

| |
|-----------|
| 承辦人代碼： |
| 大類： |
| I P C 分類： |

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期： 案號 ， 有 無主張優先權

2001.02.05 特願 2001-28179

2001.02.09 特願 2001-33462

2001.02.09 特願 2001-33463

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

五、發明說明（1）

【技術領域】

本發明係有關一種兼具優異導電性、力學特性及成形性之碳纖強化樹脂組成物、成形材料及其成形品。

【先前技術】

自古以來，藉由在樹脂中配合導電性材料（例如碳纖等），提案具有企求導電性之樹脂組成物。對此而言，由於近年來為得更高的導電性時，試行各種一般導電性材料之配合增量、特定導電性材料之配合、數種導電性材料之併用等。

然而，於藉由上述導電性材料之配合增量予以高導電化中，大都會產生組成物之高黏度化、衝擊強度等之力學特性大幅降低、以及所得成形品外觀品質降低的問題。

上述特定導電性材料之配合例如在樹脂中配合氣相成長碳纖或奈米管等之技術例，例如特開平 7-102112 號公報、WO-2000-050514 號公報等。然而，此等特定的導電性材料非常高價，為單獨製得此等高導電性時必須有某種程度的配合量，結果會有樹脂組成物之價格變高的問題。

另外，藉由併用上述數種導電性材料予以高導電化，例如併用導電性纖維與碳黑的技術，例如 US4,604,413、特開平 6-240049 號公報等。然而，此等之任一提案中，一般樹脂雖具有提高某種程度的導電性者，惟由於會有成形品（例如成形時之流動性）、力學特性降低的問題、無法同時滿足高導電性與成形性。

五、發明說明(2)

另外，藉由併用導電性材料予以高導電化，例如併用碳纖維與特定細徑碳纖(氣相成長碳纖維等)之技術，例如 US5,643,502、特開 2000-44815 號公報等提案。然而，如此等提案所示使碳纖與細徑碳纖以一定比例配合的樹脂組成物，與碳纖單獨時相比完全沒有提高導電性的作用，視情況而定會有降低導電性的情形。總之，可知無法得到如此等記載之優異相乘效果。

特別是於電腦、OA 機器、AV 機器、攜帶電話、電話機、傳真機、家電製品、玩具用品等之電子・電氣機器之構件中，就其高力學特性或電磁波密封性而言頻繁使用碳纖強化樹脂組成物，惟近年來隨著其攜帶化的演進，不僅進行內部零件且進行外殼構件之薄體化，強烈要求較以往更高的導電性、力學特性或成形性，如上述此等各種特性極為降低的問題。

總之，藉由上述提案時，無法得到具有高水準電磁波密封性、高水準導電性、且可滿足成形時之流動性或容易成形等之成形性碳纖強化樹脂組成物、成形材料、成形品。

本發明有鑑於習知技術背景，提供一種兼具優異導電性、力學特性及成形性之碳纖強化樹脂組成物、成形材料及其成形品。

【發明之揭示】

本發明人等為解決該課題、再三深入研究的結果，使碳纖與特定細徑碳纖以特定比例配合所成的碳纖強化樹脂組

五、發明說明 (3)

成物。

換言之，本發明之碳纖維強化樹脂組成物以下述構成要素(A)、(B)及(C)為必須構成成分。

構成要素(A)：對 100 重量%碳纖維強化樹脂組成物計為 0.01 ~ 0.7 重量%，平均單纖維直徑為 1 ~ 45 奈米之氣相成長碳纖維及/或奈米管；

構成要素(B)：對 100 重量%碳纖維強化樹脂組成物計為 6 ~ 40 重量%，平均單纖維直徑為 1 ~ 20 微米之碳纖維；

構成要素(C)：樹脂。

而且，本發明之成形材料、成形品，其特徵在於使該碳纖維強化樹脂組成物加工、成形所得。

圖式之簡單說明

第 1 圖：係為本發明成形材料之形態例截面圖。

第 2 圖：係為與第 1 圖之成形材料不同形態之本發明成形材料形態例截面圖。

第 3 圖：係為與第 1 圖之成形材料不同形態之本發明成形材料形態例截面圖。

第 4 圖：係為與第 1 圖之成形材料不同形態之本發明成形材料形態例截面圖。

第 5 圖：係為與第 1 圖之成形材料不同形態之本發明成形材料形態例截面圖。

第 6 圖：係為與第 1 圖之成形材料不同形態之本發明成形材料形態例截面圖。

五、發明說明（4）

第 7 圖：係為本發明實施例之電氣・電子機器用模型外殼構件。

符號說明

1：以構件要素(B)為主成分之構造 B；

2：以構件要素(C)為主成分之構造 A；

3：電氣・電子機器用模型外殼構件；

4：天面；

5：焊接線；

6：表面外觀品質之測定範圍；

L：長度；

W：寬度；

H：高度；

實施發明之最佳形態

於下述中具體說明本發明碳纖強化樹脂組成物之較佳實施形態。

換言之，本發明之碳纖強化樹脂組成物為至少由下述構成要件(A)、(B)及(C)所成。

構成要素(A)：對 100 重量%碳纖強化樹脂組成物計為 0.01~0.7 重量%，平均單纖直徑為 1~45 奈米之氣相成長碳纖及 / 或奈米管；

構成要素(B)：對 100 重量%碳纖強化樹脂組成物計為 6~40 重量%，平均單纖直徑為 1~20 微米之碳纖；

構成要素(C)：樹脂。

五、發明說明 (5)

本發明之構成要件(A)係指藉由在氣相中使結晶成長製造方法(氣相成長法)所得的一般不連續的碳纖或黑鉛纖維、及/或藉由氣相成長法、電弧放電法、雷射蒸發法等所得的單層奈米內管或多層奈米內管，此等可以為針狀、線圈狀、管狀形態等之任意形態。此外，此等亦可以2種以上混合者。該構成要素(A)之製法沒有特別的限制，例如US5,643,502等揭示的方法等。

而且，藉由氣相成長法以製造多層奈米內管的方法有濂原等人於Chemical Physics Letters, 303, 117-124(1999)中揭示使用粉末狀Y型沸石中載負有鈷與鈦之觸媒，可以低價製得微細且良質的奈米內管。

另外，為提高奈米內管之分散性、處理性時，亦可進行電漿處理。此處，電漿處理的方法沒有特別的限制，例如習知低溫電漿處理。此係電漿處理空間內在供應奈米內管與處理的氣體狀態下施加高電壓產生電漿、使奈米內管處理的方法。氣體沒有特別的限制，例如可單獨使用氧、氮、氫、銨、甲烷、乙烯、四氟化碳等之有機、無機氣體或混合使用。換言之，氧氣電漿處理就可提高奈米內管之處理性計較佳。

此等構成要素(A)之平均單纖直徑為1~45奈米之範圍內。較佳者為5~35奈米、更佳者為7~30奈米、最佳者為9~25奈米。若小於1奈米時不易製造成纖維。另外，若大於45奈米時無法特別企求的導電性。

五、發明說明(6)

而且，平均長短徑比為 1~10000、較佳者為 20~5000 時，由於可提高其導電性效果，故為所企求。

此等構成要素對 100 重量%碳纖強化樹脂組成物而言為 0.01~0.7 重量%。較佳者為 0.05~0.6 重量%、更佳者為 0.1~0.45 重量%、最佳者為 0.15~0.35 重量%。若小於 0.01 重量%時無法得到企求的導電性。另外，若大於 0.7 重量%時碳纖強化樹脂組成物之流動性極端降低，且在不含構成要素(A)下、較單獨配合者導電性不佳。而且，流動性降低，不僅本發明效果之成形時成形性不佳、且會促進下述構成要素(B)切斷・折損、力學特性顯著降低、或在成形品表面上會產生凸凹狀缺陷等、顯著損害外觀品質。此等現象係為電氣、電子機器構件之致命缺點。

本發明之構成要素(B)係指例如由 PAN 系、瀝青系製作的碳纖維或黑鉛纖維、使此等藉由電鍍法(電解、無電解)、CVD 法、PVD 法、離子分布塗覆法、蒸餾法等至少被覆一層鎳、銻、金、銀、銅等之金屬、所構成的金屬被覆碳纖、使此等 2 種以上混合構成者。為 2 種以上併用時，可併用碳纖維與玻璃纖維或芳族聚醯胺纖維等之碳纖外之纖維。該碳纖維就強度與彈性率等之力學特性與價格平衡化而言，以優異的 PAN 系碳纖較佳。

本發明所使用的碳纖維以藉由廣角 X 線繞射法測定的結晶大小(以下稱為 L_c)為 1~6 奈米較佳。若小於 1 奈米時碳纖之碳化或黑鉛化不充份、碳纖本身之導電性低。該點

五、發明說明 (7)

係因所得成形品之導電性不佳。另外，大於 6 奈米時雖然碳纖之碳化或黑鉛化充分、碳纖本身之導電性優異，惟容易變脆、纖維容易折損。該點係因成形品中纖維長度變短、無法期待優異的導電性，故不為企求。較佳者為 1.3 ~ 4.5 奈米、更佳者為 1.6 ~ 3.5 奈米。最佳者為 1.8 ~ 2.8 奈米。而且，藉由廣角 X 線繞射法測定 L_c 時，以日本學術振興會第 117 委員會、碳、36、p25(1963)所記載的方法進行。

此等構成要素(B)之平均單纖直徑為 1 ~ 20 微米。較佳者為 4 ~ 15 微米、更佳者為 5 ~ 11 微米、最佳者為 6 ~ 8 微米。若小於 1 微米時無法得到企求的力學特性。另外，若大於 20 微米時無法得到特別企求的導電性。

此等構成要素(B)對 100 重量%碳纖強化樹脂組成物而言，為 6 ~ 40 重量%。較佳者為 8 ~ 37 重量%、更佳者為 12 ~ 35 重量%、最佳者為 17 ~ 32 重量%。若小於 6 重量%時無法得到企求的導電性或力學特性。另外，若大於 40 重量%時由於成形時之流動性不佳、不僅會使成形性不佳、且成形品之外觀品質不佳。

本發明所使用的構成要素(C)可使用熱硬性樹脂及熱塑性樹脂中任一種，惟為熱塑性樹脂時所得成形品之衝擊強度優異、且可以成形效率高的壓製成形或射出成形，故為企求。

熱硬性樹脂例如可使用不飽和聚酯、乙烯酯、環氧、苯

五、發明說明 (8)

