

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5316618号  
(P5316618)

(45) 発行日 平成25年10月16日(2013.10.16)

(24) 登録日 平成25年7月19日(2013.7.19)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8J 5/06	(2006.01) CO8J 5/06
CO8L 101/00	(2006.01) CO8L 101/00
D06M 15/55	(2006.01) D06M 15/55
D06M 13/325	(2006.01) D06M 13/325
CO8K 9/04	(2006.01) CO8K 9/04

請求項の数 16 (全 66 頁)

(21) 出願番号 特願2011-219847 (P2011-219847)  
 (22) 出願日 平成23年10月4日 (2011.10.4)  
 (65) 公開番号 特開2013-79321 (P2013-79321A)  
 (43) 公開日 平成25年5月2日 (2013.5.2)  
 審査請求日 平成25年2月20日 (2013.2.20)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 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 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 釜江 俊也  
 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 小林 大悟  
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物および成形品

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

次の(A)、(B)成分、炭素繊維および熱可塑性樹脂を含んでなる炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

(A)成分：2官能以上のエポキシ化合物(A1)および/または、1官能以上のエポキシ基を有し、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、少なくとも一つ以上の官能基を有するエポキシ化合物(A2)  
 (B)成分：(A)成分100質量部に対して、下記[a]の反応促進剤が0.1~25質量部

[a]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 10  
 (B1)

## 【請求項2】

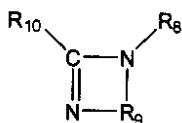
(B)成分が炭素繊維100質量部に対して、0.001~0.3質量部含む、請求項1記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項3】

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1】

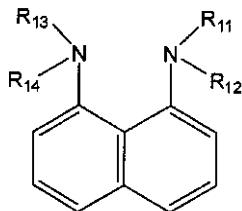
式(I II)



(式中、R<sub>8</sub>は炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。式中、R<sub>9</sub>は炭素数3～22のアルキレン基であり、不飽和基を含んでもよい。R<sub>10</sub>は水素または炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。または、R<sub>8</sub>とR<sub>10</sub>は結合して炭素数2～11のアルキレン基を形成する。)、次の一般式(I V)

## 【化2】

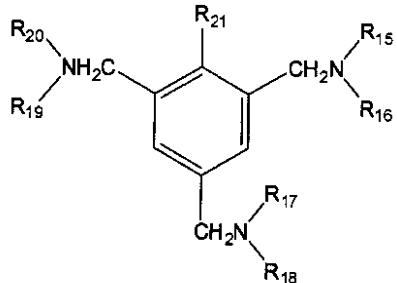
式(I V)



(式中、R<sub>11</sub>～R<sub>14</sub>は、それぞれ炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。)、次の一般式(V)

## 【化3】

式(V)



(式中、R<sub>15</sub>～R<sub>20</sub>は、それぞれ炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。R<sub>21</sub>は、炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基、水酸基のいずれかを表す。)、または、次の一般式(V I)で示される化合物が、少なくとも1以上の分岐構造を有し、かつ、少なくとも1以上の水酸基を含む、請求項1に記載の炭素纖維強化熱可塑性樹脂組成物。

10

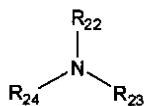
20

30

40

## 【化4】

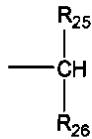
式(VI)



(式中、R<sub>22</sub>～R<sub>24</sub>は、炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表し、R<sub>22</sub>～R<sub>24</sub>のいずれかに、一般式(VII)または(VIII)で示される分岐構造を含む。)

## 【化5】

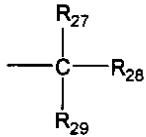
式(VII)



(式中、R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub>は、炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基、水酸基のいずれかを表す。)

## 【化6】

式(VIII)



(式中、R<sub>27</sub>～R<sub>29</sub>は、炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基、水酸基のいずれかを表す。)

## 【請求項4】

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、請求項3に記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項5】

一般式(VI)で示される化合物が、少なくとも2以上の分岐構造を有する、請求項3に記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項6】

一般式(VI)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、請求項3または5に記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項7】

(A)成分のエポキシ当量が360g/mol未満である、請求項1～6のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項8】

(A)成分が3官能以上のエポキシ化合物である、請求項1～7のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

## 【請求項9】

(A)成分が分子内に芳香環を含むものである、請求項1～8のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

10

20

30

40

50

**【請求項 10】**

(A 1) 成分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、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

**【請求項 11】**

熱可塑性樹脂がポリアリーレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエーテルケントン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、およびポリオレフィン系樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種の熱可塑性樹脂である、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。 10

**【請求項 12】**

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 ~ 0.5 である、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

**【請求項 13】**

(A) 成分および (B) 成分を含んでなるサイジング剤が炭素繊維 100 質量部に対して、0.1 ~ 10 質量部付着されてなるサイジング剤塗布炭素繊維 1 ~ 80 質量 %、および熱可塑性樹脂 20 ~ 99 質量 % からなる、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

**【請求項 14】**

炭素繊維 100 質量部に対して、(A) 成分および (B) 成分を含んでなるサイジング剤を 0.1 ~ 10 質量部付着して得られたサイジング剤塗布炭素繊維 1 ~ 80 質量 % と、熱可塑性樹脂 20 ~ 99 質量 % を溶融混練して得られる、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。 20

**【請求項 15】**

炭素繊維が、アルカリ性電解液中で液相電解酸化された後、または酸性電解液中で液相電解酸化された後、続いてアルカリ性水溶液で洗浄されたものである、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物。

**【請求項 16】**

請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物を成形してなる、炭素繊維強化熱可塑性樹脂成形品。 30

**【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炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物、およびそれを成形してなる成形品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界面接着性が優れることが重要である。 40

**【0003】**

炭素繊維とマトリックス樹脂との界面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、界面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界面接着性では不十分になりつつある。 50

**【 0 0 0 4 】**

一方、炭素纖維は脆く、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、通常、炭素纖維にサイジング剤を塗布する方法が行われている。

**【 0 0 0 5 】**

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纖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纖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纖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纖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。）。

**【 0 0 0 6 】**

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纖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、炭素纖維とマトリックス樹脂との界面接着性を向上させることはできなかった。

**【 0 0 0 7 】**

これらの方法によれば、炭素纖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纖維とマトリックス樹脂との界面接着性を積極的に向上させるという技術的思想はなく、実際に炭素纖維とマトリックス樹脂との界面接着性を大幅に向上することはできなかった。

**【 0 0 0 8 】**

一方、マトリックス樹脂の炭素纖維への含浸性向上を目的として、炭素纖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。

**【 0 0 0 9 】**

例えば、サイジング剤として表面張力4.0 mN / m以下かつ8.0における粘度が2.0 0 mPa · s以下のカチオン型界面活性剤を、炭素纖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纖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、炭素纖維の集束性と、マトリックス樹脂の炭素纖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纖維とマトリックス樹脂との界面接着性を積極的に向上させるという技術的思想はなく、実際に炭素纖維とマトリックス樹脂との界面接着性を大幅に向上させることはできなかった。

**【 0 0 1 0 】**

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纖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纖維とマトリックス樹脂との界面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、界面接着性の向上効果が不十分であるか、または、特殊な炭素纖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。

**【 0 0 1 1 】**

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纖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、界面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、界面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、界面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、界面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。 10

#### 【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、界面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、界面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、この提案では界面接着性の向上効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。 20

#### 【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、アミン化合物とは、エポキシ基と反応し得る活性基を有する化合物と定義されており、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練後の成形品の界面接着性に関する力学特性はなお不十分なものであった。 30

#### 【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、界面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界面接着性の向上効果はやはり不十分であり、また、界面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。 40

#### 【0017】

以上のように、従来の技術では炭素繊維とマトリックス樹脂との界面接着性は不十分であり、特に、熱可塑性樹脂を用いた場合、炭素繊維との界面接着性は乏しく、さらなる界面接着性向上技術が必要となっている。

#### 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0018】

- 【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

10

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0019】

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、炭素繊維と熱可塑性樹脂との界面接着性に優れ、力学特性に優れる炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物、およびそれを成形してなる成形品を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0020】

本発明者らは、炭素繊維と熱可塑性樹脂からなる組成物中に(A)特定のエポキシ化合物、(B)特定の3級アミン化合物および/または3級アミン塩を特定比率で配合することにより、炭素繊維と熱可塑性樹脂の界面接着性を高められ、力学特性に優れる炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に想到した。

30

## 【0021】

すなわち、本発明は、次の(A)、(B)成分、炭素繊維および熱可塑性樹脂を含んでなる炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物である。

(A)成分：2官能以上のエポキシ化合物(A1)および/または、1官能以上のエポキシ基を有し、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、少なくとも一つ以上の官能基を有するエポキシ化合物(A2)  
 (B)成分：(A)成分100質量部に対して、下記[a]の反応促進剤が0.1~25

40

質量部

[a]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)

## 【0024】

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物の好ましい態様によれば、(B)成分が炭素繊維100質量部に対して、0.001~0.3質量部含む。

## 【0025】

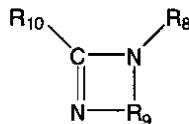
本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物の好ましい態様によれば、前記[a]の(B1)分子量が100g/mol以上の3級アミン化合物および/または3級アミン塩が、次の一般式(III)

50

【0026】

【化3】

式(III)



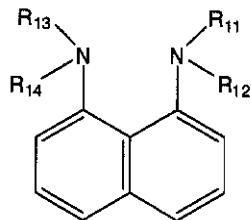
【0027】

(式中、R<sub>8</sub>は炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。式中、R<sub>9</sub>は炭素数3～22のアルキレン基であり、不飽和基を含んでもよい。R<sub>10</sub>は水素または炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。または、R<sub>8</sub>とR<sub>10</sub>は結合して炭素数2～11のアルキレン基を形成する。)、次の一般式(IV)

【0028】

【化4】

式(IV)



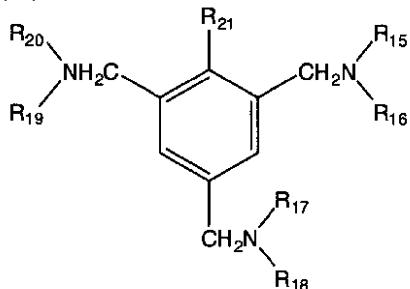
【0029】

(式中、R<sub>11</sub>～R<sub>14</sub>は、それぞれ炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。)、次の一般式(V)

【0030】

【化5】

式(V)



【0031】

(式中、R<sub>15</sub>～R<sub>20</sub>は、それぞれ炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。R<sub>21</sub>は、炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基、水酸基のいずれかを表す。)、または、次の一般式(VI)で示される化合物が、少

10

20

30

40

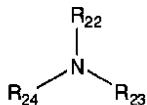
50

なくとも 1 以上の分岐構造を有し、かつ、少なくとも 1 以上の水酸基を含む。

【0032】

【化6】

式(VI)



【0033】

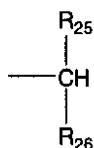
10

(式中、R<sub>22</sub> ~ R<sub>24</sub> は、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数 1 ~ 22 の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表し、R<sub>22</sub> ~ R<sub>24</sub> のいずれかに、一般式(VII)または(VIII)で示される分岐構造を含む。)

【0034】

【化7】

式(VII)



20

【0035】

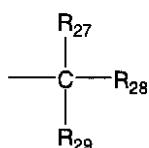
(式中、R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub> は、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数 1 ~ 22 の炭化水素と水酸基を含む基、水酸基のいずれかを表す。)

【0036】

【化8】

式(VIII)

30



【0037】

(式中、R<sub>27</sub> ~ R<sub>29</sub> は、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 1 ~ 22 の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数 1 ~ 22 の炭化水素と水酸基を含む基、水酸基のいずれかを表す。)

40

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物の好ましい態様によれば、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。

【0038】

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物の好ましい態様によれば、一般式(VI)で示される化合物が、少なくとも 2 以上の分岐構造を有する。

【0039】

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物の好ましい態様によれば、一般式(VI)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。

50

## 【0045】

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物の好ましい態様によれば、(A)成分のエポキシ当量が360g/mol未満である。

## 【0046】

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物の好ましい態様によれば、(A)成分が3官能以上のエポキシ化合物である。

## 【0047】

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物の好ましい態様によれば、(A)成分が分子内に芳香環を含むものである。

## 【0048】

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物の好ましい態様によれば、(A1)成分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ルジアミノジフェニルメタンのいずれかである。

## 【0049】

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物の好ましい態様によれば、熱可塑性樹脂がポリアリーレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエーテルケントン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂およびポリオレフィン系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の熱可塑性樹脂である

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物の好ましい態様によれば、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、0.05~0.5である。

