製織する際に、通過する金属ガイド等による摩擦に耐えることができ、毛羽発生が抑えられ、炭素繊維シートの平滑性などの品位が優れる。一方、サイジング剤の付着量が１０質量部以下であると、炭素繊維束周囲のサイジング剤膜に阻害されることなくエポキシ樹脂等のマトリックス樹脂が炭素繊維束内部に含浸され、得られる複合材料においてボイド生成が抑えられ、複合材料の品位が優れ、同時に機械物性が優れる。
【０２８３】
本発明において、炭素繊維に塗布され乾燥されたサイジング剤層の厚さは、２．０～２０ｎｍの範囲内で、かつ、厚さの最大値が最小値の２倍を超えないことが好ましい。このような厚さの均一なサイジング剤層により、安定して大きな接着性向上効果が得られ、さらには、安定して高次加工性が優れる。
【０２８４】
本発明において、サイジング剤を塗布する炭素繊維としては、例えば、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）系、レーヨン系およびピッチ系の炭素繊維が挙げられる。なかでも、強度と弾性率のバランスに優れたＰＡＮ系炭素繊維が好ましく用いられる。
【０２８５】
次に、ＰＡＮ系炭素繊維の製造方法について説明する。
【０２８６】
炭素繊維の前駆体繊維を得るための紡糸方法としては、湿式、乾式および乾湿式等の紡糸方法を用いることができる。高強度の炭素繊維が得られやすいという観点から、湿式あるいは乾湿式紡糸方法を用いることが好ましい。
炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性をさらに向上するために、表面粗さ（Ｒａ）が６．０～１００ｎｍの炭素繊維に上記のサイジング剤を塗布することが好ましく、表面粗さ（Ｒａ）が６．０～１００ｎｍの炭素繊維を得るためには、湿式紡糸方法により前駆体繊維を紡糸することが好ましい。
【０２８７】

湿式紡糸方法において、紡糸原液には、ポリアクリロニトリルのホモポリマーあるいは共重合体を溶剤に溶解した溶液を用いることができる。溶剤としてはジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの有機溶剤や、硝酸、ロダン酸ソーダ、塩化亜鉛、チオシアン酸ナトリウムなどの無機化合物の水溶液を使用する。ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドが溶剤として好適である。

【０２８８】

上記の紡糸原液を口金に通して紡糸し、紡糸浴中に吐出して凝固させる。紡糸浴としては、紡糸原液の溶剤として使用した溶剤の水溶液を用いることができる。紡糸原液の溶剤と同じ溶剤を含む紡糸液とすることが好ましく、ジメチルスルホキシド水溶液、ジメチルアセトアミド水溶液が好適である。紡糸浴中で凝固した繊維を、水洗、延伸して前駆体繊維とする。得られた前駆体繊維を耐炎化処理と炭化処理し、必要によってはさらに黒鉛化処理をすることにより炭素繊維を得る。炭化処理と黒鉛化処理の条件としては、最高熱処理温度が１１００℃以上であることが好ましく、より好ましくは１４００～３０００℃である。

【０２８９】

本発明において、強度と弾性率の高い炭素繊維を得られるという観点から、細繊度の炭素繊維が好ましく用いられる。具体的には、炭素繊維の単繊維径が、７．５μｍ以下であることが好ましく、６μｍ以下であることがより好ましく、さらには５．５μｍ以下であることが好ましい。単繊維径の下限は特にないが、４．５μｍ以下では工程における単繊維切断が起きやすく生産性が低下する場合がある。

【０２９０】

得られた炭素繊維は、マトリックス樹脂との接着性を向上させるために、通常、酸化処理が施され、酸素含有官能基が導入される。酸化処理方法としては、気相酸化、液相酸化および液相電解酸化が用いられるが、生産性が高く、均一処理ができるという観点から、液相電解酸化が好ましく用いられる。

【０２９１】

本発明において、液相電解酸化で用いられる電解液としては、酸性電解液およびアルカリ性電解液が挙げられる。

【０２９２】

酸性電解液としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、燐酸、ホウ酸、および炭酸等の無機酸、酢酸、酪酸、シュウ酸、アクリル酸、およびマレイン酸等の有機酸、または硫酸アンモニウムや硫酸水素アンモニウム等の塩が挙げられる。なかでも、強酸性を示す硫酸と硝酸が好ましく用いられる。

【０２９３】

アルカリ性電解液としては、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムおよび水酸化バリウム等の水酸化物の水溶液、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムおよび炭酸アンモニウム等の炭酸塩の水溶液、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウムおよび炭酸水素アンモニウム等の炭酸水素塩の水溶液、アンモニア、水酸化テトラアルキルアンモニウムおよびヒドラジンの水溶液等が挙げられる。なかでも、マトリックス樹脂の硬化阻害を引き起こすアルカリ金属を含まないという観点から、炭酸アンモニウムおよび炭酸水素アンモニウムの水溶液、あるいは、強アルカリ性を示す水酸化テトラアルキルアンモニウムの水溶液が好ましく用いられる。

【０２９４】

本発明において、（Ａ）エポキシ化合物と、炭素繊維表面の酸素含有官能基との共有結合形成が促進され、接着性がさらに向上するという観点から、炭素繊維をアルカリ性電解液で電解処理した後、または酸性水溶液中で電解処理し続いてアルカリ性水溶液で洗浄した後、サイジング剤を塗布することが好ましい。電解処理した場合、炭素繊維表面において過剰に酸化された部分が脆弱層となって界面に存在し、複合材料にした場合の破壊の起

点となる場合があるため、過剰に酸化された部分をアルカリ性水溶液で溶解除去することにより共有結合形成が促進されるものと考えられる。また、炭素繊維表面に酸性電解液の残渣が存在すると、残渣中のプロトンが（Ｂ）成分に補足され、本来果たすべき役割である（Ｂ）成分による炭素繊維表面の酸素含有官能基の水素イオンを引き抜く効果が低下する場合がある。このため、酸性水溶液中で電解処理し続いてアルカリ性水溶液で酸性電解液を中和洗浄することが好ましい。上記の理由から、特定の処理を施した炭素繊維とサイジング剤の組み合わせにより、さらなる接着向上を得ることができる。

【０２９５】

本発明において用いられる電解液の濃度は、０．０１～５モル／リットルの範囲内であることが好ましく、より好ましくは０．１～１モル／リットルの範囲内である。電解液の濃度が０．０１モル／リットル以上であると、電解処理電圧が下げられ、運転コスト的に有利になる。一方、電解液の濃度が５モル／リットル以下であると、安全性の観点から有利になる。

【０２９６】

本発明において用いられる電解液の温度は、１０～１００℃の範囲内であることが好ましく、より好ましくは１０～４０℃の範囲内である。電解液の温度が１０℃以上であると、電解処理の効率が向上し、運転コスト的に有利になる。一方、電解液の温度が１００℃以下であると、安全性の観点から有利になる。

【０２９７】

本発明において、液相電解酸化における電気量は、炭素繊維の炭化度に合わせて最適化することが好ましく、高弾性率の炭素繊維に処理を施す場合、より大きな電気量が必要である。

【０２９８】

本発明において、液相電解酸化における電流密度は、電解処理液中の炭素繊維の表面積１ｍ^{2}当たり１．５～１０００アンペア／ｍ^{2}の範囲内であることが好ましく、より好ましくは３～５００アンペア／ｍ^{2}の範囲内である。電流密度が１．５アンペア／ｍ^{2}以上であると、電解処理の効率が向上し、運転コスト的に有利になる。一方、電流密度が１０００アンペア／ｍ^{2}以下であると、安全性の観点から有利になる。

【０２９９】

本発明において、（Ａ）エポキシ化合物と、炭素繊維表面の酸素含有官能基との共有結合形成が促進され、接着性がさらに向上するという観点から、酸化処理の後、炭素繊維をアルカリ性水溶性で洗浄することが好ましい。なかでも、酸性電解液で液相電解処理し続いてアルカリ性水溶液で洗浄することが好ましい。