酚(甲酚型)、尿素·蜜胺、聚醯亞胺等、或此等之共聚物、改性物、及2種以上混合的樹脂等。為更為提高耐衝擊性時，亦可在上述熱硬性樹脂中添加彈性體或橡膠成分之樹脂。

熱硬性樹脂例如聚對酞酸伸乙酯(PET)、聚對酞酸伸丁酯(PBT)、聚對酞酸三伸甲酯(PTT)、聚萘酸伸乙酯(PEN)、液晶聚酯等聚酯、或聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚丁烯等之聚烯烴、或苯乙烯系樹脂、以及聚氧化伸甲基(POM)、聚醯胺(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚甲基丙烯酸伸甲酯(PMM、聚氯化乙烯基(PVC)、聚伸苯基硫醚(PPS)、聚伸苯基醚(PPE)、改性PPE、聚醯亞胺(PI)、聚醯胺醯亞胺(PAI)、聚醚醯亞胺(PEI)、聚砜(PSU)、聚醚砜、聚酮(PK)、聚醚酮(PEK)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮酮(PEKK)、聚芳酸酯(PAR)、聚醚砜(PEN)、苯酚系樹脂、苯氧基樹脂、聚四氟化伸乙基等之氟系樹脂、以及聚苯乙烯系、聚烯烴系、聚胺甲酸酯系、聚酯系、聚醯胺系、聚丁二烯系、聚異戊烯、氟系等之熱塑彈性體等、或此等之共聚物、改性物、及2種以上混合的樹脂等。而且，為更為提高耐衝擊性時，亦可在上述熱塑性樹脂中添加其他彈性體或橡膠成分之樹脂。

其中，就成形性、經濟性、力學特性及耐熱性計以至少一種選自於聚醯胺樹脂、苯乙烯系樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚伸苯醚樹脂、聚酯樹脂、聚伸苯基硫醚樹脂、聚烯

五、發明說明 (9)

烴樹脂、液晶性樹脂、苯酚系樹脂及彈性體之熱塑性樹脂較佳。更佳者為至少一種選自於聚醯胺樹脂、聚碳酸酯樹脂、苯乙烯系樹脂、聚酯樹脂之熱塑性樹脂，即併用苯酚系樹脂時、可達成提高成形性之效果。

此處，聚醯胺樹脂係為以胺基酸、內酯或二胺與二羧酸為主要成份之聚合物。其具體例如可使用 6-胺基己酸、11-胺基十一烷酸、12-胺基十二烷酸、對-胺基甲基苯甲酸等之胺基酸、 ϵ -己內酯、 ω -月桂內酯等之內酯、四伸甲基二胺、六伸甲基二胺、2-甲基五伸甲基二胺、九伸甲基二胺、十一伸甲基二胺、十二伸甲基二胺、2,2,4-三甲基六伸甲基二胺、2,4,4-三甲基六伸甲基二胺、5-甲基九伸甲基二胺、甲基二甲苯基二胺、對二甲苯基二胺、1,3-雙(胺基甲基)環己烷、1,4-雙(胺基甲基)環己烷、1-胺基-3-胺基甲基-3,5,5-三甲基環己烷、雙(4-胺基環己基)甲烷、雙(3-甲基-4-胺基環己基)甲烷、2,2-雙(4-胺基環己基)丙烷、雙(胺基丙基)吡咩、胺基乙基吡咩等脂肪族、脂環族、芳香族之二胺、及己二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、對酞酸、異酞酸、2-氯化對酞酸、2-甲基對酞酸、5-甲基異酞酸、5-鈉磺醯基異酞酸、2,6-萘二羧酸、六氫對酞酸、六氫異酞酸等脂肪族、脂環族、芳香族二羧酸，以及由此等原料衍生的均聚物或共聚物。

其中，有用的聚醯胺樹脂之具體例如聚己醯胺(耐龍 6)、聚六伸甲基環戊醯胺(耐龍 66)、聚四伸甲基環戊醯胺

五、發明說明 (10)

(耐龍 46)、聚六伸甲基癸醯胺(耐龍 610)、聚六伸甲基十二烷醯胺(耐龍 612)、聚十一烷醯胺、聚十二烷醯胺、六伸甲基環戊醯胺/己醯胺共聚物(耐龍 66/6)、己醯胺/六伸甲基對酞酸醯胺共聚物(耐龍 6/6T)、六伸甲基己醯胺/六伸甲基對酞酸醯胺共聚物(耐龍 66/6T)、六伸甲基環戊醯胺/六伸甲基異酞酸醯胺共聚物(耐龍 66/6I)、六伸甲基環戊醯胺/六伸甲基異酞酸醯胺/己醯胺共聚物(耐龍 66/6I/6)、六伸甲基環戊醯胺/六伸甲基對酞酸醯胺/己醯胺共聚物(耐龍 66/6T/6)、六伸甲基對酞酸醯胺/六伸甲基異酞酸醯胺共聚物(耐龍 6T/6I)、六伸甲基對酞酸醯胺/十二烷醯胺共聚物(耐龍 6T/12)、六伸甲基環戊醯胺/六伸甲基對酞酸醯胺/六伸甲基異酞酸醯胺/六伸甲基異酞酸醯胺共聚物(耐龍 66/6T/6I)、六伸甲基對酞酸醯胺/2-甲基五伸甲基對酞酸醯胺共聚物、聚甲基二甲苯基二胺環戊醯胺(耐龍 MXD6)、聚九伸甲基對酞酸醯胺(耐龍 9T)及此等之混合物。

換言之，使用具有 150°C 以上熔點之聚醯胺樹脂時，可得優異的彈性率或衝擊強度、耐熱性或耐藥品性，惟使用於電氣・電子機器之構件時，就使薄度、投影面積大的複雜形狀成形品射出成形等之低價成形方法有效率地製造而言以使用共聚物聚醯胺樹脂有利，其中以下述聚醯胺樹脂更佳。

即使用至少由 (pa1) 六伸甲基二胺環戊醯胺單位、(pa2)

五、發明說明 (11)

六伸甲基異酞酸醯胺單位、與(pa3)己醯胺單位所成的耐龍66/6I/6共聚物為宜。而且，各構造單位之較佳比例為成分(pa1)60~90重量%、較佳者為70~85重量%範圍內、成分(pa2)1~30重量%、較佳者為10~20重量%範圍內、成分(pa3)1~10重量%、較佳者為3~8重量%範圍內。而且，(pa2)/(pa3)之較佳重量比為1~30、較佳者為1.5~20範圍內。使用更佳的聚醯胺樹脂時，不僅導電性優異、且可得成形時樹脂會合部分之焊接部分(焊接線)之平滑性、或吸濕時之優異力學特性(特別是彈性率)。

此處，焊接部分之平滑性，於電氣·電子機器之構件等成形品時對生產性或經濟性而言有利，吸濕時之優異力學特性對其成形品使用於高溫·高濕之惡劣環境下等之實用強度極為有利。

此等聚醯胺樹脂之分子量沒有特別的限制，惟就成形性而言較佳點為在1%濃硫酸溶液中、25℃下策定的相對黏度為1.5~2.5，更佳點為2.0~2.3範圍內。

上述共聚合聚醯胺樹脂使用做為構成要素(C)之成分較佳，視目的所需可併用其他聚醯胺樹脂。

此外，視改良耐衝擊性等特性之必要性而言，例如可添加1種或2種以上選自於馬來酸酐改性烯烴系聚合物、ABS、ASA等之苯乙烯系共聚物、聚酯聚醚彈性體、聚酯聚醚彈性體等之彈性體的混合物，可另使用賦予企求特性者。

五、發明說明 (12)

本發明所使用的苯乙烯系樹脂含有由苯乙烯及 / 或其衍生物 (總稱為芳香族乙烯系單體) 所生成的單位。

該苯乙烯系樹脂例如苯乙烯系 (共) 聚合物、橡膠強化苯乙烯 (共) 聚合物，苯乙烯系 (共) 聚合物例如使 1 種或 2 種以上芳香族乙烯系單體聚合的聚合物、使 1 種或 2 種以上芳香族乙烯系單體及 1 種或 2 種以上可與其共聚合的共聚物。此外，橡膠強化苯乙烯 (共) 聚合物例如含有苯乙烯單體之 (共) 聚合物為接枝於橡膠質聚合物中之構造者、與含有苯乙烯單體之 (共) 聚合物為沒有橡膠質聚合物接枝的構造者。

本發明之較佳的苯乙烯系樹脂例如 PS (聚苯乙烯) 等之苯乙烯系聚合物、HIPS (高衝擊聚苯乙烯) 等之橡膠強化苯乙烯系聚合物、AS (丙烯腈 / 苯乙烯共聚物) 等苯乙烯系共聚物、AES (丙烯腈 / 乙烯 · 丙烯 · 非共軛二烯 / 苯乙烯共聚物)、ABS (丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物)、MBS (甲基丙烯酸甲酯 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚物)、ASA (丙烯腈 / 苯乙烯 / 丙烯酸橡膠共聚物) 等之橡膠強化 (共) 聚合物等，其中以 PS (聚苯乙烯) 等之苯乙烯系聚合物、AS (丙烯腈 / 苯乙烯共聚物) 等苯乙烯系共聚物、ABS (丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯系共聚物)、ASA (丙烯腈 / 苯乙烯 / 丙烯酸橡膠共聚物) 更佳。

本發明所使用的聚碳酸酯樹脂可使用芳香族聚碳酸酯、脂肪族聚碳酸酯、脂環式聚碳酸酯、芳香族 - 脂肪族聚碳酸酯做為聚碳酸酯樹脂，其中以使用芳香族聚碳酸酯較佳。

五、發明說明 (13)

上述芳香族聚碳酸酯樹脂係為使芳香族羥基化合物或藉由使該物與少量的聚羥基化合物與碳酸酯前驅物反應所得的聚合物或共聚物。有關芳香族聚碳酸酯樹脂之製法沒有特別的限制，通常可以習知磷法或酯交換法等製造。

上述芳香族羥基化合物例如 2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(通稱為雙酚 A)、2,2-雙(4-羥基苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基)乙烷、1,1-雙(4-羥基苯基)環己烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥基-3,5-二溴化苯基)丙烷、2,2-雙(羥基-3-甲基苯基)丙烷)砒、氫醌、間苯二酚、4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羥基苯基)庚烯、2,4,6-二甲基-2,4,6-三(4-羥基苯基)庚烷、2,6-二甲基-2,4,6-三(4-羥基苯基)庚烯、1,3,5-三(4-羥基苯基)苯、1,1,1-三(4-羥基苯基)乙烷、3,3-雙(4-羥基芳基)氧化吡啶、5-氯-3,3-雙(4-羥基芳基)氧化吡啶、5,7-二氯-3,3-(4-羥基芳基)氧化吡啶、5-溴-3,3-雙(4-羥基芳基)氧化吡啶等，此等可 1 種或 2 種以上併用。其中，以使用雙(4-羥基苯基)鏈烷較佳，更佳者為雙酚 A。

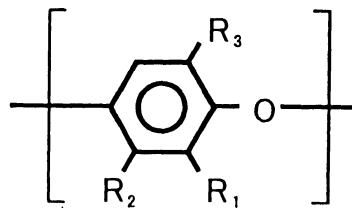
另外，以賦予難燃性為目的時，亦可使用在上述芳香族二羥基化合物中至少鍵結 1 個磺酸四烷基磺醯基之化合物及/或具有矽氧烷構造之兩末端含苯酚性羥基之聚合物或寡聚物。

上述碳酸酯前驅體係使用羰基鹵化物、碳酸酯或鹵酸酯等，具體例如磷、二苯基碳酸酯等。

五、發明說明 (14)

聚碳酸酯樹脂之分子量就成形性與所得的成形品之力學特性而言，黏度平均分子量以 14,000~30,000 較佳、更佳者為 15,000~28,000、最佳者為 16,000~26,000。此處，黏度平均分子量係使用在 100ml 氯化乙烷中充分溶解有 0.7g 碳酸酯樹脂之溶液，藉由在 25°C 測定的溶液黏度換算者。