## 【0050】

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物の好ましい態様によれば、(A)成分および(B)成分を含んでなるサイジング剤が炭素繊維100質量部に対して、0.1~10質量部付着されてなるサイジング剤塗布炭素繊維1~80質量%、および熱可塑性樹脂20~99質量%からなる。

## 【0051】

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物の好ましい態様によれば、炭素繊維100質量部に対して、(A)成分および(B)成分を含んでなるサイジング剤を0.1~10質量部付着して得られたサイジング剤塗布炭素繊維1~80質量%と、熱可塑性樹脂20~99質量%を溶融混練して得られる。

## 【0052】

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物の好ましい態様によれば、炭素繊維が、アルカリ性電解液中で液相電解酸化された後、または酸性電解液中で液相電解酸化された後、続いてアルカリ性水溶液で洗浄されたものである。

## 【0053】

また、本発明は、前記炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物を成形してなる、炭素繊維強化熱可塑性樹脂成形品である。

## 【発明の効果】

## 【0054】

本発明によれば、炭素繊維と熱可塑性樹脂からなる組成物中に(A)特定のエポキシ化合物、(B)特定の3級アミン化合物および/または3級アミン塩を配合することにより、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の水素イオンが(B)特定の3級アミン化合物および/または3級アミン塩により引き抜かれアニオン化し、このアニオン化した官能基と(A)に含まれるエポキシ基の共有結合形成が促進される。その結果、炭素繊維と熱可塑性樹脂との界面接着性が高まり、力学特性に優れる炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物が得られる。

## 【0055】

また、本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品は、軽量であり

10

20

30

40

50

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。

【発明を実施するための形態】

【0056】

以下、更に詳しく、本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物を実施するための形態について説明をする。本発明は、次の(A)、(B)成分、炭素繊維および熱可塑性樹脂を含んでなる炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物である。

(A)成分：2官能以上のエポキシ化合物(A1)および/または、1官能以上のエポキシ基を有し、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、少なくとも一つ以上の官能基を有するエポキシ化合物(A2) 10

(B)成分：(A)成分100質量部に対して、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種の反応促進剤が0.1～25質量部

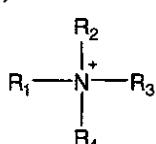
[a]少なくとも(B)成分として用いられる、分子量が100g/mol以上の3級アミン化合物および/または3級アミン塩(B1)

[b]少なくとも(B)成分として用いられる、次の一般式(I)または(II)

【0057】

【化11】

式(I)

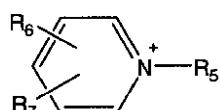


20

【0058】

【化12】

式(II)



30

【0059】

(上記式中、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は、それぞれ炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表し、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>は、それぞれ水素、炭素数1～8の炭化水素基、炭素数1～8の炭化水素とエーテル構造を含む基、または炭素数1～8の炭化水素とエステル構造を含む基のいずれかを表す。)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)

[c]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) 40

本発明において用いられる(A)成分とは、(A1)分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物、および/または、(A2)1官能以上のエポキシ基を有し、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、少なくとも一つ以上の官能基を有するエポキシ化合物をさす。

【0060】

本発明で用いられる(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。

【0061】

50

炭素繊維と熱可塑性樹脂からなる組成物中に( A )成分と( B )成分を配合することにより炭素繊維と熱可塑性樹脂の界面接着性が向上し、炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物の力学特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、炭素繊維とエポキシの強固な結合が形成される。一方、熱可塑性樹脂との関係においては、( A 1 )、( A 2 )それについて、以下のとおりに説明される。

#### 【 0 0 6 2 】

( A 1 )の場合、本発明で用いられる炭素繊維との共有結合に関与しない残りのエポキシ基が熱可塑性樹脂含有官能基と反応し共有結合を形成するか、もしくは、水素結合を形成するものと考えられる。また、( A 1 )の構造中に 1 個以上の不飽和基を含むことが好ましく、熱可塑性樹脂中に不飽和基を含む場合、( A 1 )の不飽和基と熱可塑性樹脂との不飽和基がラジカル反応し強固な界面を形成することが可能である。10

#### 【 0 0 6 3 】

( A 2 )の場合、( A 2 )のエポキシ基は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と共有結合を形成するが、残りの水酸基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ウレア基、スルホニル基、またはスルホ基は熱可塑性樹脂の種類に応じて、共有結合や水素結合などの相互作用を形成するものと考えられる。特に、本発明に用いられる熱可塑性樹脂が、ポリアリーレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエーテルケントン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、およびポリオレフィン系樹脂（特に酸変性されたもの）であれば、( A 2 )の水酸基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ウレア基、スルホニル基、またはスルホ基と、これら熱可塑性樹脂の主鎖、側鎖および末端に含まれる、チオール基、アミド基、エステル基、エーテル基、スルフィド基、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基等との相互作用により、強固な界面を形成できると考えられる。20

#### 【 0 0 6 4 】

すなわち、( A 1 )の場合における、炭素繊維との共有結合に関与しない残りのエポキシ基が、( A 2 )の場合における、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、またはスルホ基に相当する機能を有すると考えられる。30

#### 【 0 0 6 5 】

本発明において、( B )成分が炭素繊維 100 質量部に対して、好ましくは、0.001 ~ 0.3 質量部、より好ましくは、0.005 ~ 0.2 質量部、さらに好ましくは、0.01 ~ 0.1 質量部含むことが好ましい。( B )成分が炭素繊維 100 質量部に対して、0.001 ~ 0.3 質量部の場合、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と( A )エポキシ化合物との反応が促進され、接着向上効果が大きくなる。

#### 【 0 0 6 6 】

本発明において、( A )エポキシ化合物のエポキシ当量は、360 g / mol 未満であることが好ましく、より好ましくは 270 g / mol 未満であり、さらに好ましくは 180 g / mol 未満である。エポキシ当量が 360 g / mol 未満であると、高密度で共有結合が形成され、炭素繊維と熱可塑性樹脂との界面接着性がさらに向上する。エポキシ当量の下限は特ないが、90 g / mol 未満で界面接着性が飽和する場合がある。40

#### 【 0 0 6 7 】

本発明において、( A )エポキシ化合物が、3 官能以上のエポキシ樹脂であることが好ましく、4 官能以上のエポキシ樹脂であることがより好ましい。( A )エポキシ化合物が、分子内に 3 個以上のエポキシ基を有する 3 官能以上のエポキシ樹脂であると、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熱可塑性樹脂含有官能基と共有結合または水素結合を形成することができ、界面接着性がさらに向上する。エポキシ基の数の上限は特ないが、10 個以上では50

界面接着性が飽和する場合がある。

**【0068】**

本発明において、(A)エポキシ化合物は、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。炭素纖維と熱可塑性樹脂とからなる複合材料において、炭素纖維近傍のいわゆる界面層は、炭素纖維あるいはサイジング剤の影響を受け、熱可塑性樹脂とは異なる特性を有する場合がある。(A)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、炭素纖維と熱可塑性樹脂との間の応力伝達能力が向上し、複合材料の0°引張強度等の力学特性が向上する。また、芳香環を有するエポキシ化合物は耐熱性が高いため、ポリアリーレンスルフィド樹脂に代表されるような成形温度の高い熱可塑性樹脂の場合でも熱分解により消失するところではなく、本来の炭素纖維表面の酸素含有官能基との反応および熱可塑性樹脂との相互作用の機能を保つことが可能である。芳香環の数の上限は特にないが、10個以上では力学特性が飽和する場合がある。10

**【0069】**

本発明において、(A1)エポキシ化合物は、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、炭素纖維と熱可塑性樹脂との界面接着性を向上させることに加え、複合材料の0°引張強度等の力学特性を向上させる。2官能以上のエポキシ樹脂は、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。20

**【0070】**

本発明において、(A1)2官能以上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。

**【0071】**

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、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、テトラブロピレングリコール、ポリブ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、1,1,4-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が挙げられる。また、このエポキシ樹脂としては、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が挙げられる。30

**【0072】**

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40

、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。

#### 【0073】

さらに、例えば、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。

#### 【0074】

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。

10

#### 【0075】

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。

#### 【0076】

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。

20

#### 【0077】

本発明において、(A2)1官能以上のエポキシ基を有し、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、少なくとも一つ以上の官能基を有するエポキシ化合物の具体例として、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、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。

#### 【0078】

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。

30

#### 【0079】

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官能以上の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。

#### 【0080】

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。

40

#### 【0081】

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-16A、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

50

、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。

#### 【0082】

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。アミド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官能以上の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。

#### 【0083】

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。

10

#### 【0084】

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。

#### 【0085】

以下、(B)成分の(B1)～(B3)について順に説明する。

#### 【0086】

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、0.1～2.5質量部配合することが必要であり、0.5～2.0質量部配合することが好ましく、2～1.5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、炭素繊維と熱可塑性樹脂との界面接着性が不十分となる。一方、配合量が2.5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、炭素繊維と熱可塑性樹脂との界面接着性が不十分となる。

20

#### 【0087】

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、揮発が抑えられ、少量でも大きな界面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界面接着性向上効果が得られる。

30

#### 【0088】

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。

#### 【0089】

40

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。

#### 【0090】

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。

#### 【0091】

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

50

ルボン酸、脂肪族オキシカルボン酸、芳香族オキシカルボン酸、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。

【0092】

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、ピメリソ酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ウンデンカンニ酸、ドデカンニ酸、トリデカンニ酸、テトラデカンニ酸、ペントデカンニ酸、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、ヘキシリマロン酸、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、フマール酸、イタコン酸およびシトラコン酸等が挙げられる。

【0093】

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。

【0094】

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。

【0095】

脂肪族オ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。

【0096】

芳香族オ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。

【0097】

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、カブリル酸、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。

【0098】

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、ヒドロキシ安息香酸、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。

【0099】

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。

【0100】

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。

【0101】

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

10

20

30

40

50

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、*t e r t -* 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。

## 【0102】

脂肪族スルホン酸の中でも、1価の不飽和脂肪族スルホン酸の具体例としては、エチエンスルホン酸および1-プロベン-1-スルホン酸等が挙げられる。

## 【0103】

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。

## 【0104】

脂肪族スルホン酸の中でも、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。

## 【0105】

脂肪族スルホン酸の中でも、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。

## 【0106】

脂肪族スルホン酸の中でも、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-エチルヘキシリ)スルホコハク酸等が挙げられる。

## 【0107】

脂肪族スルホン酸の中でも、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*t e r t -* ブチルスルホン酸、パーフルオロベンタンスルホン酸、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。

## 【0108】

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。

## 【0109】

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。

## 【0110】

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-

10

20

30

40

50

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。

## 【0111】

芳香族スルホン酸の中でも、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。

## 【0112】

芳香族スルホン酸の中でも、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。

## 【0113】

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。

## 【0114】

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。

## 【0115】

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、プロモフェノール、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。1分子中に2個の活性水素を含むものの具体例としては、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' -

10

20

30

40

50

ジヒドロキシ - 3 , 3' , 5 , 5' - テトラ - tert - プ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 - プ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 - プ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 - プチルビスフェノールAD、構造式(XI)～(XVII)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(XVII)、(XIX)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ものの具体例としては、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ものの具体例として、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のフェノール類のノボラックが挙げられる。10

## 【0116】

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。

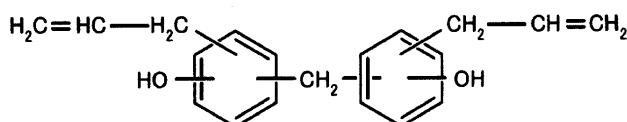
## 【0117】

また、アルコール類としては、1 , 2 - エタンジオール、1 , 2 - プロパンジオール、20  
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(XX)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(XXXI)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(XXXII)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(XXXIII)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個の水酸基を含むものの具体例としては、ペンタエリスリトール等が挙げられる。30

## 【0118】

## 【化13】

## 式(XI)

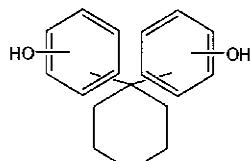


40

## 【0119】

## 【化14】

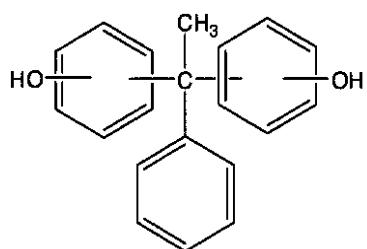
## 式(XII)



## 【0120】

【化15】

式(XIII)

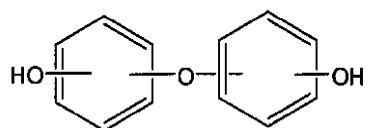


10

【0121】

【化16】

式(XIV)