【０３００】

本発明において、洗浄に用いられるアルカリ性水溶液のｐＨは、７～１４の範囲内であることが好ましく、より好ましくは１０～１４の範囲内である。アルカリ性水溶液としては、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムおよび水酸化バリウム等の水酸化物の水溶液、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムおよび炭酸アンモニウム等の炭酸塩の水溶液、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウムおよび炭酸水素アンモニウム等の炭酸水素塩の水溶液、アンモニア、水酸化テトラアルキルアンモニウムおよびヒドラジンの水溶液等が挙げられる。なかでも、マトリックス樹脂の硬化阻害を引き起こすアルカリ金属を含まないという観点から、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムの水溶液、あるいは、強アルカリ性を示す水酸化テトラアルキルアンモニウムの水溶液が好ましく用いられる。

【０３０１】

本発明において、炭素繊維をアルカリ性水溶液で洗浄する方法としては、例えば、ディップ法とスプレー法を用いることができる。なかでも、洗浄が容易であるという観点から、ディップ法を用いることが好ましく、さらには、炭素繊維を超音波で加振させながらディップ法を用いることが好ましい態様である。

【０３０２】
本発明において、炭素繊維を電解処理またはアルカリ性水溶液で洗浄した後、水洗および乾燥することが好ましい。この場合、乾燥温度が高すぎると炭素繊維の最表面に存在する官能基は熱分解により消失し易いため、できる限り低い温度で乾燥することが望ましく、具体的には乾燥温度が好ましくは２５０℃以下、さらに好ましくは２１０℃以下で乾燥することが好ましい。
【０３０３】
サイジング剤の炭素繊維への付与（塗布）手段としては、例えば、ローラを介してサイジング液に炭素繊維を浸漬する方法、サイジング液の付着したローラに炭素繊維を接する方法、サイジング液を霧状にして炭素繊維に吹き付ける方法などがある。また、サイジング剤の付与手段は、バッチ式と連続式いずれでもよいが、生産性がよくバラツキが小さくできる連続式が好ましく用いられる。この際、炭素繊維に対するサイジング剤有効成分の付着量が適正範囲内で均一に付着するように、サイジング液濃度、温度および糸条張力などをコントロールすることが好ましい。また、サイジング剤付与時に、炭素繊維を超音波で加振させることも好ましい態様である。
【０３０４】
本発明においては、炭素繊維にサイジング剤を塗布した後、１６０～２６０℃の温度範囲で３０～６００秒間熱処理することが必要である。熱処理条件は、好ましくは１７０～２５０℃の温度範囲で３０～５００秒間であり、より好ましくは１８０～２４０℃の温度範囲で３０～３００秒間である。熱処理条件が、１６０℃未満および／または３０秒未満であると、サイジング剤のエポキシ樹脂と炭素繊維表面の酸素含有官能基との間の共有結合形成が促進されず、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性が不十分となる。一方、熱処理条件が、２６０℃を超えるおよび／または６００秒を超える場合、３級アミン化合物および／または３級アミン塩の揮発が起きて、共有結合形成が促進されず、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性が不十分となる。
【０３０５】
また、前記熱処理は、マイクロ波照射および／または赤外線照射で行うことも可能である。マイクロ波照射および／または赤外線照射により炭素繊維を加熱処理した場合、マイクロ波が炭素繊維内部に侵入し、吸収されることにより、短時間に被加熱物である炭素繊維を所望の温度に加熱できる。また、マイクロ波照射および／または赤外線照射により、炭素繊維内部の加熱も速やかに行うことができるため、炭素繊維束の内側と外側の温度差を小さくすることができ、サイジング剤の接着ムラを小さくすることが可能となる。
【０３０６】
本発明において、得られた炭素繊維束のストランド強度が、３．５ＧＰａ以上であることが好ましく、より好ましくは４ＧＰａ以上であり、さらに好ましくは５ＧＰａである。また、得られた炭素繊維束のストランド弾性率が、２２０ＧＰａ以上であることが好ましく、より好ましくは２４０ＧＰａ以上であり、さらに好ましくは２８０ＧＰａ以上である。
【０３０７】
本発明において、上記の炭素繊維束のストランド引張強度と弾性率は、ＪＩＳ－Ｒ－７６０８（２００４）の樹脂含浸ストランド試験法に準拠し、次の手順に従い求めることができる。樹脂処方としては、“セロキサイド（登録商標）”２０２１Ｐ（ダイセル化学工業社製）／３フッ化ホウ素モノエチルアミン（東京化成工業（株）製）／アセトン＝１００／３／４（質量部）を用い、硬化条件としては、常圧、１３０℃、３０分を用いる。炭素繊維束のストランド１０本を測定し、その平均値をストランド引張強度およびストランド弾性率とした。
【０３０８】
本発明において、炭素繊維としては、Ｘ線光電子分光法により測定されるその繊維表面の酸素（Ｏ）と炭素（Ｃ）の原子数の比である表面酸素濃度（Ｏ／Ｃ）が、０．０５～０．５０の範囲内であるものが好ましく、より好ましくは０．０６～０．３０の範囲内のも

のであり、さらに好ましくは０．０７～０．２０の範囲内ものである。表面酸素濃度（Ｏ／Ｃ）が０．０５以上であることにより、炭素繊維表面の酸素含有官能基を確保し、マトリックス樹脂との強固な接着を得ることができる。また、表面酸素濃度（Ｏ／Ｃ）が０．５以下であることにより、酸化による炭素繊維自体の強度の低下を抑えることができる。

【０３０９】

炭素繊維の表面酸素濃度は、Ｘ線光電子分光法により、次の手順に従って求めたものである。まず、溶剤で炭素繊維表面に付着している汚れなどを除去した炭素繊維を２０ｍｍにカットして、銅製の試料支持台に拡げて並べた後、Ｘ線源としてＡｌＫα$_{1}$、$_{2}$を用い、試料チャンバー中を１×１０$^{-8}$Ｔｏｒｒに保つ。測定時の帯電に伴うピークの補正値としてＣ$_{1s}$の主ピークの運動エネルギー値（Ｋ．Ｅ．）を、１２０２ｅＶに合わせる。Ｃ$_{1s}$ピーク面積を、Ｋ．Ｅ．として１１９１～１２０５ｅＶの範囲で直線のベースラインを引くことにより求める。Ｏ$_{1s}$ピーク面積を、Ｋ．Ｅ．として９４７～９５９ｅＶの範囲で直線のベースラインを引くことにより求める。

【０３１０】

ここで、表面酸素濃度とは、上記のＯ$_{1s}$ピーク面積とＣ$_{1s}$ピーク面積の比から装置固有の感度補正値を用いて原子数比として算出したものである。Ｘ線光電子分光法装置として、アルバック・ファイ（株）製ＥＳＣＡ－１６００を用い、上記装置固有の感度補正値は２．３３であった。

【０３１１】

続いて、本発明の方法により製造されたサイジング剤塗布炭素繊維を使用した複合材料について説明する。複合材料のマトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂が用いられる。

【０３１２】

本発明のサイジング剤塗布炭素繊維の製造方法により得られたサイジング剤塗布炭素繊維は、例えば、トウ、織物、編物、組み紐、ウェブ、マットおよびチョップド等の形態で用いられる。その中でも、本発明で得られたサイジング剤塗布炭素繊維は、特に、収束性の高さが要求される不連続炭素繊維（チョップド炭素繊維）として用いられるときに好ましい。また、比強度と比弾性率が高いことを要求される用途には、炭素繊維が一方向に引き揃えたトウが最も適しており、さらに、マトリックス樹脂を含浸したプリプレグが好ましく用いられる。

【０３１３】

熱硬化性樹脂としては、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、シアネートエステル樹脂およびビスマレイミド樹脂等が挙げられる。なかでも、機械特性のバランスに優れ、硬化収縮が小さいという利点を有するため、エポキシ樹脂を用いることが好ましい。靱性等を改良する目的で、熱硬化性樹脂に、後述する熱可塑性樹脂あるいはそれらのオリゴマーを含ませることができる。