本發明所使用的改性聚伸苯基樹脂以使用在主鏈中含有下述構造式 (R1 為碳數 1~3 之低碳烷基，R2、R3 為氫原子或碳數 1~3 之低碳烷基) 所示構造單位之聚合物、均聚物、共聚物或接枝聚合物中任一種。



具體而言例如聚(2,6-二甲基-1,4-伸苯基)醚、聚(2,6-二乙基-1,4-伸苯基)醚、聚(2,6-二丙基-1,4-伸苯基)醚、聚(2-甲基-6-乙基-1,4-伸苯基)醚等，其中以(2,6-二甲基-1,4-伸苯基)醚、2,6-二甲基苯酚、2,3,6-三甲基苯酚共聚物及此等中使苯乙烯接枝的接枝聚合物較佳。

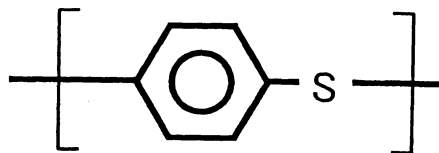
有關聚伸苯醚樹脂之改性方法，沒有特別的限制，可以使聚伸苯醚樹脂與不飽和脂肪族羧酸、或其酸酐熔融混鏈的一般習知方法進行。

本發明所使用的聚酯樹脂例如實質上二羧酸與醇類之聚

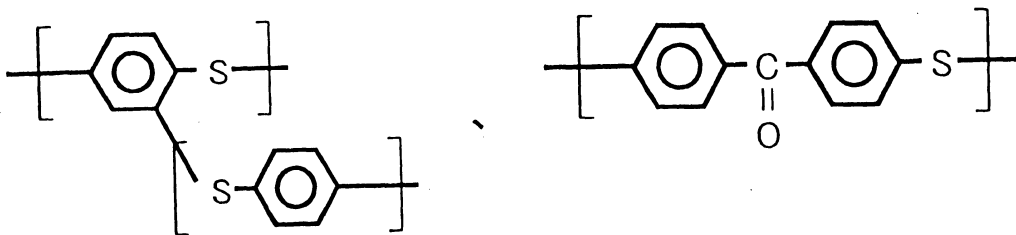
五、發明說明 (15)

縮合物、環狀內酯之開環聚合物、羥基羧酸之聚縮合物、二氯酸與醇類之聚縮合物等，具體而言例如聚對酞酸伸乙酯樹脂、聚對酞酸伸丙酯樹脂、聚對酞酸三伸乙酯樹脂、聚對酞酸伸丁酯樹脂、聚萘酸伸乙酯樹脂、聚萘酸伸丁酯樹脂、聚對酞酸環己烷二伸甲酯樹脂及聚伸乙基-1,2-雙(苯氧基)乙烷-4,4'-二羧酸酯樹脂等，以及聚伸乙基-1,2-雙(苯氧基)乙烷-4,4'-二羧酸酯樹脂等、以及聚伸乙基異酞酸酯/對酞酸酯樹脂、聚對酞酸伸丁酯/異酞酸酯樹脂、聚伸丁基對酞酸酯/癸烷二羧酸酯樹脂及聚環己烷二伸甲基對酞酸酯/異酞酸酯樹脂等之共聚物或混合物。

本發明所使用的聚伸苯基硫醚樹脂係為 70 莫耳%以上下述構造示所示之構造單位、較佳者含有 90 莫耳%以上之聚合物。



而且，可以 30 莫耳%以下構造單位以下述構造式所示構造單位構成。



五、發明說明 (17)

換言之，藉由苯酚或苯酚之取代基衍生物(前驅體 a)、與具有 2 個雙鍵之烴(前驅體 b)之縮合反應所得的苯酚系聚合物，此處前驅體 a 以使用在苯酚之苯核上具有 1~3 個選自於烷基、鹵素原子、羥基之取代基者較佳。具體而言例如甲酚、二甲酚、乙基苯酚、丁基苯酚、第 3-丁基苯酚、壬基苯酚、3,4,5-三甲基苯酚、氯化苯酚、溴化苯酚、氯化甲酚、氫醌、間苯二酚、5-甲基間苯二酚等，此等可單獨使用或 2 種以上併用。特別是使用苯酚、甲酚較佳。

上述前驅體 b 例如丁二烯、異戊烯、戊二烯、己二烯等之脂肪族烴、環己二烯、乙烯環己烯、環庚二烯、環辛二烯、2,5-壬二烯、四氫茚、二環戊二烯、單環式單萜烯(二萜烯、檸檬烯、萜品二烯、3-萜二烯、蓋二烯)、二環式單萜烯(杜松萜烯、芹子烯、丁子香烯)等之脂環式烴，此等可單獨使用或 2 種以上併用。特別是以使用單環式單萜烯、二環戊二烯較佳。

苯酚系聚合物之較佳添加量對 100 重量%碳纖強化樹脂組成物中為 0.1~10 重量%、較佳者為 1~8 重量%。

本發明之碳纖樹脂組成物為更有效地提高導電性且低價製得時，另可含有碳粉末做為構成要素(D)。此處，較佳的添加量就與力學特性平衡而言，在 100 重量%樹脂組成物中為 0.1~10 重量%、較佳者為 1~8 重量%。此處，碳粉末例如碳黑、無定形碳粉末、天然黑鉛粉末、人造黑鉛粉末、

五、發明說明 (18)

膨脹黑鉛粉末、瀝青微珠等，其中以低價且效果高的碳黑較佳。該碳黑例如可使用爐黑、乙炔黑、熱黑、煙囪黑等，此等亦可以 2 種以上混合的碳黑。就綜合供應・價格、賦予導電性效果等而言，以爐黑較佳。

換言之，為達成優異導電性與成形性平衡時，較佳的碳黑如特開平 11-329078 號公報提案具有特定的拉曼長短徑者。換言之，拉曼變動 1360cm^{-1} 附近出現的拉曼鍵之極大值 I_1 、與在拉曼變動 1500cm^{-1} 附近出現的極小值為 I_2 之拉曼繞射強度比 I_2/I_1 以 $0.4\sim 0.8$ 較佳、更佳者為 $0.50\sim 0.77$ 、最佳者為 $0.65\sim 0.75$ 。

此處，上述 I_2/I_1 係為有關基線修正後之拉曼鍵的散射強度。該基線修正於 $600\sim 2200\text{cm}^{-1}$ 之拉曼變動範圍中，拉曼光譜之基線接近直線，以自該接近直線之距離做為拉曼繞射強度、修正測定時基線傾斜之操作。

而且，拉曼變動 1580cm^{-1} 附近出現的拉曼鍵之極大值為 I_3 時，更佳的碳黑為拉曼鍵之強度比為 $I_1 : I_2 : I_3 = 1.3\sim 2.1 : 1 : 1.5\sim 2.5$ 、更佳者為 $1.3\sim 2.0 : 1 : 1.5\sim 2.2$ 、最佳者為 $1.40\sim 1.55 : 1 : 1.60\sim 1.75$ 。

拉曼光譜之測定法係藉由雷射拉曼分光法測定。拉曼光譜之測定可以測定配合樹脂前之碳黑、亦可以樹脂組成物、或自其成形品中分離碳黑後測定。以前者測定時粗量拉曼(雷射點徑約為 100 微米)，以後者測定時顯微拉曼(雷射點徑為 5 微米)進行測定。

五、發明說明 (19)

本發明之碳纖強化樹脂組成物以賦予高難燃性為目的時，另以添加難燃劑做為構成要素(E)較佳。此處，較佳的添加量就與力學特性之平衡性而言 100%重量樹脂組成物中為 0.1~30 重量%，更佳者為 1~10 重量%。

本發明所使用的難燃劑沒有特別的限制，可使用鹵素系、磷系、無機系等習知難燃劑。具體而言四溴化雙酚 A(TBBA)及其衍生物、四溴化二苯醚、溴化雙酚 S、四溴化酞酸酐、聚二溴化伸苯基氧化物、六溴化環十二烷、伸乙基雙四溴化酞酸醯胺、伸乙基雙二溴化原菠烷基二羧基醯亞胺、五溴化二苯基氧化物、十四溴化二苯氧基苯、六溴化苯、溴化環氧系難燃劑、溴化聚碳酸酯系難燃劑、溴化聚伸苯基氧化物系難燃劑、溴化苯乙烯系難燃劑等之鹵素系難燃劑、赤磷、烷基磷酸酯、烯丙基磷酸酯、烷基烯丙基磷酸酯、芳香族縮合磷酸酯、氯化磷腈衍生物、磷醯胺系難燃劑、乙烯基磷酸酯、烯丙基磷酸酯、聚磷酸銨、聚磷酸醯胺、蜜胺磷酸酯等之磷系難燃劑、氫氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鋇、氫氧化鋅、氫氧化鈣、氫氧化鈾、三氧化銻、四氧化銻、五氧化銻、氧化錫、氫氧化錫、氧化鈾、氧化鋇、氧化鈦、氧化錳、氧化鈷、氧化鐵、氧化亞鐵、氧化銅、氧化亞銅、氧化鋅、氧化鎳、鉬酸銨、硼酸鋅、硼酸鋇、鋁酸鈣、黏土等之無機系難燃劑、以及氰酸、異氰酸、蜜胺、蜜胺氰酸酯、氮化脈等之含氮系、矽系聚合物(聚有機矽氧烷等)、聚四氟化乙烷(PTFE)等之難

五、發明說明 (20)

燃助劑，就環境負荷與難燃性(磷原子之含量)而言，以磷系難燃劑、即赤磷較佳。

惟赤磷系難燃劑所使用的赤磷不安定，且具有徐徐地溶解於水中、與水徐徐地反應之性質，以施加防止該性質之處理者較佳。該赤磷之處理方法如 US5,292,494 記載，沒有進行赤磷粉碎、在赤磷表面上不會形成與水或氧之反應性高的破碎面下使赤磷微粒子化的方法，在赤磷中微量添加氫氧化鋁或氫氧化鎂、可觸媒性抑制赤磷氧化的方法，使赤磷以石蠟或蠟被覆、以抑制與水分接觸的方法，藉由使 ϵ -己內酯或三噁烷混合予以安定化的方法，藉由使赤磷以苯酚系、蜜胺系、環氧系、不飽和聚酯系等之熱硬性樹脂被覆予以安定化的方法，使赤磷以銅、鎳、銀、鐵、鋁及鈦等之金屬鹽水溶液處理、在赤磷表面上使金屬磷化合物析出、安定化的方法，使赤磷以氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鈦、氫氧化鋅等被覆的方法，在赤磷表面上藉由鐵、鈷、鎳、錳、錫等無電解電鍍被覆、予以安定化的方法，以及組合此等之方法，其中以使赤磷沒有進行粉碎、在表面上沒有形成破碎面之赤磷微粒子化的方法，使赤磷以苯酚系、蜜胺系、環氧系、不飽和聚酯系等熱硬性樹脂被覆予以安定化的方法或組合此等兩者之方法較佳。尤以使赤磷沒有進行粉碎、在赤磷表面上沒有形成與水或氧之反應性高的破碎面下使赤磷微粒子化、且在赤磷中微量添加氫氧化鋁或氫氧化鎂、以觸媒性抑制赤磷氧化、且以苯