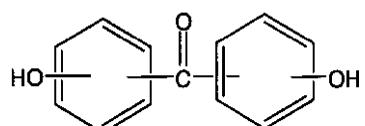


【0122】

20

【化17】

式(XV)

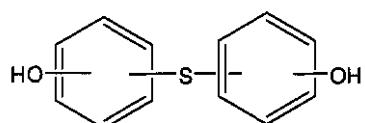


【0123】

【化18】

式(XVI)

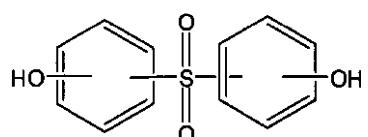
30



【0124】

【化19】

式(XVII)

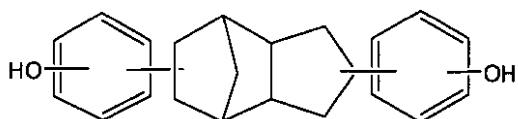


40

【0125】

【化20】

式(XVIII)

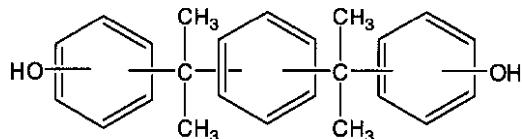


【0126】

【化21】

10

式(XIX)

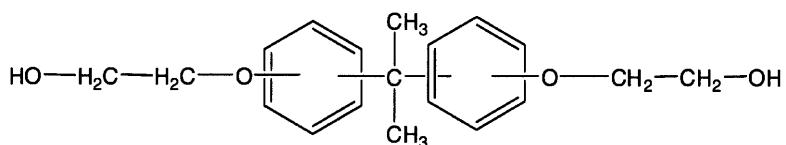


【0127】

【化22】

式(XX)

20

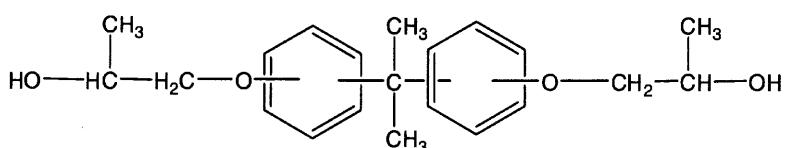


【0128】

【化23】

30

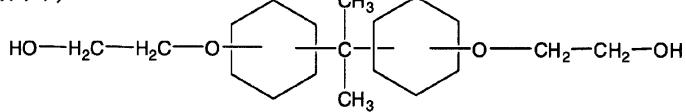
式(XXI)



【0129】

【化24】

式(XXII)

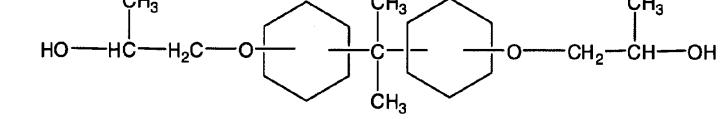


【0130】

【化25】

40

式(XXIII)



【0131】

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ものの具体例としては、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

50

タンチオール、1-オクタンチオール、シクロヘキサンチオール、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。1分子中に2個の活性水素を含むものの具体例としては、1,2-エタングチオール、1,3-プロパンジチオール、1,4-ブタンジチオール、1,5-ベンゼンジチオール、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。

【0132】

10

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-1,3-シクロヘキサンジオン、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。

【0133】

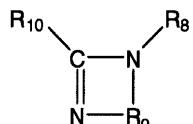
20

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)

【0134】

【化26】

式(III)



30

【0135】

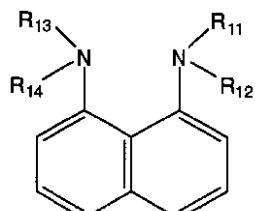
(式中、R<sub>8</sub>は炭素数1~22の炭化水素基、炭素数1~22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1~22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1~22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。式中、R<sub>9</sub>は炭素数3~22のアルキレン基であり、不飽和基を含んでもよい。R<sub>10</sub>は水素または炭素数1~22の炭化水素基、炭素数1~22の炭化水素とエーテル構造を含む基、または炭素数1~22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。または、R<sub>8</sub>とR<sub>10</sub>は結合して炭素数2~11のアルキレン基を形成する。)、次の一般式(IV)

【0136】

40

【化27】

式(IV)



【0137】

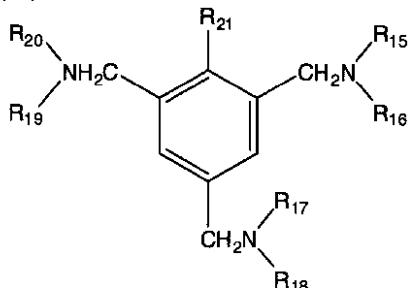
50

(式中、R<sub>11</sub>～R<sub>14</sub>は、それぞれ炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。)、次の一般式(V)

【0138】

【化28】

式(V)



10

【0139】

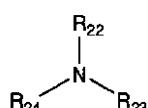
(式中、R<sub>15</sub>～R<sub>20</sub>は、それぞれ炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。R<sub>21</sub>は、炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基、水酸基のいずれかを表す。)、または、次の一般式(VI)で示される化合物が、少なくとも1以上の分岐構造を有し、かつ、少なくとも1以上の水酸基を含む。

20

【0140】

【化29】

式(VI)



30

【0141】

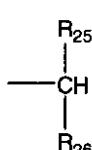
(式中、R<sub>22</sub>～R<sub>24</sub>は、炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表し、R<sub>22</sub>～R<sub>24</sub>のいずれかに、一般式(VII)または(VIII)で示される分岐構造を含む。)

【0142】

【化30】

式(VII)

40



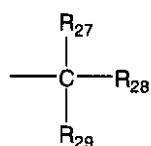
【0143】

(式中、R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub>は、炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基、水酸基のいずれかを表す。)

【0144】

## 【化 3 1】

式 (V I I I)



## 【0 1 4 5】

(式中、R<sub>27</sub> ~ R<sub>29</sub>は、炭素数1~22の炭化水素基、炭素数1~22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1~22の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数1~22の炭化水素と水酸基を含む基、水酸基のいずれかを表す。) 10

本発明において、一般式(V I)で示される化合物が、少なくとも1以上の分岐構造を有し、かつ、少なくとも1以上の水酸基を含むことが必要である。また、少なくとも2以上の分岐構造を有することが好ましく、3以上の分岐構造を有することがさらに好ましい。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。また、少なくとも1以上の水酸基を有することで、炭素繊維表面の酸素含有官能基への相互作用が高まり、効率的に炭素繊維表面の酸素含有官能基の水素イオンを引き抜き、エポキシとの反応性を高めることができる。

## 【0 1 4 6】

20

本発明において、上記一般式(I I I)~(V)のR<sub>8</sub>、R<sub>11</sub>~R<sub>20</sub>は、それぞれ炭素数1~22の炭化水素基、炭素数1~22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1~22のエステル構造を含む基、または炭素数1~22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかである。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、界面接着性が向上する。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。

## 【0 1 4 7】

本発明において、上記一般式(V)のR<sub>21</sub>は、それぞれ炭素数1~22の炭化水素基、炭素数1~22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1~22のエステル構造を含む基、または炭素数1~22の炭化水素と水酸基を含む基、水酸基のいずれかである。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、界面接着性が向上する。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。

30

## 【0 1 4 8】

本発明において、上記一般式(I I I)のR<sub>9</sub>は、炭素数3~22のアルキレン基であり、不飽和基を含んでもよい。炭素数を3~22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、界面接着性が向上する。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。

40

## 【0 1 4 9】

本発明において、上記一般式(I I I)のR<sub>10</sub>は、水素または炭素数1~22の炭化水素基、炭素数1~22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1~22のエステル構造を含む基、または炭素数1~22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかである。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、界面接着性が向上する。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。

## 【0 1 5 0】

50

本発明において、上記一般式(VI)のR<sub>2~2</sub>～R<sub>2~4</sub>は、それぞれ炭素数1～22の炭化水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22のエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかであり、R<sub>2~2</sub>～R<sub>2~4</sub>のいずれかに、一般式(VII)または(VIII)で示される分岐構造を含む。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、界面接着性が向上する。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。

## 【0151】

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。

## 【0152】

また、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基としては、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。

## 【0153】

また、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等が挙げられる。

## 【0154】

また、炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基としては、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コシル基等が挙げられる。

## 【0155】

本発明において、上記一般式(III)で示される化合物の具体例として、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)もしくは、これらの塩を挙げることができる。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。

## 【0156】

本発明において、上記一般式(III)で示される化合物が、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の水素イオンを引き抜き、熱可塑性樹脂との求核反応

10

20

30

40

50

を促進させるという観点から、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が好ましい。前記一般式(III)で示される化合物は、環状構造を有しているため、同じく環状の炭素網面を有する炭素繊維との親和性が高くなると考えられ、このことが、炭素繊維表面の酸素含有官能基の水素イオンの引き抜きを効率的かつ効果的におこなうことを可能にしていると考えられる。

#### 【0157】

本発明において、上記一般式(V)で示される化合物の具体例として、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(ジベンチルアミノ)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-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。中でも、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。

#### 【0158】

本発明において、上記一般式(V)で示される化合物の具体例として、例えば、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(ジベ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。

#### 【0159】

本発明において、上記一般式(VI)で示される化合物の具体例として、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、ジイソプロピ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、ジイソプロピ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、イソプロピ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、イソプロピ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、ジメチルイソプロパノールアミン、ジエチルイソプロパノールアミン、メチルジイソプロパノールアミン、エチルジイソプロパノールアミン、プロピルジイソプロパノールアミン、ブチルジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミンが挙げられる。

#### 【0160】

本発明において、上記一般式(VI)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が好ましい。トリイソプロパノールアミンは3つの水酸基を有しているため、炭素繊維表面の酸素含有官能基への相互作用が高まり、効率的に炭素繊維表面の酸素含有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。また、3つの分岐構造を有しているため、立体障害性が高まり、エポキシ環同士の反応を抑え、炭素繊維表面の酸素含有官能基とエポキシとの反応性を高めることができる。

#### 【0161】

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、炭素繊維表面の官能基とエポキシ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(pKa12.50)

3) 等が該当する。

【 0 1 6 2 】

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、炭素纖維強化熱可塑性樹脂組成物を製造する過程で揮発が激しくなり反応促進効果が低下する場合がある。

【 0 1 6 3 】

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。

【 0 1 6 4 】

10

20

30

40

50

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、3級アミンを分子内に2個以上もつ化合物として、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 - ヘキサジアミン、ペント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。

#### 【0165】

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(ジブチルアミノメチル)フェノール、2,4,6 - トリス(ジベ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。

#### 【0166】

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 - ジブロピルアニリン、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。

#### 【0167】

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、およびプロトンスボンジ誘導体が挙げられる。

#### 【0168】

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

10

20

30

40

50

- 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。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 - ヒドロキシエチル)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' - デ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 - デ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 - ヘキシリピペリジン、N - シクロヘキシリピペリジンおよび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。その他の複素環指揮アミン類として、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。  
10  
20

## 【0169】

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。

## 【0170】

前記のプロトンスpon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(ジブロピルアミノ)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(ジヘキシリアミノ)ナフタレン、1 - デメチルアミノ - 8 - メチルアミノ - キノリジン、1 - デメチルアミノ - 7 - メチル - 8 - メチルアミノ - キノリジン、1 - デメチルアミノ - 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 - デメチル - 1, 8 - メチルアミノ - 2, 7 - ナフチリジンなどが挙げられる。  
30

## 【0171】

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、炭素繊維表面の酸素含有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。  
40

## 【0172】

また、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)、TINUWIN765(BA  
50

S F 社製) ) 、炭酸 = ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ウンデシルオキシビペリジン - 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、Chimassorb 119、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 - プ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)、TINUVIN 622LD(BASF社製)、TINUVIN 144(BASF社製)などが挙げられる。  
10

## 【0173】

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。  
20

## 【0174】

次に、(B2)について説明する。

## 【0175】

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、炭素繊維と熱可塑性樹脂との界面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、炭素繊維と熱可塑性樹脂との界面接着性が不十分となる。  
30

## 【0176】

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<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>が、それぞれ炭素数1~22の炭化水素基、炭素数1~22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1~22のエステル構造を含む基、または炭素数1~22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかであることが必要である。炭素数が23以上になると、理由は明確ではないが、界面接着性が不十分となる。  
40

## 【0177】

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。

## 【0178】

また、炭素数1~22の炭化水素とエーテル構造を含む基としては、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  
50

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。

【 0 1 7 9 】

また、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等が挙げられる。

[ 0 1 8 0 ]

また、炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基としては、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。