【０３１４】

熱可塑性樹脂としては、例えば、「ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、ポリトリメチレンテレフタレート（ＰＴＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、液晶ポリエステル等のポリエステル系樹脂；ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリブチレン、酸変性ポリエチレン（ｍ－ＰＥ）、酸変性ポリプロピレン（ｍ－ＰＰ）、酸変性ポリブチレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリオキシメチレン（ＰＯＭ）、ポリアミド（ＰＡ）、ポリフェニレンスルフィド（ＰＰＳ）等のポリアリーレンスルフィド樹脂；ポリケトン（ＰＫ）、ポリエーテルケトン（ＰＥＫ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）、ポリエーテルニトリル（ＰＥＮ）；ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂；液晶ポリマー（ＬＣＰ）」等の結晶性樹脂、「ポリスチレン（ＰＳ）、アクリロニトリルスチレン（ＡＳ）、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ＡＢＳ）等のスチレン系樹脂、ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）、ポリ塩化ビニル

（ＰＶＣ）、未変性または変性されたポリフェニレンエーテル（ＰＰＥ）、ポリイミド（ＰＩ）、ポリアミドイミド（ＰＡＩ）、ポリエーテルイミド（ＰＥＩ）、ポリサルホン（ＰＳＵ）、ポリエーテルサルホン、ポリアリレート（ＰＡＲ）」等の非晶性樹脂；フェノール系樹脂、フェノキシ樹脂、さらにポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリブタジエン系エラストマー、ポリイソプレン系エラストマー、フッ素系樹脂およびアクリロニトリル系エラストマー等の各種熱可塑エラストマー等、これらの共重合体および変性体等から選ばれる少なくとも１種の熱可塑性樹脂が好ましく用いられる。

【０３１５】

次に、マトリックス樹脂が熱硬化性樹脂である場合の複合材料について説明する。

【０３１６】

前記のプリプレグは、マトリックス樹脂をメチルエチルケトンやメタノール等の溶媒に溶解して低粘度化し、含浸させるウェット法と、加熱により低粘度化し、含浸させるホットメルト法（ドライ法）等により作製することができる。

【０３１７】

ウェット法は、サイジング剤塗布炭素繊維をマトリックス樹脂の溶液に浸漬した後、引き上げ、オーブン等を用いて溶媒を蒸発させる方法であり、また、ホットメルト法は、加熱により低粘度化したマトリックス樹脂を直接強化繊維に含浸させる方法、またはマトリックス樹脂から作成したコーティングフィルムを一旦離型紙等の上に載置しておき、次いでサイジング剤塗布炭素繊維の両側又は片側から前記フィルムを重ね、加熱加圧することにより、サイジング剤塗布炭素繊維にマトリックス樹脂を含浸させる方法である。ホットメルト法によれば、プリプレグ中に残留する溶媒が実質上皆無となるため好ましい方法である。

【０３１８】

得られたプリプレグを積層後、積層物に圧力を付与しながらマトリックス樹脂を加熱硬化させる方法等により、複合材料が作製される。ここで熱および圧力を付与する方法には、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バッギング成形法、ラッピングテープ法および、内圧成形法および真空圧成形法等が採用される。複合材料は、プリプレグを介さず、マトリックス樹脂を直接サイジング剤塗布炭素繊維に含浸させた後、加熱硬化せしめる方法、例えば、ハンド・レイアップ法、レジン・インジェクション・モールディング法およびレジン・トランスファー・モールディング法等の成形法によっても作製することができる。これら方法では、マトリックス樹脂の主剤と硬化剤の２液を使用直前に混合して樹脂調整することが好ましい。

【０３１９】

次に、マトリックス樹脂が熱可塑性樹脂である場合の複合材料について説明する。

【０３２０】

マトリックス樹脂として熱可塑性樹脂を用いた複合材料は、例えば、射出成形（射出圧縮成形、ガスアシスト射出成形およびインサート成形など）、ブロー成形、回転成形、押出成形、プレス成形、トランスファー成形およびフィラメントワインディング成形などの成形方法によって成形されるが、生産性の観点から射出成形が好ましく用いられる。

【０３２１】

かかる成形に用いられる成形材料の形態としては、ペレット、スタンパブルシートおよびプリプレグ等を使用することができるが、最も好ましい成形材料は、射出成形に用いられるペレットである。前記のペレットは、一般的には、熱可塑性樹脂と特定の長さに切断した不連続炭素繊維（チョップド炭素繊維）もしくは連続繊維を押出機中で混練し、押出、ペレタイズすることによって得られたものをさす。本発明を不連続炭素繊維（チョップド炭素繊維）に用いた場合、本発明の高い収束性の効果が顕著に発現するため好ましい。前述のペレットは、ペレット長手方向の長さより、ペレット中の繊維長さの方が短くなるが、ペレットには、長繊維ペレットも含まれる。長繊維ペレットとは、特公昭６３－３７

６９４号公報に記載されているような、繊維がペレットの長手方向に、ほぼ平行に配列し、ペレット中の繊維長さが、ペレット長さと同一もしくはそれ以上であるものをさす。この場合、熱可塑性樹脂は繊維束中に含浸されていても、被覆されていてもよい。特に熱可塑性樹脂が被覆された長繊維ペレットの場合、繊維束には被覆されたものと同じか、あるいは被覆された樹脂よりも低粘度（もしくは低分子量）の樹脂が、予め含浸されていてもよい。

【０３２２】

複合材料が、優れた導電性と力学的特性（特に、強度や耐衝撃性）を兼ね備えるためには、成形品中の繊維長さを長くすることが有効であるため、その特性が必要な用途においては、前述のペレットの中でも長繊維ペレットを用いて成形することが好ましい。

【０３２３】

本発明のサイジング剤塗布炭素繊維の製造方法により得られたサイジング剤塗布炭素繊維と熱硬化性樹脂および／または熱可塑性樹脂からなる複合材料の用途としては、例えば、パソコン、ディスプレイ、ＯＡ機器、携帯電話、携帯情報端末、ファクシミリ、コンパクトディスク、ポータブルＭＤ、携帯用ラジオカセット、ＰＤＡ（電子手帳などの携帯情報端末）、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、光学機器、オーディオ、エアコン、照明機器、娯楽用品、玩具用品、その他家電製品などの電気、電子機器の筐体およびトレイやシャーシなどの内部部材やそのケース、機構部品、パネルなどの建材用途、モーター部品、オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクター、ＩＣレギュレーター、ライトディヤー用ポテンショメーターベース、サスペンション部品、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係、排気系または吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、各種アーム、各種フレーム、各種ヒンジ、各種軸受、燃料ポンプ、ガソリンタンク、ＣＮＧタンク、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパットウェアーセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、ブレーキバット磨耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、ターピンベイン、ワイパーモーター関係部品、ディストリビュター、スタータースィッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウオッシャーノズル、エアコンパネルスィッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクター、バッテリートレイ、ＡＴブラケット、ヘッドランプサポート、ペダルハウジング、ハンドル、ドアビーム、プロテクター、シャーシ、フレーム、アームレスト、ホーンターミナル、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ノイズシールド、ラジエターサポート、スペアタイヤカバー、シートシェル、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース、アンダーカバー、スカッフプレート、ピラートリム、プロペラシャフト、ホイール、フェンダー、フェイシャー、バンパー、バンパービーム、ボンネット、エアロパーツ、プラットフォーム、カウルルーバー、ルーフ、インストルメントパネル、スポイラーおよび各種モジュールなどの自動車、二輪車関連部品、部材および外板やランディングギアポッド、ウィングレット、スポイラー、エッジ、ラダー、エレベーター、フェイリング、リブなどの航空機関連部品、部材および外板、風車の羽根などが挙げられる。特に、航空機部材、風車の羽根、自動車外板および電子機器の筐体およびトレイやシャーシなどに好ましく用いられる。