五、發明說明 (21)

酚系熱硬性樹脂或環氧系熱硬性樹脂被覆赤磷的方法最佳。

另外，在配合於樹脂組成物前赤磷的平均粒徑，就難燃性、機械特性及回收使用時藉由粉碎以抑制赤磷之化學・物理性惡化而言，以 0.01~35 微米較佳、更佳者為 0.1~30 微米。

而且，赤磷之平均粒徑可藉由一般的雷射折射式粒度分布測定裝置測定。粒度分布測定裝置可使用濕式法與乾式法之任一方法。為濕式法時可使用水做為赤磷之分散溶劑。此時可藉由醇或中性洗劑進行赤磷表面處理。此外，分散劑亦可使用六甲基磷酸鈉或焦磷酸鈉等之磷酸鹽。

另外，赤磷中所含的粒徑為 75 微米以上之赤磷，就難燃性、機械特性及回收性而言以 10 重量%以下較佳、更佳者為 8 重量%以下、最佳者為 5 重量%以下。下限沒有特別的限制，以愈接近 0 重量%愈佳。

此處，赤磷中所含的粒徑為 75 微米以上之赤磷含量，可藉由 75 微米篩網分級測定。換言之，藉由使 100g 赤磷以 75 微米篩網分級時之殘渣量 A(g)、粒徑 75 微米以上之赤磷含量藉由 $A/100 \times 100(\%)$ 求得。

此外，赤磷之熱水中萃取處理時之導電率(在 5g 赤磷中加入 100ml 純水、例如在壓熱鍋中、121°C 下萃取處理 100 小時、使過濾赤磷後之濾液稀釋成 250ml 之萃取水的導電率使用導電率計(橫河電機公司製、帕噴訥魯(譯音)SC 測

五、發明說明 (22)

定器)所測定的值),就所得成形品之耐濕性、力學特性、導電性、及回收性而言,以 $0.1\sim 1000\mu S/cm$ 較佳、更佳者為 $0.1\sim 800\mu S/cm$ 、最佳者為 $0.1\sim 500\mu S/cm$ 。

本發明之碳纖強化樹脂組成物視其目的而定可單獨添加或2種以上組合混合填充材(雲母、滑石、高嶺土、絹雲母、皂土、硬矽鈣石、海泡石、蒙脫石、矽灰石、二氧化矽、碳酸鈣、玻璃珠、玻璃碎片、玻璃微珠、黏土、二硫化鉬、氧化鈦、氧化鋅、氧化錒、聚磷酸鈣、石墨、硫酸鋇、硫酸鎂、硼酸鋅、硼酸亞鈣、硼酸鋁晶鬚、鈦酸鉀晶鬚、高分子等)、導電性賦予材(金屬系、金屬氧化物系等)、難燃劑、難燃助劑、顏料、染料、平滑劑、脫模劑、相溶化劑、分散劑、結晶核劑(雲母、滑石、高嶺土等)、可塑劑(磷酸酯等)、熱安定劑、抗氧化劑、著色防止劑、紫外線吸收劑、流動性改質劑、發泡劑、抗菌劑、制振劑、防臭劑、摺動改質劑、帶電防止劑(聚醚酯醯胺等)等任意添加劑。

而且,該填充材等可藉由膨脹劑予以膨脹,亦可以藉由有機化劑予以有機化。膨脹劑、有機化劑可使藉由離子交換等使填充材等膨脹化或有機化所得者即可,沒有特別的限制,具體例如 ϵ -己內酯、12-胺基十二烷酸、12-胺基月桂酸、烷基銨鹽(二甲基二烷基銨等)等。特別是聚醯胺樹脂、聚丙烯樹脂、聚縮醛樹脂、苯乙烯系樹脂、丙烯酸系樹脂等中配合經膨脹化或有機化的填充材(較佳者為鉬酸

五、發明說明 (23)

酯、雲母、皂石、鋰蒙脫石、海泡石、黏土)時，可以填充材之毫微級數分散，由於可以較少的配合量製得企求的特性，故較佳。

本發明之碳纖強化樹脂組成物或成形材料，例如藉由射出成形(射出壓縮成形、氣體助射出成型、插入成行等)、吹出成形、回轉成形、押出成形、壓製成形、轉換成形(RTM成形、RIM成形、SCRIMP成形)、單絲一次浸漬成形、壓熱鍋成形、手動層次成形等之成形方法成形、提供成形品，最佳的成形法為生產性高的射出成形。

該成形時所使用的成形材料之形態可使用丸粒狀、模沖漿料片板、預浸漬玻璃絲布、SMC、BMC等，最佳的成形材料系為射出成形所使用的丸粒。

上述丸粒一般係指藉由使企求量的樹脂與單絲或纖維之短纖維絲或連續纖維熔融混練、押出、造粒所得者。此處，熔融混練的方法沒有特別的限制，可在單軸押出機、二軸押出機或混練機等之構成要素(C)樹脂之熔融狀態下進行機械性切變之裝置即可。

而且，為得到電氣・電子機器之構件等所要求的優異導電性或力學特性時，上述丸粒以下述所示柱狀成形材料較佳。該柱狀成形材料(長纖維丸粒)，強化纖維之長短徑比容易較一般習知丸粒為長，就成形品之導電性、力學特性而言極為有利。

換言之，構成要素(B)朝軸心方向、即成形材料之長度

五、發明說明 (24)

方向約平行配列、且(B)之長度實質上與成形材料之長度相同。此處，實質上相同係指包含彎曲、折彎、扭轉時、(B)之長度較成形材料稍長之意。該成形材料為保持軸心方向大約相等的截面構造、連續即可，(B)之長度可判斷與成形材料之長度實質上相同。

另外，上述柱狀成形材料就其處理性而言，以構成要素(B)為主成分之構造B、與以構成要素(C)為主成分之構造A至少以1點接觸的複合構造較佳，以成形材料於處理時不會分離、保持上述構造較佳。該複合構造中構造A與構造B之境界或構造B中可以有空隙，惟就上述理由而言，構造A與構造B以面相接之複合構造較佳。其中，就為防止構成要素(B)之強化纖維束離散、分離而言，以構造B為芯構造、構造A為鞘構造、使構造B之周圍以構造A被覆之芯鞘構造較佳。此處，該鞘構造之構造A的被覆層之最低厚度為0.1毫米以上時，可充分達成上述目的。

而且，構成要素(A)亦可以包含上述構造A及/或B。惟就下述之上述柱狀成形材料的較佳實施形態而言，以上述構造A所含有者較佳。

上述柱狀成形材料之長度就成形性與力學特性之平衡性而言，較佳者為1~50毫米、更佳者為2~20毫米、最佳者為3~12毫米。而且，上述柱狀成形材料之粗細沒有特別的限制，就處理性而言以1~10毫米較佳。

另外，以提高上述柱狀成形材料之成形性為目的時，以

五、發明說明 (25)

在構成要素(C)中含有上述苯酚系聚合物更佳。換言之，部份或全部苯酚系聚合物含浸於構成要素(B)時，於成形時可提高(B)之分散性、且就成形性與表面外觀品質而言較佳。此處之表面外觀品質，係為防止因強化纖維之分散不充分所引起的表面上之各種缺陷，缺陷例如在成形品表面上浮出纖維束的現象、或成形品表面部分有膨脹的現象等。

其次，說明有關上述柱狀成形材料之製法的較佳實施形態。

換言之，柱狀成形材料至少藉由下述第1、2工程製造。

第1工程係使至少包含構成要素(A)及/或(C)之成分A熔融後，於其中至少通過連續構成要素(B)、製得連續單絲之單絲工程。此處，使成分A熔融的方法沒有特別的制限，可以單軸押出機、二軸押出機等之熔融狀態下進行機械性切變與熔融樹脂搬送的裝置即可。而且，以除去熔融混練時所產生的水分、或低分子量之揮發成分為目的時，以設置通風口較佳。此外，可設置數個於熔融混練途中添加成份之箱口。

另外，除上述外之構成要素或添加劑之配合方法，例如與成份A同時或另外熔融、於其中至少通過連續(B)之方法、或在下述連續(B)中含浸(C)之苯酚系聚合物時同時或另外含浸的方法等。

第2工程係為使連續的單絲冷卻後，切斷製得柱狀成形

五、發明說明 (26)

材料之切斷工程，以該工程切斷成如上述範圍之長度。

換言之，較佳的柱狀成形材料之製法係為於第 1 工程前另具有下述預備工程者。該預備工程係指在構成要素 (C) 之苯酚系樹脂熔融後，含浸於 (B) 中之含浸工程，以該工程製得 (B) 與 (C) 之苯酚系樹脂的複合物。該複合物經過該預備工程後，以上述第 1 工程藉由通過熔融的成分 A 中，形成連續單絲、且以第 2 工程冷卻、切斷。

藉由經過該預備工程，由於藉由形成 (B) 與成分 (C) 之複合物，可縮短第 1 工程中單絲化的時間，成形材料之生產性優異，故本發明之成形材料的製法為所企求。

上述本發明之丸粒或長纖維丸粒可以單獨或 2 種以上併用做為成形材料，且可使用與其他的熱塑性樹脂、添加劑及主要丸粒等之成形材料混合的成形材料。另外，可與成形品之粉碎片或各種回收樹脂混合。

本發明之成形品，為賦予優異的導電性時，以使用體積特性電阻值為 $50 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下之成形品較佳。成形品之體積特性電阻值大於 $50 \Omega \cdot \text{cm}$ 時，無法適用於電磁波密封材等之用途。藉由本發明之成形材料所得成形品的體積特性電阻值以 $30 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下較佳、更佳者為 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、特佳者為 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、最佳者為 $0.4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

本發明之成形品以具有優異導電性、配合難燃劑時可達成高難燃性者較佳。難燃性之較佳的範圍以 UL-94 規格為基準、為 1.6 毫米 (1/16 吋) 厚度以下時難燃性為 V-0 以

五、發明說明 (27)

上、較佳的範圍係在相同規格下、為 0.8 毫米 (1/32 吋) 厚度以下之難燃性為 V-0 以上。

此處，V-0 之難燃性係指於 UL-94 規格 (參照 Underwriters Laboratories Inc. 之美國燃燒試驗法) 中、滿足藉由燃燒時間、有無延燒情形、燃燒時有無樹脂滴下 (drop) 情形或滴物之燃燒性規定的 V-0 條件之難燃性。而且，較 V-0 良好的難燃性係指具有較上述 V-0 規格之規定值更少的燃燒時間之難燃性、或試驗片之厚度較薄時可滿足 V-0 之規定條件的難燃性。

本發明之成形品由於使用於薄型電氣・電子機器之構件，為保護內部電子電路或內部構件時，以具有力學特性與高彈性率較佳。成形之較佳彈性率範圍以 ASTM D790 為基準的彎曲彈性率，係水分率 0.05% 以下之 6.4 毫米厚度試驗片為 8GPa 以上、更佳者為 10GPa 以上、最佳者為 12GPa 以上。