〔 0 1 8 1 〕

中でも、(B2)カチオン部位を有する4級アンモニウム塩のR<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>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、界面接着性がさらに向上する。

[ 0 1 8 2 ]

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<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>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、界面接着性がさらに向上する。

[ 0 1 8 3 ]

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<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>は、それぞれ水素、炭素数1～8の炭化水素基、炭素数1～8の炭化水素とエーテル構造を含む基、または炭素数1～8の炭化水素とエステル構造を含む基のいずれかであることが好ましい。水素または炭素数が8未満であると、分子中ににおける活性部位の比率が高く、少量でも大きな界面接着性向上効果が得られる。

[ 0 1 8 4 ]

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、少量でも大きな界面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界面接着性向上効果が得られる。

[ 0 1 8 5 ]

本発明において、上記一般式(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、

ジシクロヘキシリ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、ジデシリジメチルアンモニウム、エチルデシリジメチルアンモニウム、ジドデシリジメチルアンモニウム、エチルドデシリジメチルアンモニウム、ジテトラデシリジメチルアンモニウム、エチルテトラデシリジメチルアンモニウム、ジヘキサデシリジメチルアンモニウム、エチルヘキサデシリジメチルアンモニウム、ジメチルジオクタデシリアンモニウム、エチルオクタデシリ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、ジドコシリジメチルアンモニウム、ドコシリ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、ベンジルデシリジメチルアンモニウム、ベンジルドデシリジメチルアンモニウム、ベンジルテトラデシリジメチルアンモニウム、ベンジルヘキサデシリジメチルアンモニウム、ベンジルオクタデシリ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、デシリジメチルフェニルアンモニウム、ドデシリジメチルフェニルアンモニウム、テトラデシリジメチルフェニルアンモニウム、ヘキサデシリジメチルフェニルアンモニウム、ジメチルオクタデシリ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、トリエチルヘキシルアンモニウム、トリエチルシクロヘキシリアンモニウム、トリエチルオクチルアンモニウム、デシリトリエチルアンモニウム、ドデシリトリエチルアンモニウム、テトラデシリトリエチルアンモニウム、ヘキサデシリトリエチルアンモニウム、トリエチルオクタデシリアンモニウム、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リアンモニウム、ジエチルジオクチルアンモニウム、ジデシリジエチルアンモニウム、ジドデシリジエチルアンモニウム、ジテトラデシリジエチルアンモニウム、ジエチルジヘキサデシリアンモニウム、ジエチルジオクタデシリアンモニウム、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、トリブチルフェニルアンモニウム、テトラベンチルアンモニウム、テトラヘキシリアンモニウム、テトラヘブチルアンモニウム、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、テトラデシリアンモニウム、テラドデシリアンモニウム、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プロピルアンモニウム、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 10  
20  
30  
40  
50

、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。

#### 【0186】

また、上記一般式(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、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-ヘキシリピリジニウム、1-シクロヘキシリピリジニウム、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。  
10

#### 【0187】

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、  
20 シュウ酸アニオン、硫酸アニオン、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。

#### 【0188】

中でも、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。

#### 【0189】

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。

#### 【0190】

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プロミド、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プロミド、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プロミド、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プロミド、(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  
30  
40  
50

ニウムプロミド、(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プロミド、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プロミド、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。

( 0 1 9 1 )

次に、(B3)について説明する。

10

【 0 1 9 2 】

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、炭素繊維と熱可塑性樹脂との界面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、炭素繊維と熱可塑性樹脂との界面接着性が不十分となる。

[ 0 1 9 3 ]

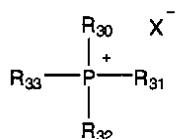
20

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イン化合物は、好ましくは、次の一般式(IX)、(X)で示されるいずれかの4級ホスホニウム塩またはホスフイン化合物である。

[ 0 1 9 4 ]

【化 3 2】

式(1x)

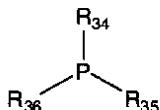


30

[ 0 1 9 5 ]

【化 3 3】

式(x)



( 0 1 9 6 )

40

(上記化学式中、 $R_{3\text{~}0} \sim R_{3\text{~}6}$  はそれぞれ炭素数 1 ~ 2 2 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 2 2 の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数 1 ~ 2 2 の炭化水素とエステル構造を含む基、または炭素数 1 ~ 2 2 の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかを表す。また、上記化学式中、アニオン部位  $X^-$  は、フッ化物アニオン、塩化物アニオン、臭化物アニオン、またはヨウ化物アニオンのハロゲンイオン、ないしは、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、ベンゼンスルホン酸アニオン、テトラフェニルボレトイオン、テトラフルオロボレトイオン、ヘキサフルオロホスフェトイオン、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドイオン、またはトルエンスルホン酸アニオンのいずれかを表す。)

上記一般式 (IX) または (X) の  $R_{3,0} \sim R_{3,6}$  が、それぞれ炭素数 1 ~ 22 の炭化

50

水素基、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基、炭素数1～22のエステル構造を含む基、または炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基のいずれかであることが好ましい。炭素数が23以上になると、理由は明確ではないが、界面接着性が不十分となる場合がある。

#### 【0197】

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。

#### 【0198】

また、炭素数1～22の炭化水素とエーテル構造を含む基としては、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。

#### 【0199】

また、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等が挙げられる。

#### 【0200】

また、炭素数1～22の炭化水素と水酸基を含む基としては、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、およびヒドロキシコシル基等が挙げられる。

#### 【0201】

中でも、(B3)4級ホスホニウム塩またはホスフィン化合物のR<sub>30</sub>～R<sub>36</sub>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、界面接着性がさらに向上する。

#### 【0202】

また、本発明において、上記一般式(I X)で示される(B3)4級ホスホニウム塩のR<sub>30</sub>～R<sub>33</sub>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働くことによるエポキシ樹脂の単独重合が抑えられ、界面接着性がさらに向上する。

#### 【0203】

また、本発明において、上記一般式(X)で示される(B3)ホスフィン化合物のR<sub>34</sub>とR<sub>35</sub>は、それぞれ、炭素数1～8の炭化水素基、炭素数1～8の炭化水素とエーテル構造を含む基、または炭素数1～8の炭化水素とエステル構造を含む基のいずれかであることが好ましい。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、少量でも大きな界面接着性向上効果が得られる。

#### 【0204】

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、100～450

10

20

30

40

50

0.0 g / mol の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 1.00 ~ 3.00 g / mol の範囲内であり、さらに好ましくは 1.00 ~ 2.00 g / mol の範囲内である。カチオン部位の分子量が 1.00 g / mol 以上であると、熱処理中にも揮発が抑えられ、少量でも大きな界面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 4.00 g / 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界面接着性向上効果が得られる。

#### 【0205】

本発明において、上記一般式 (IX) 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。

#### 【0206】

また、上記一般式 (IX) 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、テトラ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、ヘキシリ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、2-(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、2-(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。

#### 【0207】

本発明において、(B3) 4 級ホスホニウム塩のアニオン部位 X<sup>-</sup> として、フッ化物アニオン、塩化物アニオン、臭化物アニオン、またはヨウ化物アニオンのハロゲンイオンが挙げられる。ないしは、本発明において、(B3) 4 級ホスホニウム塩のアニオン部位 X<sup>-</sup> として、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、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、またはトルエンスルホン酸アニオンが挙げられる。

#### 【0208】

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。

#### 【0209】

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プロミド、トリメチル

10

20

30

40

50

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プロミド、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プロミド、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プロミド、(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 - 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プロミド、(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プロミド、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プロミド、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。  
。

#### 【0210】

また、上記一般式(I X)以外の(B3)4級ホスホニウム塩として、アセトニ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プロミド、(4-カルボキシプロピル)トリフェニルホスホニウムプロミド、(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プロミド、エトキシカルボニルメチル(トリフェニル)ホスホニウムプロミド、(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プロミド等が挙げられる。

#### 【0211】

また、上記一般式(X)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、ジメチルベンチルホスフィン、ジメチルヘキシルホスフィン、ジメチルシクロヘキシリホスフィン、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リホスフィン、ジエチル

10

20

30

40

50

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

## 【0212】

また、上記一般式(X)以外の(B3)ホスфин化合物として、フェニル - 2 - ピリジルホスфин、トリフェニルホスフィンオキサイド、1 , 4 - ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1 , 4 - ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、および1 , 4 - ビス(

10

20

30

40

50

ジフェニルホスフィノ)ブタン等が挙げられる。

【0213】

本発明で用いられる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( P E T )、ポリブチレンテレフタレート( P B T )、ポリトリメチレンテレフタレート( P T T )、ポリエチレンナフタレート( P E N )、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( P E )、ポリプロピレン( P P )、ポリブチレン、酸変性ポリエチレン( m - P E )、酸変性ポリプロピレン( m - P P )、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( P O M )、ポリアミド( P A )、ポリフェニルスルフィド( P P S )等のポリアリーレンスルフィド樹脂；ポリケトン( P K )、ポリエーテルケトン( P E K )、ポリエーテルエーテルケトン( P E E K )、ポリエーテルケトンケトン( P E K K )、ポリエーテルニトリル( P E N )；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( L C P )」等の結晶性樹脂、「ポリスチレン( P S )、アクリロニトリルスチレン( A S )、アクリロニトリルブタジエンスチレン( A B S )等のスチレン系樹脂、ポリカーボネート( P C )、ポリメチルメタクリレート( P M M A )、ポリ塩化ビニル( P V C )、未変性または変性されたポリフェニレンエーテル( P P E )、ポリイミド( P I )、ポリアミドイミド( P A I )、ポリエーテルイミド( P E I )、ポリサルホン( P S U )、ポリエーテルサルホン、ポリアリレート( P A R )」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、ポリイソブ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。中でも、ポリアリーレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエーテルケントン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂およびポリオレフィン系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の熱可塑性樹脂であれば、( A 1 )および/または( A 2 )との相互作用が大きく、強固な界面を形成できるため好ましい。なお、熱可塑性樹脂としては、本発明の目的を損なわない範囲で、これらの熱可塑性樹脂を複数種含む熱可塑性樹脂組成物が用いられても良い。

【0214】

本発明において、( A 1 )の場合における、炭素繊維との共有結合に関与しない残りのエポキシ基、( A 2 )の場合における、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、またはスルホ基は熱可塑性樹脂の主鎖にあるエーテル基、エステル基、スルフィド基、アミド基、側鎖にある酸無水物基、シアノ基、および末端にある水酸基、カルボキシル基、アミノ基等の官能基と共有結合や水素結合などの相互作用を形成し、界面接着性を向上させるものと考えられる。

【0215】

以下、上記好ましい熱可塑性樹脂を用いた場合の( A )との相互作用について説明する。

【0216】

ポリアリーレンスルフィド樹脂の場合、末端にあるチオール基やカルボキシル基と、( A 1 )に含まれるエポキシ基との共有結合、主鎖にあるスルフィド基と( A 1 )に含まれるエポキシ基や( A 2 )に含まれる水酸基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ウレア基、スルホニル基、またはスルホ基との水素結合により強固な界面を形成することができると考えられる。

【0217】

また、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂またはポリオキシメチレン樹脂の場合、末端にある水酸基と、( A 1 )に含まれるエポキシ基との共有結合、主鎖にあるエーテル基と、( A 1 )に含まれるエポキシ基や( A 2 )に含まれる水酸基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ウレア基、スルホニル基、またはスルホ基との水

10

20

30

40

50

素結合により強固な界面を形成することができると考えられる。

**【0218】**

また、ポリアミド樹脂の場合、末端にあるカルボキシル基やアミノ基と、(A1)に含まれるエポキシ基との共有結合、主鎖にあるアミド基と(A1)に含まれるエポキシ基や(A2)に含まれる水酸基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ウレア基、スルホニル基、またはスルホ基との水素結合により強固な界面を形成することができると考えられる。

**【0219】**

また、ポリエステル系樹脂やポリカーボネート樹脂の場合、末端にあるカルボキシル基や水酸基と、(A1)に含まれるエポキシ基との共有結合、主鎖にあるエステル基と、(A1)に含まれるエポキシ基や(A2)に含まれる水酸基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ウレア基、スルホニル基、またはスルホ基との水素結合により強固な界面を形成することができると考えられる。

10

**【0220】**

また、ABS樹脂のようなスチレン系樹脂の場合、側鎖にあるシアノ基と、(A1)に含まれるエポキシ基や(A2)に含まれる水酸基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ウレア基、スルホニル基、またはスルホ基との水素結合により強固な界面を形成することができると考えられる。

**【0221】**

また、ポリオレフィン系樹脂の中で、特に酸変性されたポリオレフィン系樹脂の場合、側鎖にある酸無水物基やカルボキシル基と、(A1)に含まれるエポキシ基との共有結合、(A2)に含まれる水酸基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ウレア基、スルホニル基、またはスルホ基との水素結合により強固な界面を形成することができると考えられる。