【実施例】

【０３２４】

次に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

【０３２５】

＜炭素繊維束のストランド引張強度と弾性率＞

炭素繊維束のストランド引張強度とストランド弾性率は、ＪＩＳ－Ｒ－７６０８（２０

０４）の樹脂含浸ストランド試験法に準拠し、次の手順に従い求めた。樹脂処方としては、“セロキサイド（登録商標）”２０２１Ｐ（ダイセル化学工業社製）／３フッ化ホウ素モノエチルアミン（東京化成工業（株）製）／アセトン＝１００／３／４（質量部）を用い、硬化条件としては、常圧、温度１２５℃、時間３０分を用いた。炭素繊維束のストランド１０本を測定し、その平均値をストランド引張強度およびストランド弾性率とした。

【０３２６】

＜炭素繊維の表面酸素濃度（Ｏ／Ｃ）＞

炭素繊維の表面酸素濃度（Ｏ／Ｃ）は、次の手順に従いＸ線光電子分光法により求めた。まず、溶媒で表面に付着している汚れを除去した炭素繊維を、約２０ｍｍにカットし、銅製の試料支持台に拡げる。次に、試料支持台を試料チャンバー内にセットし、試料チャンバー中を1×10^{-8}Ｔｏｒｒに保つ。続いて、Ｘ線源として$AlK\alpha_{1,2}$を用い、光電子脱出角度を９０°として測定を行った。なお、測定時の帯電に伴うピークの補正値としてC_{1s}の主ピークの運動エネルギー値（Ｋ．Ｅ．）を１２０２ｅＶに合わせた。C_{1s}ピーク面積を、Ｋ．Ｅ．として１１９１～１２０５ｅＶの範囲で直線のベースラインを引くことにより求めた。また、O_{1s}ピーク面積を、Ｋ．Ｅ．として９４７～９５９ｅＶの範囲で直線のベースラインを引くことにより求めた。ここで、表面酸素濃度とは、上記のO_{1s}ピーク面積とC_{1s}ピーク面積の比から装置固有の感度補正値を用いて原子数比として算出したものである。Ｘ線光電子分光法装置として、アルバック・ファイ（株）製ＥＳＣＡ－１６００を用い、上記装置固有の感度補正値は２．３３であった。

【０３２７】

＜サイジング付着量の測定方法＞

約２ｇのサイジング付着炭素繊維束を秤量（Ｗ１）（少数第４位まで読み取り）した後、５０ミリリットル／分の窒素気流中、４５０℃の温度に設定した電気炉（容量１２０cm^3）に１５分間放置し、サイジング剤を完全に熱分解させる。そして、２０リットル／分の乾燥窒素気流中の容器に移し、１５分間冷却した後の炭素繊維束を秤量（Ｗ２）（少数第４位まで読み取り）して、Ｗ１－Ｗ２によりサイジング付着量を求める。このサイジング付着量を炭素繊維束１００質量部に対する量に換算した値（小数点第３位を四捨五入）を、付着したサイジング剤の質量部とした。測定は２回おこない、その平均値をサイジング剤の質量部とした。

【０３２８】

＜界面剪断強度（ＩＦＳＳ）の測定＞

界面剪断強度（ＩＦＳＳ）の測定は、次の（イ）～（ニ）の手順でおこなう。

（イ）樹脂の調整

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂化合物“ｊＥＲ（登録商標）”８２８（三菱化学（株）製）１００質量部とメタフェニレンジアミン（シグマアルドリッチジャパン（株）製）１４．５質量部を、それぞれ容器に入れる。その後、上記のｊＥＲ８２８の粘度低下とメタフェニレンジアミンの溶解のため、７５℃の温度で１５分間加熱をおこなう。その後、両者をよく混合し、８０℃の温度で約１５分間真空脱泡をおこなう。

（ロ）炭素繊維単糸を専用モールドに固定

炭素繊維束から単繊維を抜き取り、ダンベル型モールドの長手方向に単繊維に一定張力を与えた状態で両端を接着剤で固定する。その後、炭素繊維およびモールドに付着した水分を除去するため、８０℃の温度で３０分間以上真空乾燥をおこなう。ダンベル型モールドはシリコーンゴム製で、注型部分の形状は、中央部分巾５ｍｍ、長さ２５ｍｍ、両端部分巾１０ｍｍ、全体長さ１５０ｍｍである。

（ハ）樹脂注型から硬化まで

上記（ロ）の手順の真空乾燥後のモールド内に、上記（イ）の手順で調整した樹脂を流し込み、オーブンを用いて、昇温速度１．５℃／分で７５℃の温度まで上昇し２時間保持後、昇温速度１．５分で１２５℃の温度まで上昇し２時間保持後、降温速度２．５℃／分で３０℃の温度まで降温する。その後、脱型して試験片を得る。

（ニ）界面剪断強度（ＩＦＳＳ）の測定

上記（ハ）の手順で得られた試験片に繊維軸方向（長手方向）に引張力を与え、歪みを１２％生じさせた後、偏光顕微鏡により試験片中心部２２ｍｍの範囲における繊維破断数Ｎ（個）を測定する。次に、平均破断繊維長ｌａを、ｌａ（μｍ）＝２２×１０００（μｍ）／Ｎ（個）の式により計算する。次に、平均破断繊維長ｌａから臨界繊維長ｌｃを、ｌｃ（μｍ）＝（４／３）×ｌａ（μｍ）の式により計算する。ストランド引張強度σと炭素繊維単糸の直径ｄを測定し、炭素繊維と樹脂界面の接着強度の指標である界面剪断強度ＩＦＳＳを、次式で算出する。実施例では、測定数ｎ＝５の平均を試験結果とした。

・界面剪断強度ＩＦＳＳ（ＭＰａ）＝σ（ＭＰａ）×ｄ（μｍ）／（２×ｌｃ）（μｍ）

本発明において、３０ＭＰａ以上が好ましい範囲である。

【０３２９】

＜サイジング剤塗布炭素繊維の収束性＞

取り扱いやすさの指標として、得られたサイジング剤塗布繊維の収束性の評価を実施した。得られたサイジング剤塗布繊維を用いてストランド幅１５ｍｍのチョップドストランドを作成した。続いて、３００ｇのチョップドストランドを直径３０ｍｍの口を有した円錐形漏斗に充填し、口を閉じた状態で４００ｒｐｍ、１５分攪拌した後、回転数を６０ｒｐｍに変更し攪拌しながら口を開放し、チョップドストランド３００ｇすべてが落下する時間ｔを測定した。落下時間ｔ秒を３００ｇで除した値で評価した。通過しないものを×、通過するが６０ｇ／秒より小さい場合は△、６０ｇ／秒以上、８０ｇ／秒未満を○、８０ｇ／秒以上を◎とした。◎、○が本発明における好ましい範囲である。