另外，本發明之成形品使用於具有攜帶性之電氣・電子機器的構件時，另考慮使用於嚴苛環境中。特別是含有聚醯胺樹脂做為構成要素時，該成形品會有潛在性因吸濕而使彈性率降低的問題。因此，就實用的力學特性而言，較佳彈性率範圍以 ASTM D790 為基準的彎曲彈性率為 6.4 毫米厚度之試驗片使用在調整為 65°C、95%RH 之恆溫恆濕槽中吸濕處理 100 小時之試驗片時、為 6GPa 以上、更佳者為 8GPa 以上、最佳者為 10GPa 以上。此時之水分率係視樹脂

五、發明說明 (28)

組成物中之聚醯胺樹脂量而定，通常為 0.5~4 重量%。進行吸濕時，在恆溫恆濕槽內留意不使試驗片間接觸、且吸濕處理後在試驗片之吸濕狀態沒有變化、室溫下保管 10 小時，提供彎曲彈性率測定用。

本發明成形品之用途例如要求具有優異導電性、力學特性(特別是彈性率)之電子・電氣機器用、OA 機器用、精密機器用、汽車用構件、例如外殼、護罩、底盤等較佳，特別是要求具有優異的導電性(電磁波密封性)與高剛性(輕量化)之攜帶用電子・電氣機器之外殼等。更具體例如大型顯示器、筆記簿型電腦、攜帶用電話機、PHS、PDA(電子筆記簿等之攜帶資訊終端機)、錄影機、數據型照相機、攜帶用收音錄音機、直流交流變換器等之外殼等。

而且，為具有優異的導電性時，以添加少量的碳纖可賦予防止帶電/放電性，可適用於必須具備此等特性之構件，例如具有 IC 底盤、矽晶圓運送用箱子、鋼彈珠等電子電路之遊戲機器之構件(框架等)。

上述用途所使用的成形品為達成優異導電性、力學特性時，其成形品中所含有的構成要素(B)之纖維長度愈長愈有利，較佳的範圍係數平均纖維長度為 200 微米以上、更佳者為 250 微米以上、最佳者為 300 微米以上。此處，數平均纖維長度之測定方法係僅使自成形品任意至少抽出 400 以上分散的構成要素(B)，且使長度為 1 微米單位為止、以光學顯微鏡或掃描型電子顯微鏡測定、計算其平均長度。

五、發明說明 (29)

構成要素(B)之抽出方法係切出部分成形品。且在不使(B)溶解下、使構成要素(C)在一定時間內溶解於溶劑中、使(C)充分溶解後，藉由過濾等習知操作、與(B)分離的方法。而且，有關切出成形品的位置係避免焊接周邊、啓動脈衝周邊、口部、合葉部及成形品端部者。

此外，其成形品以具有優異電磁波密封性為宜，以KEC法測定的頻率1GHz之電波密封性為30db以上較佳、更佳者為33dB以上、最佳者為35dB以上。

此處，KEC法係以(財)關西電子工業振興中心之測定方法、在上下或左右對稱的分解密封箱中夾住試驗片、以光譜分析器測定電磁波之衰減度者。試驗時自電磁波密封成形品中部分切出適當面積之板、或自熱塑性樹脂組成物使適當大小之角板或模型成形品與電磁波密封成形品相同的成形條件下成形者以供測定。

【實施例】

於下述中藉由實施例等更詳細說明本發明。於實施例及比較例中所示配合比例中，沒有特別注明的「%」全部指重量%。

有關由使用本發明構成要素之碳纖強化樹脂組成物或成形材料所成的成形品之評估項目及其方法如下所述。

[碳纖強化樹脂組成物之特性評估方法]

(1) 體積特性電阻值

使寬12.7毫米×長65毫米×厚2毫米之試驗片在寬度

五、發明說明 (30)

方向邊設置啓動脈衝予以射出成形。然後，在成形的試驗片之寬度×厚度面上塗覆導電性漿料(藤倉化成(股)製德賴頓(譯音)，且使導電性漿料充分乾燥後，在絕乾狀態(水分率 0.05%以下)下測定。測定時使寬度×厚度面壓熔於電極上，以數據多數測定器(亞頓邦(譯音)測試器公司製 R6581)測定電極間之電阻值。由上述電阻值減去測定器、工具等之接觸電阻值、乘以導電性漿料塗覆面之面積、再使該值除以試驗片長度值做爲特性電阻值(單位爲 $\Omega \cdot \text{cm}$)。而且，本測定係測定 10 個試樣、使用此等之平均值。

(2) 彎曲彈性率

以 ASTM D790 規格(細纖維間距離 L/厚度 D=16)爲基準評估彎曲試驗(單位爲 GPa)。使用的試驗片之板厚爲 6.4 毫米(1/4 吋)，在水分率 0.05%以下試驗、測定彎曲彈性率(d)。而且，本測定係測定 5 個試樣、使用此等之平均值。

另外，使試驗片另外置於調整於 65°C、95%RH 之恆溫恆濕槽中，靜置 100 小時且進行吸濕處理。在試驗片之吸濕試驗沒有變化下保管，且以與上述相同的方法測定彎曲彈性率(w)。

(3) 艾佐德衝擊強度

以 ASTM D256 規格爲基準評估附有塑模凹口之艾佐德強度(單位爲 J/m)。所使用試驗片之板厚爲 3.2 毫米(1/8

五、發明說明 (31)

吋)，在水分率為 0.05%以下試驗。而且，本測定係測定 10 個試樣、使用此等之平均值。

(4) 難燃性

以 UL-94 規格為基準評估難燃性試驗。所使用試驗片之板厚為 0.8 毫米 (1/32 吋)，射出成形於經過試驗片長度方向全長之薄膜啓動脈衝上，製得試驗片。

[電磁波密封成形品之特性評估方法]

首先，使本發明第 7 圖所示電氣・電子機器用模型外殼 3 成形進行評估。該電氣・電子機器用模型外殼具有長度 L190 毫米×寬度 W155 毫米之天面 4，且 H 高度為 12 毫米，外殼天面面積之 70%以上的厚度約為 1.0 毫米。此外，於射出成形中為成形 8 個啓動脈衝個數，製得如第 7 圖所示之焊接線，其中天面中央之焊接線為最大高度。

(5) 成形性

評估使上述電氣・電子機器用模型外殼射出成形時之射出壓力(單位為 MPa)。射出壓力愈低時成形性愈優異。

(6) 數平均纖維長度

自上述電氣・電子機器用模型外殼之天面部分切出約 1g，溶解於 100cc 甲酸中、放置 12 小時。確認構成要素(C)PA 完全溶解後，使用濾紙過濾構成要素(C)PA。以顯微鏡觀察過濾殘渣，測定隨便抽取 400 條構成要素(B)之纖維長度，求取平均值。

(7) 電磁波密封性

五、發明說明 (32)

以 KEC 法進行評估(單位為 dB)。如第 7 圖所示自電氣・電子機器用模型外殼 3、自天面中央切出 120 毫米×120 毫米做為試驗片。於評估時，使試驗片為絕乾狀態(水分率 0.05%以下)，在四邊塗覆導電性漿料(藤倉化成(股)製德賴頓)，使導電性漿料充分乾燥。以光譜測定器測定頻率 1GHz 之電波密封性，做為電磁波密封性。電波密封性愈高時，電磁波密封性愈為優異。

(8) 表面外觀品質

以 JIS B0601 規格為基準評估第 7 圖所示電氣・電子機器用模型外殼 3 之表面外觀品質之測定範圍 6 的最大高度(Ry)(單位為微米)。如第 7 圖所示與電氣・電子機器用模型外殼之天面 4(L190 毫米×W155 毫米)的中央焊接線以 1 點直交啓動脈衝痕、在不含口部之部位上以評估長度 3.00 毫米、切斷值 0.25 毫米之條件下進行評估。評估裝置使用米芝頓油(譯音)公司製撒夫(譯音)試驗機 301。Ry 值愈小時表面外觀品質愈優異。

最後，上述評估項目之導電性、力學特性、成形性及表面外觀品質之平衡性，○○○：特優、○○：較為優異、○：優異、△：不優異、×：顯著不佳等 5 階段總合評估。

本發明之實施例及比較例所使用的各構成要素如下所述。

構成要素(A)

五、發明說明 (33)

NT：海貝里恩(譯音)公司製 氣相成長多層奈米管

[平均單纖維直徑=約 15 奈米]

構成要素(B)

CF1：Zoltek(股)製 九布頓(譯音)線

48(×8)[平均單纖維直徑=7 微米]

CF2：東雷(股)製 PAN 系碳纖維 T700SC-12K

[平均單纖維直徑=7 微米]

構成要素(C)

PC：日本 GE 塑膠(股)製 聚碳酸酯樹脂 雷旗山(譯音)121R

PA1~3：本發明使用的聚醯胺樹脂如下述調製。而且所得的各聚醯胺樹脂之組成比及相對黏度 η_r 如表 1 記載。六伸甲基二胺與己二酸之當莫耳鹽、六伸甲基二胺與異酞酸之當莫耳鹽及 ϵ -己內酯各如表 1 記載之重量比投入，加入與投入的全部原料同量的純水，使聚合罐內充分罐內取代後，開始攪拌且加溫。罐內壓力最大調整為 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 、且最終到達溫度為 270°C 。使水浴中吐出的聚合物以單絲切斷機予以造粒化。

Pa4：東雷(股)製 耐龍樹脂 CM1001

PA5：以上述 PA1~4 全部相同的方法，使六伸甲基二胺與己二酸之當莫耳鹽聚合，製得聚醯胺 66 莫耳均聚物。

五、發明說明 (34)

表 1

| | PA1 | PA2 | PA3 | PA4 | PA5 |
|-----------------------|------|------|------|------|------|
| 樹脂組成物(重量%) | | | | | |
| (pa1)六伸甲基二胺與己二酸之等莫耳鹽 | 76 | 86 | 90 | 100 | 0 |
| (pa2)六伸甲基二胺與異酞酸之等莫耳鹽 | 16 | 4 | 10 | 0 | 100 |
| (pa3) ϵ -己內酯 | 8 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| (pa2)/(pa3)重量比 | 2.00 | 0.40 | | | |
| 相對黏度(98%硫酸法) η_r | 2.30 | 2.30 | 2.35 | 2.35 | 2.40 |

PH：耶絲哈拉(譯音)化學(股)製 萘烯苯酚樹脂 YP-90L

構成要素(D)

CB：碳黑

[平均粒徑=55奈米、DBP吸收量=130cm³/100g]

構成要素(E)

RP：磷化學工業(股)製 赤磷 羅巴耶庫西魯(譯

音)140

其他成分

VG1：亞部賴頓噠恩斯(譯音)(股)公司製 氣相成長碳纖

[平均單纖直徑=約150奈米]

VG2：昭和電工(股)公司製 氣相成長碳纖

[平均單纖直徑=約50奈米]

而且，於實施例中構成要素(A)、(D)、(E)及(F)係使用在構成要素(C)中預先混練主要丸粒。主要丸粒之製造係使充分乾燥成水分率0.05%以下之構成要素(C)與企求的各構

五、發明說明 (35)