20

**【0222】**

また、本発明において用いられる熱可塑性樹脂は、耐熱性の観点からは、ポリアリーレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂が好ましい。寸法安定性の観点からは、ポリフェニレンエーテル樹脂が好ましい。摩擦・磨耗特性の観点からは、ポリオキシメチレン樹脂が好ましい。強度の観点からは、ポリアミド樹脂が好ましい。表面外観の観点からは、ポリカーボネートやスチレン系樹脂のような非晶性樹脂が好ましい。軽量性の観点からは、ポリオレフィン系樹脂が好ましい。

30

**【0223】**

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、0.05~0.5の範囲内であるものが好ましく、より好ましくは0.06~0.3の範囲内のものであり、さらに好ましくは0.07~0.2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、熱可塑性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。

**【0224】**

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サイジング剤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AlK<sub>1</sub>、<sub>2</sub>を用い、試料チャンバー中を $1 \times 10^{-8}$  Torrに保つ。測定時の帯電に伴うピークの補正值としてC<sub>1s</sub>の主ピークの運動エネルギー値(K.E.)を、1202eVに合わせる。C<sub>1s</sub>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<sub>1s</sub>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。

40

**【0225】**

ここで、表面酸素濃度とは、上記のO<sub>1s</sub>ピーク面積とC<sub>1s</sub>ピーク面積の比から装置固有の感度補正值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

50

して、アルパック・ファイ(株)製E S C A - 1 6 0 0を用い、上記装置固有の感度補正值は2.33であった。

#### 【0226】

次に、本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物を製造するための好ましい態様について説明する。

#### 【0227】

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物を製造する方法として、例えば、炭素繊維、熱可塑性樹脂、(A)成分、(B)成分を同時に溶融混練する方法、熱可塑性樹脂と(A)成分の溶融混練物に炭素繊維および(B)成分を溶融混練する方法、熱可塑性樹脂と(B)成分の溶融混練物に炭素繊維および(A)成分を溶融混練する方法、熱可塑性樹脂と(A)成分および(B)成分の溶融混練物に炭素繊維を溶融混練する方法、(A)成分を含むサイジング剤を付着して得られたサイジング剤塗布炭素繊維と(B)成分および熱可塑性樹脂を溶融混練する方法、(B)成分を含むサイジング剤を付着して得られたサイジング剤塗布炭素繊維と(A)成分および熱可塑性樹脂を溶融混練する方法、(A)成分および(B)成分を含むサイジング剤を付着して得られたサイジング剤塗布炭素繊維と熱可塑性樹脂を溶融混練する方法が挙げられ、いずれでも用いることができる。10

#### 【0228】

前記溶融混練の方法は特に限定されず、公知の加熱溶融混合装置を使用することができる。具体的には、単軸押出機、二軸押出機、それらの組み合わせの二軸押出機、ニーダー・ルーダー等を使用することができる。中でも、混合力の観点から二軸押出機を用いることが好ましく、より好ましくは、ニーディングゾーンが2箇所以上ある二軸押出機を用いることである。20

#### 【0229】

炭素繊維またはサイジング剤塗布炭素繊維を上記加熱溶融混合装置に投入する際の形態は、連続繊維状、特定の長さに切断した不連続繊維状のいずれでも用いることができる。連続繊維状で直接加熱溶融混合装置に投入した場合(ダイレクトローピングの場合)、炭素繊維の折損が抑えられ、成形品の中でも繊維長を確保できるため、力学特性に優れた成形品を得ることができる。また、炭素繊維を切断する工程が省けるため、生産性が向上する。

#### 【0230】

本発明において、(A)成分および(B)成分を含んでなるサイジング剤が炭素繊維100質量部に対して、0.1~10質量部付着されてなるサイジング剤塗布炭素繊維1~80質量%、および熱可塑性樹脂20~99質量%からなる炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物であることが好ましい。(A)成分および(B)成分を含んでなるサイジング剤を炭素繊維に予め塗布した後、熱可塑性樹脂を混合し炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物とした場合、炭素繊維の周囲に(A)成分および(B)成分を含んでなるサイジング剤が局在化するため、炭素繊維表面の酸素含有官能基と(A)成分に含まれるエポキシ基の反応効率が高まり、(A)成分および(B)成分が少量でも高い効果を得ることができる。サイジング剤の付着量は、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が工程を通過する際に、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品位が優れる。また、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熱可塑性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、同時に力学特性が優れる。3040

#### 【0231】

本発明において、炭素繊維100質量部に対して、(A)成分および(B)成分を含んでなるサイジング剤を0.1~10質量部付着して得られたサイジング剤塗布炭素繊維1~80質量%と、熱可塑性樹脂20~99質量%を溶融混練して得られる炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物であることが好ましい。サイジング剤塗布炭素繊維と熱可塑性樹脂を溶融混練することで、炭素繊維が均一に分散することができ、力学特性に優れた成形品を得50

ることができる。

#### 【0232】

上記サイジング剤は、(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プ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。

10

#### 【0233】

本発明において、上記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、中でも、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。

#### 【0234】

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、2~20nm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、安定して大きな界面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。

20

#### 【0235】

本発明において、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。中でも、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。

#### 【0236】

次に、PAN系炭素繊維の製造方法について説明する。

#### 【0237】

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。中でも、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。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の溶液や懸濁液等を用いることができる。

30

#### 【0238】

上記の紡糸原液を口金に通して紡糸、凝固、水洗、延伸して前駆体繊維とし、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。

#### 【0239】

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、細纖度の炭素繊維が好ましく用いられる。具体的には、炭素繊維の単纖維径が、7.5μm以下であることが好ましい。単纖維径の下限は特にないが、4.5μm以下では工程における単纖維切断が起きやすく生産性が低下する場合がある。

40

#### 【0240】

得られた炭素繊維は、熱可塑性樹脂との界面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。

#### 【0241】

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。

50

## 【0242】

酸性電解液としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、磷酸、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。中でも、強酸性を示す硫酸と硝酸が好ましく用いられる。

## 【0243】

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。中でも、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。

10

## 【0244】

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、界面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。

20

## 【0245】

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。

30

## 【0246】

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。

40

## 【0247】

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。

## 【0248】

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<sup>2</sup>当たり1.5～1000アンペア/m<sup>2</sup>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<sup>2</sup>の範囲内である。電流密度が1.5アンペア/m<sup>2</sup>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100アンペア/m<sup>2</sup>以下であると、安全性の観点から有利になる。

## 【0249】

50

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、界面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。中でも、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。

#### 【0250】

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。中でも、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。10

#### 【0251】

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。中でも、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。20

#### 【0252】

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。

#### 【0253】

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。30

#### 【0254】

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、サイジング剤の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を促進させる観点から、160～260℃の温度範囲で30～600秒間熱処理することが好ましく、より好ましくは170～250℃の温度範囲で30～500秒間、さらに好ましくは180～240℃の温度範囲で30～300秒間である。40

#### 【0255】

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。50

#### 【0256】

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-7

608(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。

#### 【0257】

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物には、力学特性を阻害しない範囲で、用途等に応じて、上記以外の他の成分が含まれていてもよく、また、充填剤や添加剤等が含まれていてもよい。充填剤あるいは添加剤としては、無機充填剤、難燃剤、導電性付与剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、制振剤、抗菌剤、防虫剤、防臭剤、着色防止剤、熱安定剤、離型剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤、顔料、発泡剤およびカップリング剤などが挙げられる。10

#### 【0258】

添加剤として、特に、難燃性が要求される用途向けには難燃剤の添加や、導電性が要求される用途向けには導電性付与剤の添加が好ましく採用される。難燃剤としては、例えば、ハロゲン化合物、アンチモン化合物、リン化合物、窒素化合物、シリコーン化合物、フッ素化合物、フェノール化合物および金属水酸化物などの難燃剤を使用することができる。中でも、環境負荷を抑えるという観点から、ポリリン酸アンモニウム、ポリホスファゼン、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ホスフィンオキシドおよび赤リンなどのリン化合物を好ましく使用することができる。20

#### 【0259】

導電性付与剤としては、例えば、カーボンブラック、アモルファスカーボン粉末、天然黒鉛粉末、人造黒鉛粉末、膨張黒鉛粉末、ピッチマイクロビーズ、気相成長炭素繊維およびカーボンナノチューブ等を採用することができる。

#### 【0260】

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物は、ペレット、スタンパブルシートおよびプリプレグ等の成形材料の形態で使用することができる。最も好ましい成形材料はペレットである。ペレットは、一般的には、熱可塑性樹脂ペレットと連続状炭素繊維もしくは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)を押出機中に溶融混練し、押出、ペレタイズすることによって得られたものをさす。30

#### 【0261】

上記成形材料の成形方法としては、例えば、射出成形(射出圧縮成形、ガスマ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、トランクスファー成形およびフィラメントワインディング成形が挙げられる。中でも、生産性的観点から射出成形が好ましく用いられる。これらの成形方法により、成形品を得ることができる。

#### 【0262】

本発明の炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形品の用途としては、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、エアーア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4050

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、ブレーキパット磨耗センサー、エアコン用サーモスタッフベース、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、タービンベイン、ワイパーモーター関係部品、ディストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスマッショング用ワイヤーハーネス、ウインドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、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プラケット、ヘッドランプサポート、ペダルハウジング、ハンドル、ドアピーム、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、ピラーティム、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、バンパーピーム、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、ウイングレット、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】

10

## 【0263】

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。なお、実施例1～23, 36, 37, 42, 43, 48, 49, 54, 55が本発明の実施例であり、その他の実施例は参考実施例である。

20

## 【0264】

30

## &lt;炭素繊維束のストランド引張強度と弾性率&gt;

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(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。

## 【0265】

40

## &lt;炭素繊維の表面酸素濃度(O/C)&gt;

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広げる。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 $1 \times 10^{-8}$  Torrに保つ。続いて、X線源としてAlK<sub>1,2</sub>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值としてC<sub>1s</sub>の主ピークの運動エネルギー値(K.E.)を1202eVに合わせた。C<sub>1s</sub>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<sub>1s</sub>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<sub>1s</sub>ピーク面積とC<sub>1s</sub>ピーク面積の比から装置固有の感度補正值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值は2.33であった。

## 【0266】

50

## &lt;サイジング付着量の測定方法&gt;

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120c

50

$m^3$  ) 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。

#### 【0267】

<射出成形品の曲げ特性評価方法>

得られた射出成形品から、長さ  $130 \pm 1 mm$  、幅  $25 \pm 0.2 mm$  の曲げ強度試験片を切り出した。ASTM D-790 (2004) に規定する試験方法に従い、3 点曲げ試験治具 (圧子  $10 mm$  、支点  $10 mm$  ) を用いて支持スパンを  $100 mm$  に設定し、クロスヘッド速度  $5.3 mm / 分$  で曲げ強度を測定した。なお、本実施例においては、試験機として “インストロン (登録商標)” 万能試験機 4201 型 (インストロン社製) を用いた。測定数は  $n = 5$  とし、平均値を曲げ強度とした。

#### 【0268】

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。

#### 【0269】

・(A1) 成分 : A-1 ~ A-7

A-1 : “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 :  $175 g / mol$  、エポキシ基数 : 3

A-2 : “EPICLON (登録商標)” N660 (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 :  $206 g / mol$  、エポキシ基数 : 4.3

A-3 : “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 :  $113 g / mol$  、エポキシ基数 : 4

A-4 : “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 :  $189 g / mol$  、エポキシ基数 : 2

A-5 : “jER (登録商標)” 1001 (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 :  $475 g / mol$  、エポキシ基数 : 2

A-6 : “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 :  $113 g / mol$  、エポキシ基数 : 2

A-7 : 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

エポキシ当量 :  $100 g / mol$  、エポキシ基数 : 4。

#### 【0270】

・(A1) 成分、(A2) 成分の両方に該当 : A-8

A-8 : “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 :  $167 g / mol$  、エポキシ基数 : 4

水酸基数 : 2。

#### 【0271】

・(A2) 成分 : A-9、A-10

A-9 : “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

10

20

30

40

50

エポキシ当量：216 g / mol、エポキシ基数：1

イミド基数：1

A - 10：“アデカレジン（登録商標）”EPU-6（（株）ADEKA製）

ウレタン変性エポキシ

エポキシ当量：250 g / mol、エポキシ基数：1以上

ウレタン基：1以上。

### 【0272】

・(B1)成分：B-1～B-7

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

10

B-2：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

B-3：1,8-ビス（ジメチルアミノ）ナフタレン（アルドリッヂ社製）

別名：プロトンスポンジ、分子量：214.31、（式（IV）に該当）

B-4：2,4,6-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（V）に該当）

B-5：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-6：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