【０３３０】

各実施例および各比較例で用いた材料と成分は、下記のとおりである。

・（Ａ１）成分：Ａ－１～Ａ－８

Ａ－１：ＥＰＰＮ－５０２Ｈ（日本化薬（株）製）

トリスヒドロキシフェニルメタン型ノボラック

エポキシ当量：１６８ｇ／ｍｏｌ、エポキシ基数：５以上、分子量：１０１０

Ａ－２：“デナコール（登録商標）”ＥＸ－５２１（ナガセケムテックス（株）製）

ポリグリセリンポリグリシジルエーテル

エポキシ当量：１８３ｇ／ｍｏｌ、エポキシ基数：３以上、分子量１０００

Ａ－３：“ＥＰＩＣＬＯＮ（登録商標）”Ｎ７７５（ＤＩＣ（株）製）

フェノールノボラックのグリシジルエーテル

エポキシ当量：１９０ｇ／ｍｏｌ、エポキシ基数：５以上、分子量１２３０

Ａ－４：ＥＮＣ１２９９（ハンツマン社製）

クレゾールノボラックのグリシジルエーテル

エポキシ当量：２３０ｇ／ｍｏｌ、エポキシ基数：５以上、分子量１２４０

Ａ－５：“ＥＰＩＣＬＯＮ（登録商標）”Ｎ６９５（ＤＩＣ（株）製）

クレゾールノボラックのグリシジルエーテル

エポキシ当量：２１５ｇ／ｍｏｌ、エポキシ基数：５以上、分子量１６３０

Ａ－６：“デナコール（登録商標）”ＥＸ－６２２（ナガセケムテックス（株）製）の縮合物

ポリグリセリンポリグリシジルエーテル

窒素雰囲気下、２１０℃に加熱したオーブンで２０分熱処理を行った。分子量：１９２０

Ａ－７：“デナコール（登録商標）”ＥＸ－５２１（ナガセケムテックス（株）製）の縮合物

ポリグリセリンポリグリシジルエーテル

窒素雰囲気下、２１０℃に加熱したオーブンで２０分熱処理を行った。分子量：２０００

Ａ－８：“ｊＥＲ（登録商標）”１００３（三菱化学（株）製）

ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル

エポキシ当量：７２０ｇ／ｍｏｌ、エポキシ基数：２、分子量：１３００

・（Ａ２）成分：Ａ－９～Ａ－１９
Ａ－９：“ｊＥＲ（登録商標）”１５２（三菱化学（株）製）
フェノールノボラックのグリシジルエーテル
エポキシ当量：１７５ｇ／ｍｏｌ、エポキシ基数：３、分子量：５３０
Ａ－１０：“アラルダイト（登録商標）”ＭＹ７２１（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）
Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン
エポキシ当量：１１３ｇ／ｍｏｌ、エポキシ基数：４、分子量：４５５
Ａ－１１：“ｊＥＲ（登録商標）”８２８（三菱化学（株）製）
ビスフェノールＡのジグリシジルエーテル
エポキシ当量：１８９ｇ／ｍｏｌ、エポキシ基数：２、分子量：３７０
Ａ－１２：ＴＥＴＲＡＤ－Ｘ（三菱ガス化学（株）製）
テトラグリシジルメタキシレンジアミン、分子量４００
エポキシ当量：１００ｇ／ｍｏｌ、エポキシ基数：４
Ａ－１３：“デナコール（登録商標）”ＥＸ－７３１（ナガセケムテックス（株）製）
Ｎ－グリシジルフタルイミド
エポキシ当量：２１６ｇ／ｍｏｌ、エポキシ基数：１、イミド基数：１、分子量２０３
Ａ－１４：“デナコール（登録商標）”ＥＸ－４１１（ナガセケムテックス（株）製）
ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル
エポキシ当量：２２９ｇ／ｍｏｌ、エポキシ基数：４、分子量３６０
Ａ－１５：“デナコール（登録商標）”ＥＸ－１４１（ナガセケムテックス（株）製）
フェニルグリシジルエーテル　エポキシ当量：１５１ｇ／ｍｏｌ、エポキシ基数：１、分子量：１５０
Ａ－１６：“デナコール（登録商標）”ＥＸ－８１０（ナガセケムテックス（株）製）
エチレングリコールのジグリシジルエーテル
エポキシ当量：１１３ｇ／ｍｏｌ、エポキシ基数：２、分子量１７４
Ａ－１７：“デナコール（登録商標）”ＥＸ－６１１（ナガセケムテックス（株）製）
ソルビトールポリグリシジルエーテル
エポキシ当量：１６７ｇ／ｍｏｌ、エポキシ基数：４、分子量：６３０
水酸基数：２
Ａ－１８：“デナコール（登録商標）”ＥＸ－５１２（ナガセケムテックス（株）製）
ポリグリセリンポリグリシジルエーテル
エポキシ当量：１６８ｇ／ｍｏｌ、エポキシ基数：３以上、分子量６３０
Ａ－１９：ＥＮＣ９５１１（ハンツマン社製）
クレゾールノボラックのグリシジルエーテル
エポキシ当量：２１５ｇ／ｍｏｌ、エポキシ基数：２以上、分子量５７０
・（Ｂ１）成分：Ｂ－１～Ｂ－１５
Ｂ－１：“ＤＢＵ（登録商標）”（サンアプロ（株）製）（式（ＩＩＩ）に該当）
１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］－７－ウンデセン、分子量：１５２
Ｂ－２：トリブチルアミン（東京化成工業（株）製）、分子量：１８５．４（式（ＩＶ）に該当）
Ｂ－３：Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン（東京化成工業（株）製）、分子量：１３５．２１（式（ＩＶ）に該当）
Ｂ－４：１，８－ビス（ジメチルアミノ）ナフタレン（アルドリッチ社製）
別名：プロトンスポンジ、分子量：２１４．３１（式（Ｖ）に該当）
Ｂ－５：２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（東京化成工業（株）製）
別名：ＤＭＰ－３０、分子量：２６５．３９、（式（ＶＩ）に該当）
Ｂ－６：ＤＢＮ（サンアプロ（株）製）、分子量：１２４、（式（ＩＩＩ）に該当）
１，５－ジアザビシクロ［４，３，０］－５－ノネン

Ｂ－７：Ｕ－ＣＡＴ　ＳＡ１（サンアプロ（株）製）（式（ＩＩＩ）に該当）
　ＤＢＵ－フェノール塩、分子量：２４６．１１
Ｂ－８：Ｕ－ＣＡＴ　ＳＡ１０２（サンアプロ（株）製）（式（ＩＩＩ）に該当）
　ＤＢＵ－オクチル酸塩：分子量：２９６．４５
Ｂ－９：Ｕ－ＣＡＴ　ＳＡ５０６（サンアプロ（株）製）（式（ＩＩＩ）に該当）
　ＤＢＵ－ｐ－トルエンスルホン酸塩、分子量：３２４．４４
Ｂ－１０：Ｎ－エチルモルホリン（東京化成工業（株）製）、分子量：１１５．１７（式（ＶＩＩＩ）に該当）
Ｂ－１１：２，６－ルチジン（東京化成工業（株）製）、分子量：１０７．１５（式（ＶＩＩ）に該当）
Ｂ－１２：４－ピリジンメタノール（東京化成工業（株）製）、分子量：１０９．１３（式（ＶＩＩ）に該当
Ｂ－１３：トリイソプロパノールアミン（東京化成工業（株）製）、分子量：１９１．２７（式（ＩＶ）に該当）
Ｂ－１４：トリエタノールアミン（東京化成工業（株）製）、分子量：１４９．１９（式（ＩＶ）に該当）
Ｂ－１５：Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルエチルアミン（東京化成工業（株）製）、分子量：１２９．２４（式（ＩＶ）に該当）。

【０３３１】

・（Ｂ２）成分：Ｂ－１６～Ｂ－２２
Ｂ－１６：ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド（R_1の炭素数が７、R_2～R_4の炭素数がそれぞれ１、アニオン部位が臭化物アニオン、東京化成工業（株）製、式（ＩＶ）に該当）
Ｂ－１７：テトラブチルアンモニウムブロミド（R_1～R_4の炭素数がそれぞれ４、アニオン部位が臭化物アニオン、東京化成工業（株）製、式（Ｉ）に該当）
Ｂ－１８：トリメチルオクタデシルアンモニウムブロミド（R_1の炭素数が１８、R_2～R_4の炭素数がそれぞれ１、アニオン部位が臭化物アニオン、東京化成工業（株）製、式（Ｉ）に該当）
Ｂ－１９：（２－メトキシエトキシメチル）トリエチルアンモニウムクロリド（R_1の炭素数が４、R_2～R_4の炭素数がそれぞれ２、アニオン部位が塩化物アニオン、東京化成工業（株）製、式（Ｉ）に該当）
Ｂ－２０：（２－アセトキシエチル）トリメチルアンモニウムクロリド（R_1の炭素数が４、R_2～R_4の炭素数がそれぞれ１、アニオン部位が塩化物アニオン、東京化成工業（株）製、式（Ｉ）に該当）
Ｂ－２１：（２－ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムブロミド（R_1の炭素数が２、R_2～R_4の炭素数がそれぞれ１、アニオン部位が臭化物アニオン、東京化成工業（株）製、式（Ｉ）に該当）
Ｂ－２２：１－ヘキサデシルピリジニウムクロリド（R_5の炭素数が１６、R_6とR_7がそれぞれ水素原子、アニオン部位が塩化物アニオン、東京化成工業（株）製、式（ＩＩ）に該当）。