成要素以 2 軸押出機充分熔融・混練的方法進行。

實施例 1、比較例 1~4

將充分乾燥成水分率 0.05%以下之企求的構成要素 (A)、(F)之主要丸粒、及 (C)投入 2 軸押出機之主箱中，在充分熔融・混練之狀態下押出，將水分率 0.05%以下之構成要素 (B)CF1 投入側箱中，進行混合。使所得含有不連續碳纖之四芯線組冷卻後，以切刀切斷成 5 毫米，製得丸粒。

各構成要素、其他成分之種類及其配合率如表 2 所示。所得丸粒在 100°C 下、真空中乾燥 5 小時以上後，使用日本製鋼所(股)製 150EII-P 型射出成形機、在桶溫 320°C、模具溫度 80°C 下射出成形，製得各試驗片。成形後，使試驗片在真空、80°C 下進行乾燥 12 小時，且在乾燥器中、室溫下保管 3 小時之乾燥狀態下評估。評估結果如表 2 所示。

五、發明說明 (36)

表 2

| | 實施例 | 比較例 | | | |
|--|------|------|------|------|------|
| | 1 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 樹脂組成物(重量%) | | | | | |
| 構成要素(A)NT | 0.5 | - | 3.0 | - | - |
| 構成要素(B)CF1 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 |
| 構成要素(C)PC | 79.5 | 80.0 | 77.0 | 79.5 | 79.5 |
| 其他成分 VG1 | - | - | - | 0.5 | - |
| VG2 | - | - | - | - | 0.5 |
| 成形品之特性 | | | | | |
| (1)體積特性電阻值($\Omega \cdot \text{cm}$) | 0.25 | 0.44 | 0.42 | 0.45 | 0.43 |
| (2)彎曲彈性率(d)(GPa) | 16.1 | 15.3 | 16.2 | 15.3 | 15.4 |
| (3)Izod 衝擊強度(J/m) | 56 | 52 | 42 | 48 | 45 |
| 總合評估 | ○ | × | × | × | × |

由表 2 之結果可知下述。

使本發明構成要素(A)使用本發明範圍所示量之實施例 1，與比較例 1 相比時可降低體積特性電阻、可得優異的導電性。另外，使構成要素(A)使用較本發明範圍多量之比較例 2，無法製得導電性與衝擊強度之平衡性優異的成形品。

另外，使用本發明範圍內之平均單纖直徑約為 15 奈米的氣相成長多層奈米內管之實施例 1，與使用本發明範圍外之平均單纖直徑約為 150 奈米或約 50 奈米的氣相成長碳纖

五、發明說明 (37)

之比較例 3,4 相比時，可得導電性、衝擊強度顯著優異的成形品。

實施例 2~5、比較例 5~8

使上述主要丸粒以 1 軸押出機、其前端取出的交叉塑模中、在充分熔融・混練的狀態下押出、且在充分乾燥成水分率 0.05% 以下之連續纖維狀構成要素(B)CF₂ 之纖維束連續供應給交叉塑模，以構成要素(A)、(C)為開始之構成要素被覆於構成要素(B)上。此處，交叉塑模係指在該塑模中使連續的纖維束開纖且使熔融樹脂等含浸於其中之裝置。使如此所得的含有連續纖維狀構成要素(B)束之單絲冷卻後，以切刀切斷成 7 毫米、製得長纖維丸粒。

實施例 6~12

使構成要素(B)CF₂ 之連續纖維素在 200℃ 下加熱且開纖，使充分熔融的構成要素(C)PH 以齒輪幫浦計量，使用滾筒塗覆於構成要素(B)之連續纖維。另外，使該纖維素通過加熱至 180℃、成一直線上下交互配置的 10 個輥(φ 50 毫米)之間，使構成要素(C)PH 充分含浸於構成要素(B)束中。

然後，使上述主要丸粒以 1 軸押出機、其前端取出的交叉塑模中、在充分熔融・混練的狀態下押出、且經由上述操作將連續纖維束供應給交叉塑模，使主要丸粒之各構成要素被覆於連續纖維束上。

使如此所得的含有連續纖維狀構成要素(B)束之單絲冷卻後，以切刀切斷成 7 毫米、製得長纖維丸粒。該長纖維丸粒之製造係以連續線上進行。

另外，組成及添加量如表 3 所示，在所得丸粒中使上述主要丸粒混合、做為成形材料。

各構成要素、其他成分之種類及其配合率如表 3~4 所示。使所得丸粒同樣地在 80℃ 下、真空中乾燥 5 小時以上後，量桶溫度在 280℃、模具溫度 70℃ 下射出成形、同樣地予以評估。評估結果如表 3、4 所示。

五、發明說明 (38)

表 3

| | 實 施 例 | | | | 比 較 例 | | | |
|--|-------|------|------|------|-------|------|------|------|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 樹脂組成物(重量%) | | | | | | | | |
| 構成要素(A)NT | 0.5 | 0.1 | 0.2 | 0.6 | - | 3.0 | - | 20.0 |
| 構成要素(B)CF2 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 79.5 |
| 構成要素(C)PA1 | 79.5 | 79.8 | 79.3 | 79.3 | 80.0 | 78.0 | 79.5 | - |
| 其他成分 VG1 | - | - | - | - | - | - | 0.5 | - |
| VG2 | - | - | - | - | - | - | - | 0.5 |
| 成形品之特性- | | | | | | | | |
| (1)體積特性電阻值($\Omega \cdot \text{cm}$) | 0.24 | 0.28 | 0.25 | 0.31 | 0.43 | 0.41 | 0.42 | 0.43 |
| (2)彎曲彈性率(d)(GPa) | 13.7 | 13.2 | 13.4 | 13.7 | 12.4 | 14.2 | 13.2 | 13.0 |
| (3) Izod 衝擊強度(J/m) | 166 | 161 | 165 | 164 | 159 | 144 | 146 | 145 |
| 總合評估 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | × | × |

由表 3 之結果可知下述。

即使變更構成要素(B)、(C)之種類，仍可得與表 2 相同的效果。換言之，使本發明構成要素(A)使用本發明範圍所示之量的實施例 2~5，與比較例 5 相比時可降低體積特性電阻、可得優異的導電性。另外，使構成要素(A)使用比本發明範圍較多量之比較例 6，無法製得導電性與衝擊強度之平衡性優異的成形品。

另外，使用本發明範圍內之平均單纖直徑約為 15 奈米的氣相成長多層奈米內管之實施例 2~5，與使用本發明範圍外之平均單纖直徑約為 150 奈米或約 50 奈米的氣相成長碳纖之比較例 7,8 相比時，可得導電性、衝擊強度顯著優異的成形品。

五、發明說明 (39)

表 4

| | 實 施 例 | | | | 比 較 例 | | |
|--|-------|------|------|------|-------|------|------|
| | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 樹脂組成物(重量%) | | | | | | | |
| 構成要素(A)NT | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 構成要素(B)CF2 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 |
| 構成要素(C)PA1 | 74.8 | - | - | - | - | 72.8 | 67.8 |
| PA2 | - | 74.8 | - | - | - | - | - |
| PA3 | - | - | 74.8 | - | - | - | - |
| PA4 | - | - | - | 74.8 | - | - | - |
| PA5 | - | - | - | - | 74.8 | - | - |
| PH | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 構成要素(D)CB | - | - | - | - | - | 2.0 | 2.0 |
| 構成要素(E)RP | - | - | - | - | - | - | 5.0 |
| 成形品之特性 | | | | | | | |
| (1)體積特性電阻值($\Omega \cdot \text{cm}$) | 0.22 | 0.20 | 0.20 | 0.21 | 0.20 | 0.12 | 0.12 |
| (2)彎曲彈性率(d)(GPa) | 14.3 | 14.2 | 14.3 | 14.0 | 13.9 | 14.6 | 15.4 |
| 彎曲彈性率(w)(GPa) | 10.2 | 10.1 | 10.1 | 8.2 | 8.0 | 10.4 | 11.2 |
| (3) Izod 衝擊強度(J/m) | 158 | 162 | 155 | 157 | 146 | 153 | 155 |
| (4)難燃性(UL-94) | - | - | - | - | - | - | V-0 |
| 模型容器之特性 | | | | | | | |
| (1)成形射出壓力(MPa) | 7.2 | 7.1 | 7.4 | 7.2 | 7.7 | 7.4 | 7.8 |
| (2)數平均纖維長度(微米) | 415 | 420 | 405 | 360 | 345 | 395 | 380 |
| (3)電磁波密封性(dB) | 32 | 32 | 33 | 31 | 31 | 35 | 35 |
| (4)表面外觀品質(微米) | 3 | 4 | 7 | 9 | 12 | 3 | 3 |
| 總合評估 | ○○ | ○○ | ○ | ○ | ○ | ○○ | ○○○ |

五、發明說明（40）

由表 4 之結果可知下述。

在構成要素(C)中併用苯酚系聚合物之實施例 6~12，可維持實施例 2~5 之優異導電性、剛性及衝擊強度之平衡性，且於模型外殼成形時可防止成形品天面之碳纖為束浮出情形。此等由於不僅可為薄型成形品、且可保持碳纖之纖維長度、具備不須電鍍之電磁波密封性，故較適合做為電氣・電子機器、OA 機器等之構件。

另外，併用構成要素(D)之實施例 11，具有比實施例 6 高的導電性、係為本發明較佳的型態。

而且，併用構成要素(E)之實施例 12，不會顯著損害導電性、力學特性之平衡性、可達成 UL-94 為基準之 V-0 難燃性，特別適合做為電氣・電子機器用構件。

產業上之利用可能性

本發明之各構成要素可提供兼具優異的導電性、力學特性及成形性之碳纖強化樹脂組成物，該樹脂組成物、成形材料由於低比重、且可製得具有優異的導電性、力學特性、表面外觀品質、難燃性之成形品，故特別適合提供電氣・電子機器用、OA 機器用、精密機器用、汽車用外殼、底盤等廣泛產業領域之成形品。

主要元件之對照表

- | | |
|---|--------------------|
| 1 | …以構件要素(B)為主成分之構造 B |
| 2 | …以構件要素(C)為主成分之構造 A |
| 3 | …電氣・電子機器用模型外殼構件 |
| 4 | …天面 |
| 5 | …焊接線 |
| 6 | …表面外觀品質之測定範圍 |
| L | …長度 |
| H | …高度 |
| W | …寬度 |

四、中文發明摘要（發明之名稱： 碳素纖維強化樹脂組成物及其成形材料 ）

本發明係有關一種以下述構成要件(A)、(B)及(C)為必須構成成分之碳纖強化樹脂組成物、及使該碳纖強化樹脂組成物加工、成形所得的成形材料、成形品。

構成要素(A)：對 100 重量%碳纖強化樹脂組成物計為 0.01~0.7 重量%，平均單纖直徑為 1~45 奈米之氣相成長碳纖及/或奈米管；

構成要素(B)：對 100 重量%碳纖強化樹脂組成物計為 6~40 重量%，平均單纖直徑為 1~20 微米之碳纖；

構成要素(C)：樹脂。

本發明藉由該構成，係可提供一種兼具優異電特性、力學特性及成形性之碳纖強化樹脂組成物、成形材料及其成形品。

英文發明摘要（發明之名稱： CARBON FIBER-ENFORCED RESIN COMPOSITION AND SHAPED MATERIAL ）

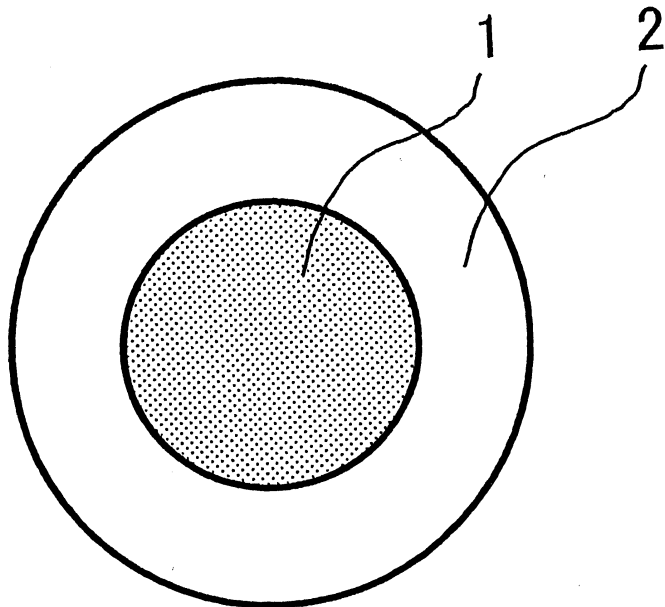
The invention relates a carbon fiber-enforced resin composition comprising the essential components of (A), (B) and (C) described as below, as well as the shaped material and shaped article obtained from processing and formation of said carbon fiber-enforced resin composition.