20

、（式（VI）に該当）

B-7：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。

### 【0273】

・(B2)成分：B-8～B-14

B-8：ベンジルトリメチルアンモニウムプロミド（R<sub>1</sub>の炭素数が7、R<sub>2</sub>～R<sub>4</sub>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）

B-9：テトラブチルアンモニウムプロミド（R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>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）

B-10：トリメチルオクタデシルアンモニウムプロミド（R<sub>1</sub>の炭素数が18、R<sub>2</sub>～R<sub>4</sub>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）

30

B-11：(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<sub>1</sub>の炭素数が4、R<sub>2</sub>～R<sub>4</sub>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）

B-12：(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<sub>1</sub>の炭素数が4、R<sub>2</sub>～R<sub>4</sub>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）

B-13：(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムプロミド（R<sub>1</sub>の炭素数が2、R<sub>2</sub>～R<sub>4</sub>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）

40

B-14：1-ヘキサデシルピリジニウムクロリド（R<sub>5</sub>の炭素数が16、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>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）。

### 【0274】

・(B3)成分：B-15～B-17

B-15：テトラブチルホスホニウムプロミド（R<sub>3,0</sub>～R<sub>3,3</sub>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）分子量：339

B-16：テトラフェニルホスホニウムプロミド（R<sub>3,0</sub>～R<sub>3,3</sub>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）、分子量：419

B-17：トリフェニルホスフィン（R<sub>3,4</sub>～R<sub>3,6</sub>の炭素数がそれぞれ6、東京化成工業（株）製）、分子量：262。

50

## 【0275】

- ・(C)成分(その他成分): C-1、C-2

C-1：“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: 151 g/mol、エポキシ基数: 1

C-2: ヘキサメチレンジアミン(東京化成工業(株)製)、分子量: 116。

## 【0276】

- ・熱可塑性樹脂

ポリアリーレンスルフィド(PPS)樹脂ペレット：“トレリナ(登録商標)”M2888(東レ(株)製)

ポリアミド66(PA66)樹脂ペレット：“アミラン(登録商標)”CM3001(東レ(株)製) 10

ポリカーボネート(PC)樹脂ペレット：“レキサン(登録商標)”141R(SABI-C)

ABS樹脂ペレット(ステレン系樹脂)：“トヨラック(登録商標)”T-100A(東レ(株)製)

ポリプロピレン(PP)樹脂ペレット(ポリオレフィン系樹脂)：未変性PP樹脂ペレットと酸変性PP樹脂ペレットの混合物、未変性PP樹脂ペレット：“プライムポリプロ(登録商標)”J830HV((株)プライムポリマー製)50質量部、酸変性PP樹脂ペレット：“アドマー(登録商標)”QE800(三井化学(株)製)50質量部。

## 【0277】

20

## (実施例1)

本実施例は、次の第I～V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

アクリロニトリル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、総纖度1000テックス、比重1.8、ストランド引張強度6.2 GPa、ストランド引張弾性率300 GPa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100ケ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けて水洗し、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、0.20であった。これを炭素繊維Aとした。 30

## ・第IIの工程：サイジング剤を炭素繊維に付着させる工程

(A-4)と(B-1)を質量比100:1で混合し、さらにアセトンを混合し、サイジング剤が均一に溶解した約1質量%のアセトン溶液を得た。このサイジング剤のアセトン溶液を用い、浸漬法によりサイジング剤を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0.5質量部となるように調整した。

## ・第IIIの工程：サイジング剤塗布炭素繊維のカット工程

第II工程で得られたサイジング剤塗布炭素繊維を、カートリッジカッターで1/4インチにカットした。 40

## ・第IVの工程：押出工程

日本製鋼所(株)TEX-30型2軸押出機(スクリュー直径30mm、L/D=32)を使用し、PPS樹脂ペレットをメインホッパーから供給し、次いで、その下流のサイドホッパーから前工程でカットしたサイジング剤塗布炭素繊維を供給し、バレル温度320℃、回転数150 rpmで十分混練し、さらに下流の真空ベントより脱気を行った。供給は、重量フィーダーによりPPS樹脂ペレット90質量部に対して、サイジング剤塗布炭素繊維が10質量部になるように調整した。溶融樹脂をダイス口(直径5mm)から吐出し、得られたストランドを冷却後、カッターで切断してペレット状の成形材料とした。

50

・第Vの工程：射出成形工程：

押出工程で得られたペレット状の成形材料を、日本製鋼所（株）製J350EIII型射出成形機を用いて、シリンダー温度：330、金型温度：80で特性評価用試験片を成形した。得られた試験片は、温度23、50%RHに調整された恒温恒湿室に24時間放置後に特性評価試験に供した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表1にまとめた。この結果、曲げ強度が230MPaであり、力学特性が十分に高いことがわかった。

【0278】

（実施例2～5）

・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。

10

・第IIの工程：サイジング剤を炭素繊維に付着させる工程

実施例1の第IIの工程で、(A-4)と(B-1)の質量比を表1に示すように、100:3~100:20の範囲で変更したこと以外は、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質量部に対していずれも0.5質量部であった。

・第III～Vの工程：

実施例1と同様の方法で特性評価用試験片を成形した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表1にまとめた。この結果、曲げ強度が231～234MPaであり、力学特性が十分に高いことがわかった。

20

【0279】

（比較例1～5）

・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

実施例1の第IIの工程で、(A)成分、(B)成分、(C)成分（その他成分）の質量比を表1に示すように変更したこと以外は、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質量部に対していずれも0.5質量部であった。

・第III～Vの工程：

30

実施例1と同様の方法で特性評価用試験片を成形した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表1にまとめた。この結果、曲げ強度が215～218MPaであり、力学特性が不十分であることがわかった。

【0280】

【表1】

		A-1	JER152	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
(A)成分 質量部	A-2	N660											
	A-3	MY721											
	A-4	JER828		100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	A-5	JER1001											
	A-6	EX-810											
	A-7	TETRAD-X											
	A-8	EX-611											
	A-9	EX-731											
	A-10	EPU-6											
	B-1	DBU		1	3	6	15	20	30	30	30	30	3
(B)成分 質量部	B-2	NN-ジメチルベンジルアミン											
	B-3	プロピルホンジ											
	B-4	DMP-30											
	B-5	DBN											
	B-6	トリイソブロバノールアミン											
	B-7	DBU-p-トルエンスルホン酸塩											
	B-8	ベンジルトリチルアンモニウムブロミド											
	B-9	トリエチルアンモニウムブロミド											
	B-10	トリメチルオクタデシルアンモニウムブロミド											
	B-11	(2-メチルキシメチル)トリエチルアンモニウムクロリド											
(C)成分 質量部	B-12	(2-アセキシエチル)トリチルアンモニウムクロリド											
	B-13	(2-ブロキシエチル)トリチルアンモニウムブロミド											
	B-14	1-ヘキサデシルビリゴン酸ムクロイド											
	B-15	トリエチルホスホニアムクロリド											
	B-16	トリフェニルホスホニウムクロリド											
	B-17	トリエチルホスファイン											
	C-1	EX-141											
熱可塑性樹脂 炭素繊維	C-2	ヘキサメチレジアミン											
			PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	
曲げ強度 MPa			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
			230	232	234	231	232	215	218	215	217	218	

## 【0281】

(実施例6～15)

- 第Iの工程：原料となる炭素纖維を製造する工程

実施例1と同様とした。

- 第IIの工程：サイジング剤を炭素纖維に付着させる工程

実施例1の第IIの工程で、(A)成分と(B)成分の質量比を表1に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様の方法でサイジング剤塗布炭素纖維を得た。サイジング剤の付着量は、表面処理された炭素纖維100質量部に対していずれも0.5質量部であった。

- 第III～Vの工程：

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様の方法で特性評価用試験片を成形した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表 2 にまとめた。この結果、曲げ強度が 225 ~ 252 MPa であり、力学特性が十分に高いことがわかった。

#### 【0282】

##### (実施例 16)

- ・第 I の工程：原料となる炭素繊維を製造する工程

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 1 g 当たり 20 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、0.20 であった。これを炭素繊維 B 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

(A - 4) と (B - 7) を質量比 100 : 3 で混合し、さらにアセトンを混合し、サイジング剤が均一に溶解した約 1 質量 % のアセトン溶液を得た。このサイジング剤のアセトン溶液を用い、浸漬法によりサイジング剤を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 0.5 質量部となるように調整した。

- ・第 III ~ V の工程：

実施例 1 と同様の方法で特性評価用試験片を成形した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表 2 にまとめた。この結果、曲げ強度が 220 MPa であり、力学特性が十分に高いことがわかった。

10

20

#### 【0283】

##### (実施例 17)

- ・第 I の工程：原料となる炭素繊維を製造する工程

実施例 16 で得られた炭素繊維 B をテトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (pH = 14) に浸漬し、超音波で加振させながら引き上げた。このときの表面酸素濃度 O/C は、0.17 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

(A - 4) と (B - 7) を質量比 100 : 3 で混合し、さらにアセトンを混合し、サイジング剤が均一に溶解した約 1 質量 % のアセトン溶液を得た。このサイジング剤のアセトン溶液を用い、浸漬法によりサイジング剤を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 0.5 質量部となるように調整した。

30

- ・第 III ~ V の工程：

実施例 1 と同様の方法で特性評価用試験片を成形した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表 2 にまとめた。この結果、曲げ強度が 228 MPa であり、力学特性が十分に高いことがわかった。

#### 【0284】

##### (比較例 6)

- ・第 I の工程：原料となる炭素繊維を製造する工程

40

実施例 16 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

(A - 4) のみをアセトンに混合し、サイジング剤が均一に溶解した約 1 質量 % のアセトン溶液を得た。このサイジング剤のアセトン溶液を用い、浸漬法によりサイジング剤を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 0.5 質量部となるように調整した。

- ・第 III ~ V の工程：

実施例 1 と同様の方法で特性評価用試験片を成形した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表 2 にまとめた。この結果、曲げ

50

強度が 202 MPa であり、力学特性が不十分であることがわかった。

【0285】

(比較例7)

・第Iの工程：原料となる炭素繊維を製造する工程

実施例17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

(A-4)のみをアセトンに混合し、サイジング剤が均一に溶解した約1質量%のアセトン溶液を得た。このサイジング剤のアセトン溶液を用い、浸漬法によりサイジング剤を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 0.5 質量部となるように調整した。10

・第III～Vの工程：

実施例1と同様の方法で特性評価用試験片を成形した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表2にまとめた。この結果、曲げ強度が 208 MPa であり、力学特性が不十分であることがわかった。

【0286】

【表2】

		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	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	比較例6	比較例7
(A) 成分 質量部	A-1	JER152	100												
	A-2	N660		100											
	A-3	MY721			100										
	A-4	JER828				100									
	A-5	JER1001					100								
	A-6	EX-810						100							
	A-7	TETRAD-X							100						
	A-8	EX-611								100					
	A-9	EX-731									100				
	A-10	EPU-6										100			
(B) 成分 質量部	B-1	DBU													
	B-2	N,N-ジメチルベンジルアミン													
	B-3	プロパンスボンジ													
	B-4	DMP-30													
	B-5	DBN													
	B-6	トリイソブロホーリアミン													
	B-7	DBU-Pトルエンスルホン酸塩													
	B-8	ベンジルトリカチルアンモニウムクロロイド													
	B-9	テラブチルアンモニウムブロム													
	B-10	トリメチオキシテルアルアンモニウムブロム													
(C) 成分 質量部	B-11	(2-メチキシトリチルトリエチルアンモニウムクロロイド)													
	B-12	(2-セセトキシエチルトリチルアンモニウムクロロイド)													
	B-13	(2-ヒドロキシエチルトリチルアンモニウムクロロイド)													
	B-14	1-ヘキサデシルビリジニウムクロロイド													
	B-15	テラブチルホホニウムブロム													
	B-16	トリラウニルホスホニウムブロム													
	B-17	トリフェニルホスフシン													
	C-1	EX-141													
	C-2	ヘキサメチレンジアミン													
			PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS
熱可塑性樹脂			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C
炭素繊維														B	C
曲げ強度	MPa	252	251	248	232	230	226	240	225	227	230	228	220	202	208

【表2】

## (実施例 18 ~ 24)

- 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ⅠⅡの工程：サイジング剤を炭素繊維に付着させる工程

実施例1の第ⅠⅡの工程で、(A)成分と(B)成分の質量比を表3-1に示すように変更したこと以外は、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質量部に対していずれも0.5質量部であった。