【０３３２】

・（Ｂ３）成分：Ｂ－２３～Ｂ－２５
Ｂ－２３：テトラブチルホスホニウムブロミド（R_{34}～R_{37}の炭素数がそれぞれ４、アニオン部位が臭化物アニオン、東京化成工業（株）製、式（ＸＩ）に該当）分子量：３３９
Ｂ－２４：テトラフェニルホスホニウムブロミド（R_{34}～R_{37}の炭素数がそれぞれ６、アニオン部位が臭化物アニオン、東京化成工業（株）製、式（ＸＩ）に該当）、分子量：４１９
Ｂ－２５：トリフェニルホスフィン（R_{38}～R_{40}の炭素数がそれぞれ６、東京化成工業（株）製、式（ＸＩＩ）に該当）、分子量：２６２。

【０３３３】
（実施例１）
本実施例は、次の第Ｉの工程および第ＩＩの工程からなる。
・第Ｉの工程：原料となる炭素繊維を製造する工程
アルリロニトリル９９モル％とイタコン酸１モル％からなる共重合体を紡糸し、焼成し、総フィラメント数２４，０００本、総繊度１，０００テックス、比重１．８、ストランド引張強度６．２ＧＰａ、ストランド引張弾性率３００ＧＰａの炭素繊維を得た。次いで、その炭素繊維を、濃度０．１モル／ｌの炭酸水素アンモニウム水溶液を電解液として、電気量を炭素繊維１ｇ当たり１３５クーロンで電解表面処理した。この電解表面処理を施された炭素繊維を続いて水洗し、１５０℃の温度の加熱空気中で乾燥し、原料となる炭素繊維を得た。このときの表面酸素濃度Ｏ／Ｃは、０．２３であった。これを炭素繊維Ａとした。
・第ＩＩの工程：サイジング剤を炭素繊維に付着させる工程
（Ａ１）成分として（Ａ－１）を５０質量部、（Ａ２）成分として（Ａ－９）を５０質量部、および（Ｂ）成分として（Ｂ－９）を３質量部になるように、水分散エマルションを調合した。このサイジング剤を浸漬法により表面処理された炭素繊維に塗布した後、２１０℃の温度で１８０秒間熱処理をして、サイジング剤塗布炭素繊維束を得た。サイジング剤の付着量は、表面処理された炭素繊維１００質量部に対して１質量部となるように調整した。続いて、得られたサイジング剤塗布炭素繊維の収束性は非常に良好だった。続いて、サイジング剤塗布炭素繊維の界面剪断強度（ＩＦＳＳ）を測定した。結果を表１にまとめた。この結果、ＩＦＳＳが４１ＭＰａであり、接着性が十分に高いことがわかった。
【０３３４】
（実施例２～１２）
・第Ｉの工程：原料となる炭素繊維を製造する工程
実施例１と同様とした。
・第ＩＩの工程：サイジング剤を炭素繊維に付着させる工程
サイジング剤として表１に示す（Ａ１）成分を用い、所定の質量比で混合した以外は、実施例１と同様の方法でサイジング剤塗布炭素繊維を得た。サイジング剤の付着量は、表面処理された炭素繊維１００質量部に対して１質量部となるように調整した。続いて、得られたサイジング剤塗布炭素繊維を用いて、収束性、界面剪断強度（ＩＦＳＳ）を測定した。この結果、収束性は良好であり、ＩＦＳＳが３４～４３ＭＰａであり、収束性および接着性が良好であることがわかった。結果を表１－１に示す。
【０３３５】
（比較例１、２）
・第Ｉの工程：原料となる炭素繊維を製造する工程
実施例１と同様とした。
・第ＩＩの工程：サイジング剤を炭素繊維に付着させる工程
サイジング剤として表１－１に示す（Ａ１）または（Ａ２）成分を用い、所定の質量比で混合した以外は、実施例１と同様の方法でサイジング剤塗布炭素繊維を得た。サイジング剤の付着量は、表面処理された炭素繊維１００質量部に対して１質量部となるように調整した。続いて、得られたサイジング剤塗布炭素繊維を用いて、収束性、界面剪断強度（ＩＦＳＳ）を測定した。この結果、比較例１の接着性は非常に良かったが、収束性が若干劣る結果となった。また、界面接着性の低下率は非常に小さかった。比較例２は収束性は良好だったが、接着性が若干劣る結果となった。
【０３３６】

【表１－１】

【表1－1】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2
(A1)成分 質量部	A-1	EPPN−502H	50													
	A-2	EX-521		50												
	A-3	N-775			50						70	60	40	30		100
	A-4	ECN1299				50										
	A-5	N-695					50									
	A-6	EX622の縮合物						50								
	A-7	EX-521の縮合物							50							
	A-8	jER1003								50						
(A2)成分 質量部	A-9	jER152	50	50	50	50	50	50	50	50	30	40	60	70	100	
	A-10	MY721														
	A-11	jER828														
	A-12	TETRAD-X														
	A-13	EX-731														
	A-14	EX-411														
	A-15	EX141														
	A-16	EX-810														
	A-17	EX-611														
	A-18	EX-512														
	A-19	ECN9511														
(B)成分 質量部	B-1	DBU														
	B-2	ﾄﾘﾌﾞﾁﾙｱﾐﾝ														
	B-3	N,N-ｼﾞｵｸﾁﾙﾍﾞﾝｼﾞﾙｱﾐﾝ														
	B-4	ﾌﾟﾛﾋﾟｵﾝｻﾝ														
	B-5	DMP-30														
	B-6	DBN														
	B-7	DBU-ﾌｪﾉｰﾙ塩														
	B-8	DBU-ｵｸﾁﾙ酸塩														
	B-9	DBU-p-ﾄﾙｴﾝｽﾙﾎﾝ酸塩	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	B-10	N-ｴﾁﾙﾓﾙﾎﾘﾝ														
	B-11	2,6-ﾙﾁｼﾞﾝ														
	B-12	4-ﾋﾄﾞﾛｷｼﾝﾀﾉｰﾙ														
	B-13	ﾄﾘｲｿﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙｱﾐﾝ														
	B-14	ﾄﾘｴﾀﾉｰﾙｱﾐﾝ														
	B-15	N,N-ｼﾞｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｴﾁﾙｱﾐﾝ														
炭素繊維			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
収束性			◎	○	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	○	○	△	◎
界面接着性		IFSS(MPa)	41	40	40	41	39	40	42	34	37	39	42	43	44	29

【０３３７】

（実施例１３～２３）

・第Ｉの工程：原料となる炭素繊維を製造する工程

実施例１と同様とした。

・第ＩＩの工程：サイジング剤を炭素繊維に付着させる工程

サイジング剤の（Ａ１）成分として（Ａ－５）、（Ｂ）成分として（Ｂ－１３）および表１－２に示す（Ａ１）成分を用い、所定の質量比で混合した以外は、実施例１と同様の方法でサイジング剤塗布炭素繊維を得た。サイジング剤の付着量は、表面処理された炭素繊維１００質量部に対して１質量部となるように調整した。続いて、得られたサイジング剤塗布炭素繊維を用いて、収束性、界面剪断強度（ＩＦＳＳ）を測定した。この結果、収束性、ＩＦＳＳの値が高く、ともに良好であり、接着性および接着性が十分に高いことがわかった。結果を表１－２に示す。