Component (A): a gas-growth carbon fiber and/or nano-tube having average diameter of 1 ~ 45 nm of 0.01 ~ 0.7 wt% based on 100 wt% of carbon fiber-enforced resin composition.

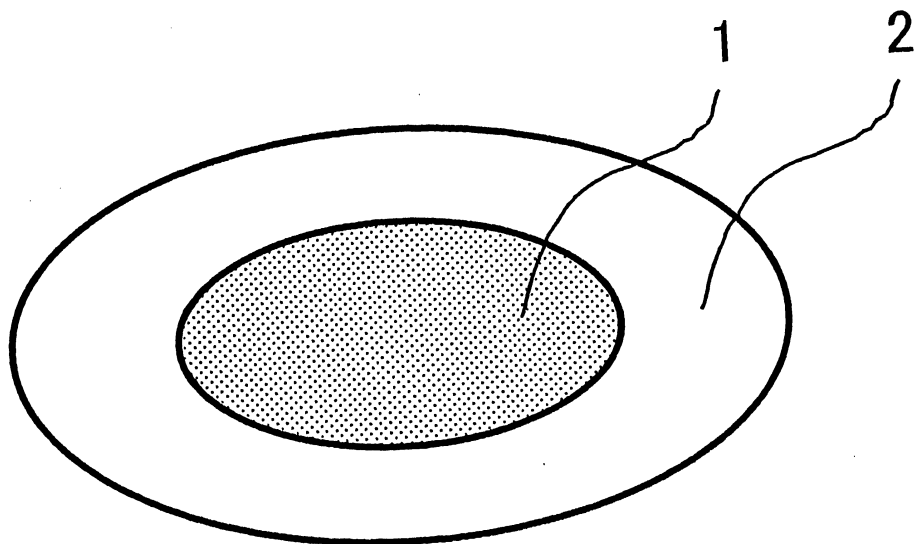
Component (B): a gas-growth carbon fiber having average diameter of 1 ~ 20 μ m of 6 ~ 40 wt%, based on 100 wt% of carbon fiber-enforced resin composition,.

Component (C): resin.

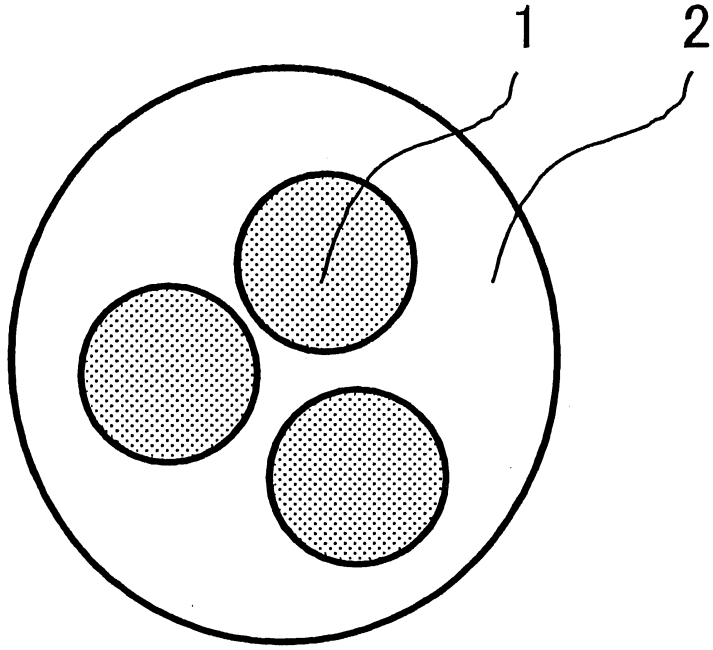
The invention provides a carbon fiber-enforced resin composition, a shaped material and a shaped article having all of excellent conductivity, mechanics property and formation by possessing of such aforesaid components.