- 第ⅠⅢ～Vの工程：

実施例1と同様の方法で特性評価用試験片を成形した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表3-1にまとめた。この結果、曲げ強度が228～233 MPaであり、力学特性が十分に高いことがわかった。

【0288】

【表3-1】

		実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26
(A)成分 質量部	A-1	jER152								
	A-2	N660								
	A-3	MY721								
	A-4	jER828	100	100	100	100	100	100	100	100
	A-5	jER1001								
	A-6	EX-810								
	A-7	TETRAD-X								
	A-8	EX-611								
	A-9	EX-731								
(B)成分 質量部	A-10	EPU-6								
	B-1	DBU	3							
	B-2	NN-ジ-チルベニジルアミン	3							
	B-3	プロパンスピノジ		3						
	B-4	DMP-30			3					
	B-5	DBN				3				
	B-6	トリイソプロピルアミン					3			
	B-7	DBU-パ-トルエスルホン酸塩						3		
	B-8	ヘンジルトリメチルアンモニウムクロロド							3	
(C)成分 質量部	B-9	テラブチルアンモニウムブロード								
	B-10	トリチルオクタデシルアンモニウムブロード								
	B-11	(2-メチエキシ)トリチルトリエチルアンモニウムクロロド								
	B-12	(2-セト-エチルトリチルアンモニウムクロロド)								
	B-13	(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムブロード								
	B-14	1-ヘキサデシルビリジニウムクロロド								
	B-15	テラブチルアンモニウムブロード								
	B-16	テラフニルホストウムブロード								
	B-17	トリエニルホスファシン								
熱可塑性樹脂 炭素繊維 曲げ強度	C-1	EX-141								
	C-2	ヘキサメチジシアミン								
炭素繊維 曲げ強度		PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS
	MPa	233	231	230	229	231	232	228	220	227

【表3-1】

10

20

30

40

50

## 【0289】

(実施例25)

## ・第Ⅰの工程：原料となる炭素繊維を製造する工程

電解液として濃度0.05モル/1の硫酸水溶液を用い、電気量を炭素繊維1g当たり20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、0.20であった。これを炭素繊維B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

(A-4)と(B-8)を質量比100:3で混合し、さらにアセトンを混合し、サイジング剤が均一に溶解した約1質量%のアセトン溶液を得た。このサイジング剤のアセトン溶液を用い、浸漬法によりサイジング剤を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0.5質量部となるように調整した。10

## ・第ⅠⅡ～Vの工程：

実施例1と同様の方法で特性評価用試験片を成形した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表3-1にまとめた。この結果、曲げ強度が220MPaであり、力学特性が十分に高いことがわかった。

## 【0290】

(実施例26)

## ・第Ⅰの工程：原料となる炭素繊維を製造する工程

実施例25で得られた炭素繊維Bをテトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(pH=14)に浸漬し、超音波で加振させながら引き上げた。このときの表面酸素濃度O/Cは、0.17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

(A-4)と(B-8)を質量比100:3で混合し、さらにアセトンを混合し、サイジング剤が均一に溶解した約1質量%のアセトン溶液を得た。このサイジング剤のアセトン溶液を用い、浸漬法によりサイジング剤を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0.5質量部となるように調整した。20

## ・第ⅠⅡ～Vの工程：

実施例1と同様の方法で特性評価用試験片を成形した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表3-1にまとめた。この結果、曲げ強度が227MPaであり、力学特性が十分に高いことがわかった。

## 【0291】

(実施例27～35)

## ・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

実施例1の第ⅠⅠの工程で、(A)成分と(B)成分の質量比を表3-2に示すように変更したこと以外は、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質量部に対していずれも0.5質量部であった。40

## ・第ⅠⅡ～Vの工程：

実施例1と同様の方法で特性評価用試験片を成形した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表3-2にまとめた。この結果、曲げ強度が222～230MPaであり、力学特性が十分に高いことがわかった。

## 【0292】

【表3-2】

		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
(A)成分 質量部	A-1	JER152								
	A-2	N660								
	A-3	MY721								
	A-4	JER828	100	100	100	100	100	100	100	100
	A-5	JER1001								
	A-6	EX-810								
	A-7	TEITRAD-X								
	A-8	EX-611								
	A-9	EX-731								
	A-10	EPU-6								
(B)成分 質量部	B-1	DBU								
	B-2	N,N'-ジカルバニルアミン								
	B-3	プロパンスピノジン								
	B-4	DMP-30								
	B-5	DBN								
	B-6	トリイソブチリナーラミン								
	B-7	DBU-pトルエンスルホン酸塩								
	B-8	ベンジルトリチアモニウムクロロド	3							
	B-9	トリアチルアモニウムクロロド	3							
	B-10	トリメチルオクタデシルアモニウムクロロド	3							
(C)成分 質量部	B-11	(2-メチキシジチルトリエチルアンモニウムクロロド	3							
	B-12	(2-セチルトリチルアンモニウムクロロド)	3							
	B-13	(2-ヒドロキシジチルトリメチルアンモニウムクロロド)	3							
	B-14	1-ヘキサデシルトリシニウムクロロド	3							
	B-15	トリアチルホスホジウムクロロド	3							
	B-16	トリアチルホスホジウムクロロド	3							
	B-17	トリエチルホスホジン	3							
	C-1	EX-141								
	C-2	ヘキサデシルアミン								
			PPS							
炭素繊維			A	A	A	A	A	A	A	A
	曲げ強度	MPa	230	222	227	229	228	227	230	223

## 【0293】

(実施例36)

本実施例は、次の第I～Vの工程からなる。

- 第Iの工程：原料となる炭素纖維を製造する工程

実施例1と同様とした。

- 第IIの工程：サイジング剤を炭素纖維に付着させる工程

(A-8)と(B-1)を質量比100:3で混合し、さらにアセトンを混合し、サイジング剤が均一に溶解した約1質量%のアセトン溶液を得た。このサイジング剤のアセトン溶液を用い、浸漬法によりサイジング剤を表面処理された炭素纖維に塗布した後、210の温度で180秒間熱処理をして、サイジング剤塗布炭素纖維を得た。サイジング剤の付着量は、表面処理された炭素纖維100質量部に対して0.5質量部となるように調整した。

- 第IIIの工程：サイジング剤塗布炭素纖維のカット工程

10

20

30

40

50

第ⅠⅠ工程で得られたサイジング剤塗布炭素繊維を、カートリッジカッターで1/4インチにカットした。

・第ⅠⅤの工程：押出工程

日本製鋼所（株）TEX-30型2軸押出機（スクリュー直径30mm、L/D=3.2）を使用し、PA66樹脂ペレットをメインホッパーから供給し、次いで、その下流のサイドホッパーから前工程でカットしたサイジング剤塗布炭素繊維を供給し、バレル温度280℃、回転数150rpmで十分混練し、さらに下流の真空ベントより脱気を行った。供給は、重量フィーダーによりPA66樹脂ペレット70質量部に対して、サイジング剤塗布炭素繊維が30質量部になるように調整した。溶融樹脂をダイス口（直径5mm）から吐出し、得られたストランドを冷却後、カッターで切断してペレット状の成形材料とした。10

・第Ⅴの工程：射出成形工程：

押出工程で得られたペレット状の成形材料を、日本製鋼所（株）製J350EIII型射出成形機を用いて、シリンダー温度：300℃、金型温度：70℃で特性評価用試験片を成形した。得られた試験片は、温度23℃、50%RHに調整された恒温恒湿室に24時間放置後に特性評価試験に供した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表4にまとめた。この結果、曲げ強度が342MPaであり、力学特性が十分に高いことがわかった。

【0294】

（実施例37～41）20

・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

実施例36の第ⅠⅠの工程で、(A)成分と(B)成分の質量比を表4に示すように変更したこと以外は、実施例36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質量部に対していずれも0.5質量部であった。

・第ⅠⅡ～Ⅴの工程：

実施例36と同様の方法で特性評価用試験片を成形した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表4にまとめた。この結果、曲げ強度が329～340MPaであり、力学特性が十分に高いことがわかった。30

【0295】

（比較例8）

・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

(A-8)のみをアセトンに混合し、サイジング剤が均一に溶解した約1質量%のアセトン溶液を得た。このサイジング剤のアセトン溶液を用い、浸漬法によりサイジング剤を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0.5質量部となるように調整した。40

・第ⅠⅡ～Ⅴの工程：

実施例36と同様の方法で特性評価用試験片を成形した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表4にまとめた。この結果、曲げ強度が320MPaであり、力学特性が不十分であることがわかった。

【0296】

【表4】

【表4】

			実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	比較例8
(A)成分 質量部	A-1	jER152							
	A-2	N660							
	A-3	MY721							
	A-4	jER828							
	A-5	jER1001							
	A-6	EX-810							
	A-7	TETRAD-X							
	A-8	EX-611	100	100	100	100	100	100	100
	A-9	EX-731							
	A-10	EPU-6							
(B)成分 質量部	B-1	DBU	3						
	B-2	N,N-ジ'メチルベンジルアミン							
	B-3	プロトンスピング							
	B-4	DMP-30		3					
	B-5	DBN							
	B-6	トリイソプロパノールアミン							
	B-7	DBU-pトルエンスルホン酸塩							
	B-8	ベンジルトリメチルアンモニウムブロド			3				
	B-9	テトラブチルアンモニウムブロド							
	B-10	トリメチルオクタデシルアンモニウムブロド							
	B-11	(2-メキシエキシメチル)トリエチルアンモニウムクロリド							
	B-12	(2-アセトキシエチル)トリメチルアンモニウムクロリド							
	B-13	(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムブロド							
	B-14	1-ヘキサデシルビリジニウムクロリド				3			
	B-15	テトラブチルホスホニウムブロド					3		
	B-16	テトラフェニルホスホニウムブロド							
	B-17	トリフェニルホスフィン						3	
(C)成分 質量部	C-1	EX-141							
	C-2	ヘキサメチレンジアミン							
熱可塑性樹脂		PA66	PA66	PA66	PA66	PA66	PA66	PA66	PA66
炭素繊維		A	A	A	A	A	A	A	A
曲げ強度	MPa	342	340	339	335	340	329	320	

## 【0297】

## (実施例42)

本実施例は、次の第Ⅰ～Ⅴ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

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

(A-10)と(B-6)を質量比100:3で混合し、さらにアセトンを混合し、サイジング剤が均一に溶解した約1質量%のアセトン溶液を得た。このサイジング剤のアセトン溶液を用い、浸漬法によりサイジング剤を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0.5質量部となるように調整した。

- ・第ⅠⅡの工程：サイジング剤塗布炭素繊維のカット工程

第ⅠⅠ工程で得られたサイジング剤塗布炭素繊維を、カートリッジカッターで1/4インチにカットした。

- ・第ⅠⅤの工程：押出工程

日本製鋼所(株)TEX-30型2軸押出機(スクリュー直径30mm、L/D=3)

10

20

30

40

50

2) を使用し、P C樹脂ペレットをメインホッパーから供給し、次いで、その下流のサイドホッパーから前工程でカットしたサイジング剤塗布炭素纖維を供給し、バレル温度300、回転数150 r p mで十分混練し、さらに下流の真空ベントより脱気を行った。供給は、重量フィーダーによりP C樹脂ペレット92質量部に対して、サイジング剤塗布炭素纖維が8質量部になるように調整した。溶融樹脂をダイス口(直径5mm)から吐出し、得られたストランドを冷却後、カッターで切断してペレット状の成形材料とした。

- ・第Vの工程：射出成形工程：

押出工程で得られたペレット状の成形材料を、日本製鋼所(株)製J350EIII型射出成形機を用いて、シリンダー温度：320、金型温度：70で特性評価用試験片を成形した。得られた試験片は、温度23、50%RHに調整された恒温恒湿室に24時間放置後に特性評価試験に供した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表5にまとめた。この結果、曲げ強度が162MPaであり、力学特性が十分に高いことがわかった。

【0298】

(実施例43～47)

- ・第Iの工程：原料となる炭素纖維を製造する工程

実施例1と同様とした。

- ・第IIの工程：サイジング剤を炭素纖維に付着させる工程

実施例42の第IIの工程で、(A)成分と(B)成分の質量比を表5に示すように変更したこと以外は、実施例42と同様の方法でサイジング剤塗布炭素纖維を得た。サイジング剤の付着量は、表面処理された炭素纖維100質量部に対していずれも0.5質量部であった。

- ・第III～Vの工程：

実施例42と同様の方法で特性評価用試験片を成形した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表5にまとめた。この結果、曲げ強度が153～160MPaであり、力学特性が十分に高いことがわかった。

【0299】

(比較例9)