【０３３８】

【表１－２】

【表1－2】

			実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
(A1)成分質量部	A-1	EPPN－502H											
	A-2	EX-521											
	A-3	N-775											
	A-4	ECN1299											
	A-5	N-695	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	A-6	EX6220の縮合物											
	A-7	EX-5210の縮合物											
	A-8	jER1003											
(A2)成分質量部	A-9	jER152	50										
	A-10	MY721		50			50						
	A-11	jER828			50								
	A-12	TETRAD-X				50							
	A-13	EX-731											
	A-14	EX-411						50					
	A-15	EX141							50				
	A-16	EX-810								50			
	A-17	EX-611									50		
	A-18	EX-512										50	
	A-19	ECN9511											50
(B)成分質量部	B-1	DBU											
	B-2	ﾄﾘｴﾁﾙｱﾐﾝ											
	B-3	N,N-ｼﾞﾒﾁﾙﾍﾞﾝｼﾞﾙｱﾐﾝ											
	B-4	ﾌﾟﾛﾄﾝｽﾎﾟﾝｼﾞ											
	B-5	DMP-30											
	B-6	DBN											
	B-7	DBU-ﾌｪﾉｰﾙ塩											
	B-8	DBU-ｵｸﾁﾙ酸塩											
	B-9	DBU-p-ﾄﾙｴﾝｽﾙﾎﾝ酸塩											
	B-10	N-ｴﾁﾙﾓﾙﾎﾘﾝ											
	B-11	2,6-ﾙﾁｼﾞﾝ											
	B-12	4-ﾋﾟﾘｼﾞﾝﾒﾀﾉｰﾙ											
	B-13	ﾄﾘｲｿﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙｱﾐﾝ	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	B-14	ﾄﾘｴﾀﾉｰﾙｱﾐﾝ											
	B-15	N,N-ｼﾞｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｴﾁﾙｱﾐﾝ											
炭素繊維			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
収束性			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
界面接着性		IFSS(MPa)	41	42	40	40	39	40	32	41	39	39	40

【０３３９】
（実施例２４～４０）
・第Ｉの工程：原料となる炭素繊維を製造する工程
実施例１と同様とした。
・第ＩＩの工程：サイジング剤を炭素繊維に付着させる工程
サイジング剤の（Ａ１）成分として（Ａ－４）、（Ａ２）成分として（Ａ－１６）および表２－２に示す（Ｂ）成分を用い、所定の質量比で混合した以外は、実施例１と同様の方法でサイジング剤塗布炭素繊維を得た。サイジング剤の付着量は、表面処理された炭素繊維１００質量部に対して１質量部となるように調整した。続いて、得られたサイジング剤塗布炭素繊維を用いて、収束性、界面剪断強度（ＩＦＳＳ）を測定した。この結果、収束性は良好であり、ＩＦＳＳともに良好であり、収束性および接着性が十分に高いことがわかった。結果を表２－２に示す。
【０３４０】
（比較例３、４）
・第Ｉの工程：原料となる炭素繊維を製造する工程
実施例１と同様とした。
・第ＩＩの工程：サイジング剤を炭素繊維に付着させる工程
サイジング剤の（Ａ１）成分として（Ａ－４）、（Ａ２）成分として（Ａ－１７）を用い、比較例３では（Ｂ）成分を用いず、比較例４では表２に示す（Ｂ）成分を、表２に示す質量比で混合した以外は、実施例１と同様の方法でサイジング剤塗布炭素繊維を得た。サイジング剤の付着量は、表面処理された炭素繊維１００質量部に対して１質量部となるように調整した。続いて、得られたサイジング剤塗布炭素繊維を用いて、収束性、界面剪断強度（ＩＦＳＳ）を測定した。この結果、比較例２，３ともに接着性が低かった。
【０３４１】

【表2－1】

			実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	比較例3	比較例4
(A1)成分質量部	A-1	EPPN－502H																			
	A-2	EX-521																			
	A-3	N-775																			
	A-4	ECN1299	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	A-5	N-695																			
	A-6	EX622の縮合物																			
	A-7	EX-521の縮合物																			
	A-8	jER1003																			
(A2)成分質量部	A-9	jER152																			
	A-10	MY721																			
	A-11	jER828																			
	A-12	TETRAD-X																			
	A-13	EX-731																			
	A-14	EX-411																			
	A-15	EX141																			
	A-16	EX-810	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	A-17	EX-611																			
	A-18	EX-512																			
	A-19	ECN9511																			
(B)成分質量部	B-1	DBU	3																		
	B-2	ﾄﾘﾌﾞﾁﾙｱﾐﾝ		3																	
	B-3	N,N-ｼﾞﾒﾁﾙﾍﾞﾝｼﾞﾙｱﾐﾝ			3																
	B-4	ﾌﾟﾛﾄﾝｽﾎﾟﾝｼﾞ				3															
	B-5	DMP-30					3														
	B-6	DBN						3													
	B-7	DBU-ﾌｪﾉｰﾙ塩							3												
	B-8	DBU-ｵｸﾁﾙ酸塩								3											
	B-9	DBU-p-ﾄﾙｴﾝｽﾙﾎﾝ酸塩									3							1	20		30
	B-10	N-ｴﾁﾙﾓﾙﾎﾘﾝ										3									
	B-11	2,6-ﾙﾁｼﾞﾝ											3								
	B-12	4-ﾋﾟﾘｼﾞﾝﾒﾀﾉｰﾙ												3							
	B-13	ﾄﾘｲｿﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙｱﾐﾝ													3						
	B-14	ﾄﾘｴﾀﾉｰﾙｱﾐﾝ														3					
	B-15	N,N-ｼﾞｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｴﾁﾙｱﾐﾝ															3				
炭素繊維			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
収束性			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
界面接着性		IFSS(MPa)	42	40	39	39	40	40	40	38	42	38	37	36	41	39	38	40	38	26	29

（実施例４１～５０）
・第Ｉの工程：原料となる炭素繊維を製造する工程
実施例１と同様とした。
・第ＩＩの工程：サイジング剤を炭素繊維に付着させる工程
サイジング剤の（Ａ１）成分として（Ａ－４）、（Ａ２）成分として（Ａ－１６）および表２－２に示す（Ｂ）成分を用い、所定の質量比で混合した以外は、実施例１と同様の方法でサイジング剤塗布炭素繊維を得た。サイジング剤の付着量は、表面処理された炭素繊維１００質量部に対して１質量部となるように調整した。続いて、得られたサイジング剤塗布炭素繊維を用いて、収束性、界面剪断強度（ＩＦＳＳ）を測定した。この結果、収束性は良好であり、ＩＦＳＳの値も高く、収束性および接着性が十分に高いことがわかった。結果を表２－２に示す。
【０３４３】

【表２－２】

【表2－2】

			実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50
(A1)成分質量部	A-1	EPPN－502H										
	A-2	EX-521										
	A-3	N-775										
	A-4	ECN1299	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	A-5	N-695										
	A-6	EX622の縮合物										
	A-7	EX-521の縮合物										
	A-8	jER1003										
(A2)成分質量部	A-9	jER152										
	A-10	MY721										
	A-11	jER828										
	A-12	TETRAD-X										
	A-13	EX-731										
	A-14	EX-411										
	A-15	EX141										
	A-16	EX-810	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	A-17	EX-611										
	A-18	EX-512										
	A-19	ECN9511										
(B)成分質量部	B-16	ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド	3									
	B-17	テトラブチルアンモニウムブロミド		3								
	B-18	トリメチルオクタデシルアンモニウムブロミド			3							
	B-19	(2-メトキシエトキシメチル)トリエチルアンモニウムクロリド				3						
	B-20	(2-アセトキシエチル)トリメチルアンモニウムクロリド					3					
	B-21	(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムブロミド						3				
	B-22	1-ヘキサデシルピリジニウムクロリド							3			
	B-23	テトラブチルホスホニウムブロミド								3		
	B-24	テトラフェニルホスホニウムブロミド									3	
	B-25	トリフェニルホスフィン										3
炭素繊維			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
収束性			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
界面接着性		IFSS(MPa)	37	38	34	37	35	34	38	36	35	32