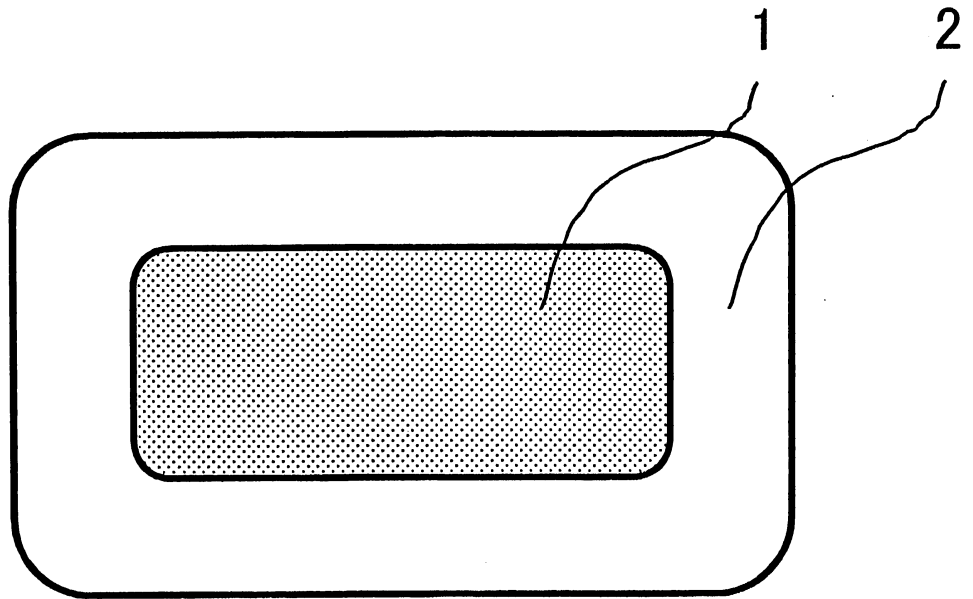
第1圖



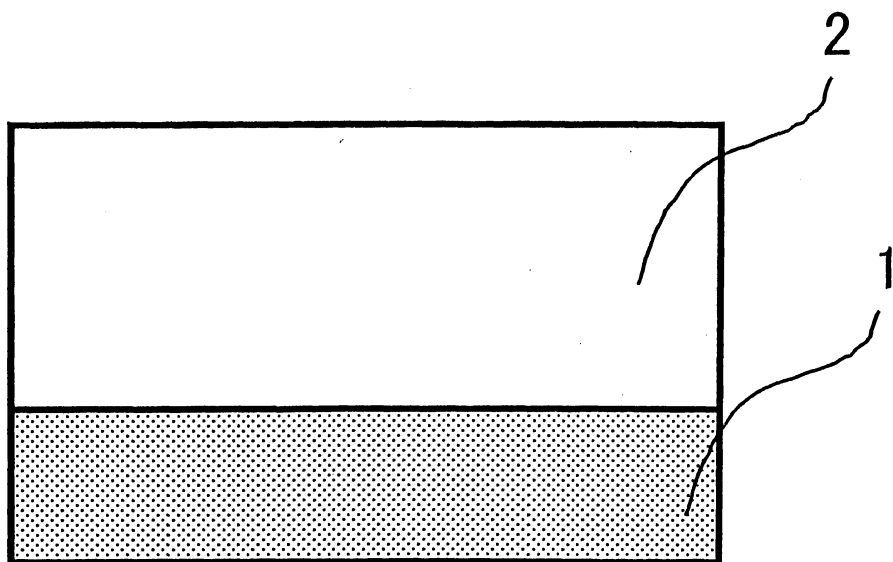
第2圖



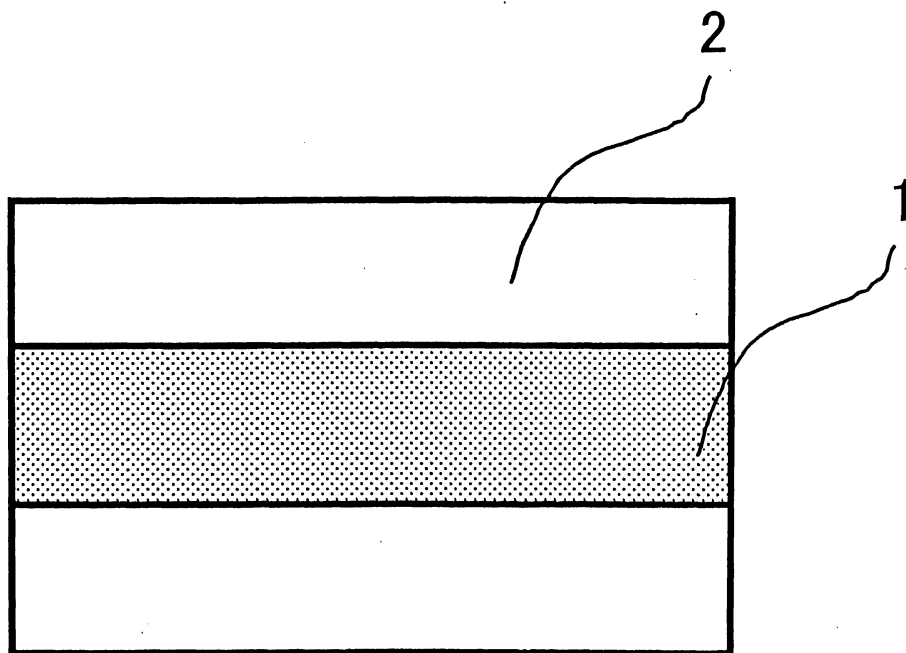
第3圖



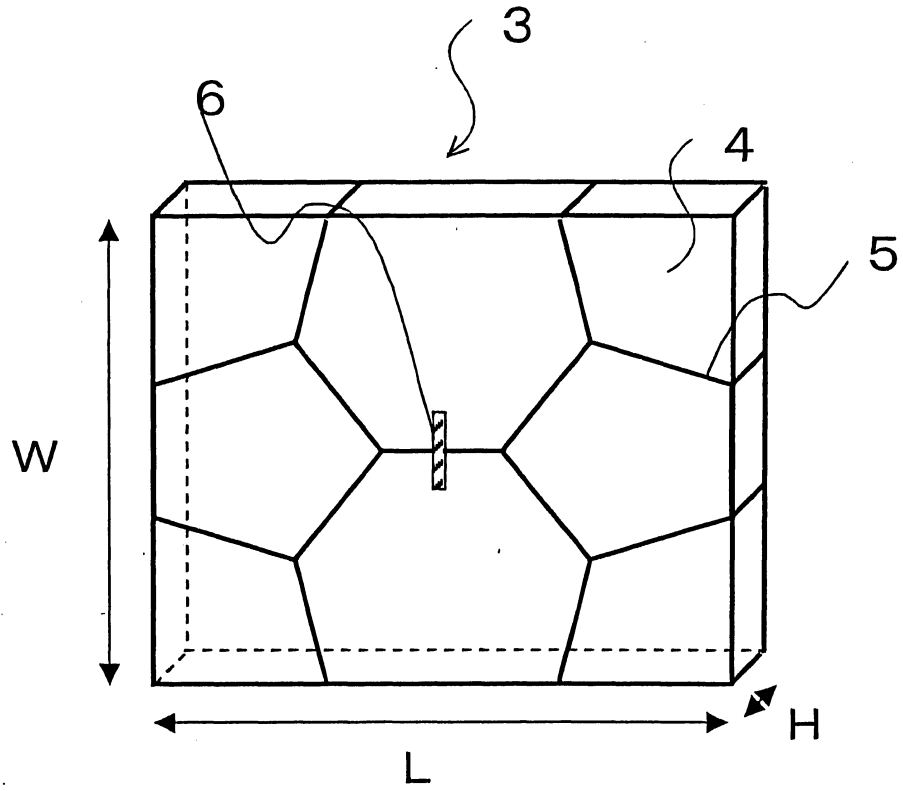
第4圖



第5圖



第6圖



第7圖

92. 2. 20

修正
補充

公告本

| | |
|------|----------------------|
| 申請日期 | 91. 2. 1 |
| 案 號 | 91101959 |
| 類 別 | C08L 1/00, C08K 1/06 |

(以上各欄由本局填註)

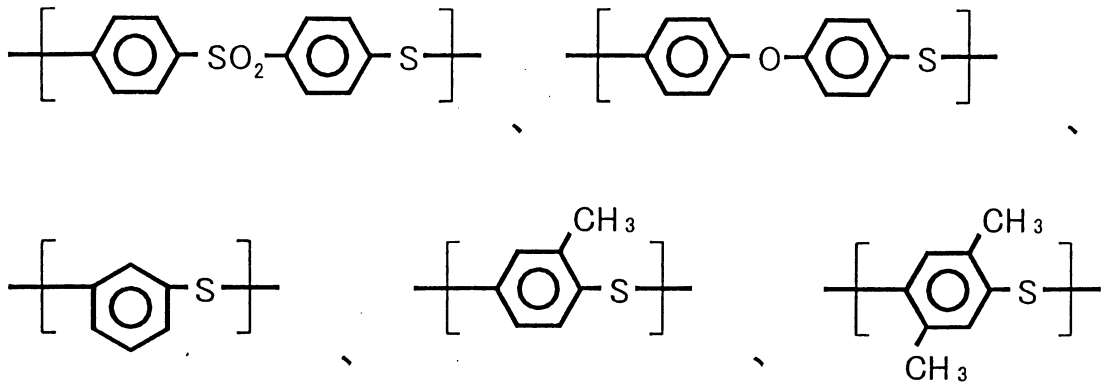
583246

發明
新 型 專 利 說 明 書

| | | |
|-----------------|---------------|--|
| 一、發明 新 型 名 稱 | 中 文 | 碳素纖維強化樹脂組成物及其成形材料 (92年2月20日修正) |
| | 英 文 | CARBON FIBER-ENFORCED RESIN COMPOSITION AND SHAPED MATERIAL |
| 二、發明 創 作 人 | 姓 名 | 1.和田原英輔 (WADAHARA, Eisuke) 2.本間雅登 (HONMA, Masato) 3.石橋壯一 (ISHIBASHI, Soichi) 4.長嶋泰憲 (NAGASHIMA, Yasunori) 5.兒嶋雄司(兒嶋雄司) (KOJIMA, Yuji) |
| | 國 籍 | 1.~ 5.皆日本國 |
| 三、申請人 | 住、居所 | 1.日本國愛媛縣伊予郡松前町大字筒井 1456 東ノ瀬戸寮 413 2.日本國愛媛縣松山市和泉北 2 丁目 10 番 1 號 3.日本國愛媛縣松山市余戸西 5 丁目 3 番地 31 號 4.日本國愛媛縣伊予郡松前町大字筒井 1456 東ノ瀬戸寮 203 5.日本國愛媛縣伊予郡松前町大字筒井 1451-6-8 |
| | 姓 名 (名稱) | 東麗股份有限公司 (TORAY INDUSTRIES, INC.) (東ノ株式会社) |
| | 國 籍 | 日本 |
| | 住、居所 (事務所) | 東京都中央區日本橋室町 2 丁目 2 番 1 號 |
| | 代 表 人 姓 名 | 平井克彦 (Katsuhiko HIRAI) |

82年2月20日
 修正
 補充

五、發明說明 (16)



此等 PPS 樹脂之熔融黏度只要是可熔融混練即可，沒有特別的限製，較佳者為 10~50,000 泊 (300°C、切變速度 1,000/秒) 之範圍、更佳者為 10~5,000 泊。

於本發明中另可使用聚乙烯或聚丙烯等之聚烯烴樹脂或液晶聚酯樹脂等之液晶性樹脂。

此處，以提高本發明之碳纖強化樹脂組成物之難燃性、成形性或表面外觀為目的時，以在上述樹脂等中配合苯酚系樹脂更佳。該苯酚系樹脂係指至少具有單獨苯酚性羥基之成分或共聚合者，例如各種苯酚樹脂 (苯酚酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、辛基苯酚、苯基苯酚、萘酚酚醛清漆樹脂、苯酚芳烷基、萘醇芳烷基、苯酚甲酚等) 或改性苯酚樹脂 (烷基苯改性 (特別是二甲苯改性)、檀如樹改性、萘烯改性等) 等。就難燃性而言較佳的苯酚系聚合物例如苯酚酚醛清漆樹脂、苯酚芳烷基樹脂等，換言之多量使用構成要素 (B) 時、就成形性或表面外觀而言以併用下述苯酚系樹脂較佳。

92.09.22E

修正
補充

六、申請專利範圍

第 91101759 號「碳素纖維強化樹脂組成物及其成形材料」專利案

(92年9月22日修正本)

六申請專利範圍：

1. 一種碳纖強化樹脂組成物，其特徵在於係以下述構成要素(A)、(B)及(C)為必須構成成分：

構成要素(A)：對 100 重量%碳纖強化樹脂組成物計為 0.01~0.7 重量%，平均單纖直徑為 1~45 奈米之氣相成長碳纖及 / 或奈米管；

構成要素(B)：對 100 重量%碳纖強化樹脂組成物計為 6~40 重量%，平均單纖直徑為 1~20 微米之碳纖；

構成要素(C)：樹脂；其中構成要素(C)為選自於聚醯胺樹脂、苯乙烯系樹脂、聚碳酸酯樹脂、改性聚伸苯醚樹脂、聚酯樹脂、聚伸苯基硫醚樹脂、聚烯烴樹脂、液晶性樹脂、苯酚系樹脂及彈性體之至少一種。

2. 如申請專利範圍第 1 項之碳纖強化樹脂組成物，其中構成要素(C)係至少含有共聚合聚醯胺樹脂。

3. 如申請專利範圍第 2 項之碳纖強化樹脂組成物，其中共聚合聚醯胺樹脂至少由：

60~90 重量%之(pa1)六伸甲基二胺己二醯胺單位，

1~30 重量%之(pa2)六伸甲基異酞酸醯胺單位，及

1~10 重量%之(pa3)己醯胺單位，

所成，並且(pa2)/(pa3)之重量比為 1~30。

4. 如申請專利範圍第 3 項之碳纖強化樹脂組成物，其中共

六、申請專利範圍

聚合聚醯胺樹脂之相對黏度(98%硫酸法) η_r 為1.5~2.5。

- 5.如申請專利範圍第1項之碳纖強化樹脂組成物，其中碳纖強化樹脂組成物另含有碳粉末做為構成要素(D)。
- 6.如申請專利範圍第5項之碳纖強化樹脂組成物，其中碳粉末為碳黑。
- 7.如申請專利範圍第1項之碳纖強化樹脂組成物，其係進一步含有難燃劑做為構成要素(E)。
- 8.如申請專利範圍第7項之碳纖強化樹脂組成物，其中難燃劑為赤磷。
- 9.一種具有丸粒形態之成形材料，其特徵在於係由申請專利範圍第1項所記載之碳纖強化樹脂組成物構成。
- 10.如申請專利範圍第9項之成形材料，其為柱狀，與構成要素(B)朝軸心方向大約成平行配列、且構成要素(B)之長度為實質上與成形材料長度相同。
- 11.如申請專利範圍第10項之成形材料，其中構造B之周圍係具有被覆構造A之芯鞘構造。
- 12.如申請專利範圍第9項之成形材料，其中丸粒為長纖維丸粒。
- 13.如申請專利範圍第9項之成形材料，其中該其他成形材料為如申請專利範圍第1項所記載之碳纖強化樹脂組成物。
- 14.如申請專利範圍第9至13項中任一項之成形材料，其係用於製造射出成形之成形品。

六、申請專利範圍

15. 如申請專利範圍第 9 至 13 項中任一項之成形材料，其係用於製造具有 $50 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下之容積特性電阻值之成形品。
16. 如申請專利範圍第 9 至 13 項中任一項之成形材料，其係用於製造 1.6 毫米 (1/16 吋) 厚度以下時之 UL-94 規格的難燃性係為 V-0 以上之成形品。
17. 如申請專利範圍第 9 至 13 項中任一項之成形材料，其係用於製造水分率為 0.05% 以下之 6.4 毫米厚度試驗片的以 ASTM D790 為基準之彎曲彈性率，係為 8GPa 以上之成形品。
18. 如申請專利範圍第 9 至 13 項中任一項之成形材料，其係用於製造在調整為 65°C 、95%RH 之恆溫恆濕槽中吸濕處理 100 小時之試驗片 (6.4 毫米厚度試驗片) 之以 ASTM D790 為基準的彎曲彈性率，係為 6GPa 以上之成形品。
19. 如申請專利範圍第 9 至 13 項中任一項之成形材料，其係為用於製造電氣・電子機器、OA 機器、家電機器或汽車之殼體、外罩、底盤或此等之零件之成形品。
20. 如申請專利範圍第 19 項之成形材料，其係碳數纖維構成要素 (B) 之數平均纖維長度為 200 微米以上、以 KEC 法測定的頻率 1GHz 之電磁波密封性為 30dB 以上之成形品。