- ・第Iの工程：原料となる炭素纖維を製造する工程

実施例1と同様とした。

- ・第IIの工程：サイジング剤を炭素纖維に付着させる工程

(A-10)のみをアセトンに混合し、サイジング剤が均一に溶解した約1質量%のアセトン溶液を得た。このサイジング剤のアセトン溶液を用い、浸漬法によりサイジング剤を表面処理された炭素纖維に塗布した後、210の温度で180秒間熱処理をして、サイジング剤塗布炭素纖維を得た。サイジング剤の付着量は、表面処理された炭素纖維100質量部に対して0.5質量部となるように調整した。

- ・第III～Vの工程：

実施例42と同様の方法で特性評価用試験片を成形した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表5にまとめた。この結果、曲げ強度が145MPaであり、力学特性が不十分であることがわかった。

【0300】

10

20

30

40

【表5】

【表5】

			実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	比較例9
(A)成分 質量部	A-1	jER152							
	A-2	N660							
	A-3	MY721							
	A-4	jER828							
	A-5	jER1001							
	A-6	EX-810							
	A-7	TETRAD-X							
	A-8	EX-611							
	A-9	EX-731							
	A-10	EPU-6	100	100	100	100	100	100	100
(B)成分 質量部	B-1	DBU							
	B-2	N,N-ジメチルベンジルアミン							
	B-3	ブロトニスホンジン							
	B-4	DMP-30							
	B-5	DBN							
	B-6	トリイソプロピノールアミン	3						
	B-7	DBU-pトルエンスルホン酸塩		3					
	B-8	ベンジルトリメチルアンモニウムプロミド			3				
	B-9	テトラブチルアンモニウムプロミド							
	B-10	トリメチルオクタデシルアンモニウムプロミド							
	B-11	(2-メキシエキシメチル)トリエチルアンモニウムクロリド							
	B-12	(2-アセキシエチル)トリメチルアンモニウムクロリド							
	B-13	(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムプロミド							
	B-14	1-ヘキサデシルビリジニウムクロリド				3			
	B-15	テトラブチルホスホニウムプロミド					3		
	B-16	テトラフェニルホスホニウムプロミド							
	B-17	トリフェニルホスフィン						3	
(C)成分 質量部	C-1	EX-141							
	C-2	ヘキサメチレンジアミン							
熱可塑性樹脂			PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC
炭素繊維			A	A	A	A	A	A	A
曲げ強度	MPa		162	160	159	160	155	153	145

## 【0301】

## (実施例48)

本実施例は、次の第Ⅰ～Ⅴ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

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

(A-1)と(B-1)を質量比100:3で混合し、さらにアセトンを混合し、サイジング剤が均一に溶解した約1質量%のアセトン溶液を得た。このサイジング剤のアセトン溶液を用い、浸漬法によりサイジング剤を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0.5質量部となるように調整した。

- ・第ⅠⅡⅢの工程：サイジング剤塗布炭素繊維のカット工程

第ⅠⅡ工程で得られたサイジング剤塗布炭素繊維を、カートリッジカッターで1/4インチにカットした。

- ・第ⅠⅣの工程：押出工程

日本製鋼所(株)TEX-30型2軸押出機(スクリュー直径30mm、L/D=3

10

20

30

40

50

2) を使用し、A B S樹脂ペレットをメインホッパーから供給し、次いで、その下流のサイドホッパーから前工程でカットしたサイジング剤塗布炭素纖維を供給し、バレル温度250°、回転数150 r p mで十分混練し、さらに下流の真空ベントより脱気を行った。供給は、重量フィーダーによりA B S樹脂ペレット92質量部に対して、サイジング剤塗布炭素纖維が8質量部になるように調整した。溶融樹脂をダイス口(直径5mm)から吐出し、得られたストランドを冷却後、カッターで切断してペレット状の成形材料とした。

- ・第Vの工程：射出成形工程：

押出工程で得られたペレット状の成形材料を、日本製鋼所(株)製J350EIII型押出成形機を用いて、シリンダー温度：260°、金型温度：60°で特性評価用試験片を成形した。得られた試験片は、温度23°、50%RHに調整された恒温恒湿室に24時間放置後に特性評価試験に供した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表6にまとめた。この結果、曲げ強度が115MPaであり、力学特性が十分に高いことがわかった。

【0302】

(実施例49～53)

- ・第Iの工程：原料となる炭素纖維を製造する工程

実施例1と同様とした。

- ・第IIの工程：サイジング剤を炭素纖維に付着させる工程

実施例48の第IIの工程で、(A)成分と(B)成分の質量比を表5に示すように変更したこと以外は、実施例48と同様の方法でサイジング剤塗布炭素纖維を得た。サイジング剤の付着量は、表面処理された炭素纖維100質量部に対していずれも0.5質量部であった。

- ・第III～Vの工程：

実施例48と同様の方法で特性評価用試験片を成形した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表6にまとめた。この結果、曲げ強度が109～117MPaであり、力学特性が十分に高いことがわかった。

【0303】

(比較例10)

- ・第Iの工程：原料となる炭素纖維を製造する工程

実施例1と同様とした。

- ・第IIの工程：サイジング剤を炭素纖維に付着させる工程

(A-1)のみをアセトンに混合し、サイジング剤が均一に溶解した約1質量%のアセトン溶液を得た。このサイジング剤のアセトン溶液を用い、浸漬法によりサイジング剤を表面処理された炭素纖維に塗布した後、210°の温度で180秒間熱処理をして、サイジング剤塗布炭素纖維を得た。サイジング剤の付着量は、表面処理された炭素纖維100質量部に対して0.5質量部となるように調整した。

- ・第III～Vの工程：

実施例48と同様の方法で特性評価用試験片を成形した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表6にまとめた。この結果、曲げ強度が101MPaであり、力学特性が不十分であることがわかった。

【0304】

10

20

30

40

【表6】

【表6】

			実施例48	実施例49	実施例50	実施例51	実施例52	実施例53	比較例10
(A)成分 質量部	A-1	jER152	100	100	100	100	100	100	100
	A-2	N660							
	A-3	MY721							
	A-4	jER828							
	A-5	jER1001							
	A-6	EX-810							
	A-7	TETRAD-X							
	A-8	EX-611							
	A-9	EX-731							
	A-10	EPU-6							
(B)成分 質量部	B-1	DBU	3						
	B-2	N,N-ジメチルベンジルアミン							
	B-3	ブロントンボンジ		3					
	B-4	DMP-30							
	B-5	DBN							
	B-6	トリイソプロパノールアミン							
	B-7	DBU-pトルエンスルホン酸塩							
	B-8	ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド			3				
	B-9	テトラブチルアンモニウムブロミド							
	B-10	トリメチルオクタデシルアンモニウムブロミド							
	B-11	(2-メキシエキシメチル)トリエチルアンモニウムクロリド							
	B-12	(2-アセトキシエチル)トリメチルアンモニウムクロリド							
	B-13	(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムブロミド							
	B-14	1-ヘキサデシルビリジニウムクロリド		.		3			
	B-15	テトラブチルホスホニウムブロミド					3		
	B-16	テトラフェニルホスホニウムブロミド							
	B-17	トリフェニルホスフィン						3	
(C)成分 質量部	C-1	EX-141							
	C-2	ヘキサメチレンジアミン							
熱可塑性樹脂			ABS						
炭素繊維			A	A	A	A	A	A	A
曲げ強度	MPa		115	117	112	113	110	109	101

## 【0305】

## (実施例54)

本実施例は、次の第I～V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

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

(A-8)と(B-6)を質量比100:3で混合し、さらにアセトンを混合し、サイジング剤が均一に溶解した約1質量%のアセトン溶液を得た。このサイジング剤のアセトン溶液を用い、浸漬法によりサイジング剤を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0.5質量部となるように調整した。

- ・第IIIの工程：サイジング剤塗布炭素繊維のカット工程

第II工程で得られたサイジング剤塗布炭素繊維を、カートリッジカッターで1/4インチにカットした。

- ・第IVの工程：押出工程

日本製鋼所(株)TEX-30型2軸押出機(スクリュー直径30mm、L/D=3

10

20

30

40

50

2)を使用し、PP樹脂ペレットをメインホッパーから供給し、次いで、その下流のサイドホッパーから前工程でカットしたサイジング剤塗布炭素纖維を供給し、バレル温度230、回転数150r.p.mで十分混練し、さらに下流の真空ベントより脱気を行った。供給は、重量フィーダーによりPP樹脂ペレット80質量部に対して、サイジング剤塗布炭素纖維が20質量部になるように調整した。溶融樹脂をダイス口(直径5mm)から吐出し、得られたストランドを冷却後、カッターで切断してペレット状の成形材料とした。

・第Vの工程：射出成形工程：

押出工程で得られたペレット状の成形材料を、日本製鋼所(株)製J350EIII型射出成形機を用いて、シリンダー温度：240、金型温度：60で特性評価用試験片を成形した。得られた試験片は、温度23、50%RHに調整された恒温恒湿室に24時間放置後に特性評価試験に供した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表7にまとめた。この結果、曲げ強度が115MPaであり、力学特性が十分に高いことがわかった。

【0306】

(実施例55～59)

・第Iの工程：原料となる炭素纖維を製造する工程

実施例1と同様とした。

・第IIの工程：サイジング剤を炭素纖維に付着させる工程

実施例54の第IIの工程で、(A)成分と(B)成分の質量比を表7に示すように変更したこと以外は、実施例54と同様の方法でサイジング剤塗布炭素纖維を得た。サイジング剤の付着量は、表面処理された炭素纖維100質量部に対していずれも0.5質量部であった。

・第III～Vの工程：

実施例54と同様の方法で特性評価用試験片を成形した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表7にまとめた。この結果、曲げ強度が102～112MPaであり、力学特性が十分に高いことがわかった。

【0307】

(比較例11)

・第Iの工程：原料となる炭素纖維を製造する工程

実施例1と同様とした。

・第IIの工程：サイジング剤を炭素纖維に付着させる工程

(A-8)のみをアセトンに混合し、サイジング剤が均一に溶解した約1質量%のアセトン溶液を得た。このサイジング剤のアセトン溶液を用い、浸漬法によりサイジング剤を表面処理された炭素纖維に塗布した後、210の温度で180秒間熱処理をして、サイジング剤塗布炭素纖維を得た。サイジング剤の付着量は、表面処理された炭素纖維100質量部に対して0.5質量部となるように調整した。

・第III～Vの工程：

実施例54と同様の方法で特性評価用試験片を成形した。次に、得られた特性評価用試験片を上記の射出成形品評価方法に従い評価した。結果を表7にまとめた。この結果、曲げ強度が95MPaであり、力学特性が不十分であることがわかった。

【0308】

10

20

30

40

【表7】

【表7】

			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11
(A)成分 質量部	A-1	jER152							
	A-2	N660							
	A-3	MY721							
	A-4	jER828							
	A-5	jER1001							
	A-6	EX-810							
	A-7	TETRAD-X							
	A-8	EX-611	100	100	100	100	100	100	100
	A-9	EX-731							
	A-10	EPU-6							
(B)成分 質量部	B-1	DBU							
	B-2	N,N-ジメチルベンジルアミン							
	B-3	プロトンスピング							
	B-4	DMP-30							
	B-5	DBN							
	B-6	トリイソプロパノールアミン	3						
	B-7	DBU-p-トルエンスルホン酸塩		3					
	B-8	ベンジルトリメチルアンモニウムプロミド			3				
	B-9	テトラブチルアンモニウムプロミド							
	B-10	トリメチルオクタデシルアンモニウムプロミド							
	B-11	(2-エキシエトキシメチル)トリエチルアンモニウムクロリド							
	B-12	(2-アセトキシエチル)トリメチルアンモニウムクロリド							
	B-13	(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムプロミド							
	B-14	1-ヘキサテシルヒリジニウムクロリド				3			
	B-15	テトラブチルホスホニウムプロミド					3		
	B-16	テラフェニルホスホニウムプロミド							
	B-17	トリフェニルホスフィン						3	
(C)成分 質量部	C-1	EX-141							
	C-2	ヘキサメチレンジアミン							
熱可塑性樹脂			PP						
炭素繊維			A	A	A	A	A	A	A
曲げ強度	MPa		115	112	110	109	110	102	95

10

20

30

---

フロントページの続き

審査官 芦原 ゆりか

(56)参考文献 特開平09-217281(JP,A)  
特開昭60-139875(JP,A)  
特開昭52-045672(JP,A)  
特開2005-146429(JP,A)  
国際公開第2012/002266(WO,A1)  
特開平04-119171(JP,A)  
特表平07-505658(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/04 - 5/10  
C08J 5/24  
B29B 11/16  
B29B 15/08 - 15/14  
C08K  
C08L  
D06M 13/00 - 15/715