【０３４４】

（実施例５１～５９）

・第Ｉの工程：原料となる炭素繊維を製造する工程（実施例５１、５４、５７）

実施例１と同様とした。

・第Ｉの工程：原料となる炭素繊維を製造する工程（実施例５２、５５、５８）

電解液として濃度０．０５モル／ｌの硫酸水溶液を用い、電気量を炭素繊維１ｇ当たり４０クーロンで電解表面処理したこと以外は、実施例１と同様とした。このときの表面酸素濃度Ｏ／Ｃは、０．２３であった。これを炭素繊維Ｂとした。

・第Ｉの工程：原料となる炭素繊維を製造する工程（実施例５３、５６、５９）

電解液として濃度０．０５モル／ｌの硫酸水溶液を用い、電気量を炭素繊維１ｇ当たり４０クーロンで電解表面処理した後に、水酸化ナトリウム水溶液で洗浄したこと以外は、実施例１と同様とした。このときの表面酸素濃度Ｏ／Ｃは、０．１９であった。これを炭素繊維Ｃとした。

・第ＩＩの工程：サイジング剤を炭素繊維に付着させる工程

表３に示す通り、サイジング剤の（Ａ１）（Ａ２）および（Ｂ）成分を用い、所定の質量比で混合した以外は、実施例１と同様の方法でサイジング剤塗布炭素繊維を得た。サイジング剤の付着量は、表面処理された炭素繊維１００質量部に対して１質量部となるように調整した。続いて、得られたサイジング剤塗布炭素繊維を用いて、収束性、界面剪断強度（ＩＦＳＳ）を測定した。この結果、収束性は良好であり、ＩＦＳＳの値が高く、収束性および接着性が十分に高いことがわかった。結果を表３に示す。

【０３４５】

（比較例５～７）

・第Ｉの工程：原料となる炭素繊維を製造する工程

比較例５は実施例１、比較例６は実施例５２、比較例７は実施例５３と同様とした。

・第ＩＩの工程：サイジング剤を炭素繊維に付着させる工程

表３に示す通り、サイジング剤として（Ａ１）と（Ｂ）成分のみを用い、所定の質量比で混合した以外は、実施例１と同様の方法でサイジング剤塗布炭素繊維を得た。サイジング剤の付着量は、表面処理された炭素繊維１００質量部に対して１質量部となるように調整した。続いて、得られたサイジング剤塗布炭素繊維を用いて、収束性、界面剪断強度（ＩＦＳＳ）を測定した。この結果、収束性が若干劣る結果となった。ＩＦＳＳは良好だった。結果を表３に示す。

【０３４６】

（比較例８～１０）

・第Ｉの工程：原料となる炭素繊維を製造する工程

比較例８は実施例１、比較例９は実施例５２、比較例１０は実施例５３と同様とした。

・第ＩＩの工程：サイジング剤を炭素繊維に付着させる工程

表３に示す通り、サイジング剤として（Ａ２）と（Ｂ）成分のみを用い、所定の質量比で混合した以外は、実施例１と同様の方法でサイジング剤塗布炭素繊維を得た。サイジング剤の付着量は、表面処理された炭素繊維１００質量部に対して１質量部となるように調整した。続いて、得られたサイジング剤塗布炭素繊維を用いて、収束性、界面剪断強度（ＩＦＳＳ）を測定した。この結果、収束性は非常に良好だったが、接着性が若干劣る結果となった。結果を表３に示す。

【０３４７】

（比較例１１～１３）

・第Ｉの工程：原料となる炭素繊維を製造する工程

比較例１１は実施例１、比較例１２は実施例５２、比較例１３は実施例５３と同様とした。

・第ＩＩの工程：サイジング剤を炭素繊維に付着させる工程

表３に示す通り、サイジング剤として（Ａ１）と（Ａ２）成分のみを用い、所定の質量比で混合した以外は、実施例１と同様の方法でサイジング剤塗布炭素繊維を得た。サイジング剤の付着量は、表面処理された炭素繊維１００質量部に対して１質量部となるように調整した。続いて、得られたサイジング剤塗布炭素繊維を用いて、収束性、界面剪断強度（ＩＦＳＳ）を測定した。この結果、収束性は良好だったが、接着性が若干劣る結果となった。結果を表３に示す。

【０３４８】

【表3】

			実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55	実施例56	実施例57	実施例58	実施例59	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
(A1)成分質量部	A-1	EPPN−502H																		
	A-2	EX-521																		
	A-3	N-775																		
	A-4	ECN1299																		
	A-5	N-695													100	100	100			
	A-6	EX622の縮合物																		
	A-7	EX-521の縮合物	50	50	50	50	50	50	50	50	50							50	50	50
	A-8	jER1003																		
(A2)成分質量部	A-9	jER152				50	50	50				100	100	100				50	50	50
	A-10	MY721																		
	A-11	jER828																		
	A-12	TETRAD-X																		
	A-13	EX-731																		
	A-14	EX-411	50	50	50															
	A-15	EX141																		
	A-16	EX-810																		
	A-17	EX-611																		
	A-18	EX-512																		
	A-19	ECN9511							50	50	50									
(B)成分質量部	B-1	DBU	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3			
	B-2	ﾄﾘﾌﾞﾁﾙｱﾐﾝ																		
	B-3	N,N-ｼﾞﾒﾁﾙﾍﾞﾝｼﾞﾙｱﾐﾝ																		
	B-4	ﾌﾟﾛﾄﾝｽﾎﾟﾝｼﾞ																		
	B-5	DMP-30																		
	B-6	DBN																		
	B-7	DBU-ﾌｪﾉｰﾙ塩																		
	B-8	DBU-ｵｸﾁﾙ酸塩																		
	B-9	DBU-p-ﾄﾙｴﾝｽﾙﾎﾝ酸塩																		
	B-10	N-ｴﾁﾙﾓﾙﾎﾘﾝ																		
	B-11	2,6-ﾙﾁｼﾞﾝ																		
	B-12	4-ﾋﾟﾘｼﾞﾝﾒﾀﾉｰﾙ																		
	B-13	ﾄﾘｲｿﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙｱﾐﾝ																		
	B-14	ﾄﾘｴﾀﾉｰﾙｱﾐﾝ																		
	B-15	N,N-ｼﾞｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｴﾁﾙｱﾐﾝ																		
炭素繊維			A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
収束性			○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	◎	◎	◎	○	○	○
界面接着性		IFSS(MPa)	41	37	40	41	37	40	40	36	39	41	35	39	29	27	28	28	24	27

【産業上の利用可能性】

【０３４９】

本発明のサイジング剤塗布炭素繊維およびサイジング剤塗布炭素繊維の製造方法は、優れた接着性と収束性が高く良好な高次加工性を有することから、織物やプリプレグへの加工に適し、また、本発明にかかる炭素繊維とマトリックス樹脂から得られる炭素繊維強化複合材料は、軽量でありながら強度、弾性率が優れるため、航空機部材、宇宙機部材、自動車部材、船舶部材、土木建築材およびスポーツ用品等の多くの分野に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
D06M 13/335	***(2006.01)***	D06M	13/335	
D06M 13/355	***(2006.01)***	D06M	13/355	
D06M 13/282	***(2006.01)***	D06M	13/282	
D06M 10/00	***(2006.01)***	D06M	10/00 L	
D06M 11/00	***(2006.01)***	D06M	11/00 １１０	
D01F 9/22	***(2006.01)***	D01F	9/22	
D06M 101/40	*(2006.01)*	D06M	101:40	

Ｆターム(参考) 4L033 AA09 AB01 AC11 AC12 BA35 BA46 BA50 BA55 BA57 BA86
BA90 CA49
4L037 AT03 AT05 CS03 FA01 PA55 UA09