(19) **日本国特許庁(JP)**

(51) Int.C1.

(12) 特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第3868448号 (P3868448)

(45) 発行日 平成19年1月17日(2007.1.17)

(24) 登録日 平成18年10月20日(2006.10.20)

D2 1 H 13/26 (2006.01) D2 1 H 13/24 (2006.01) D 2 1 H 13/26 D 2 1 H 13/24

FI

請求項の数 22 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2004-501706 (P2004-501706)

(86) (22) 出願日 平成15年4月25日 (2003.4.25)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2003/005390 (87) 国際公開番号 W02003/093576

(87) 国際公開日 平成15年11月13日 (2003.11.13) 審査請求日 平成16年1月27日 (2004.1.27)

(31) 優先権主張番号 特願2002-130390 (P2002-130390)

(32) 優先日 平成14年5月2日 (2002.5.2)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73)特許権者 303013268

帝人テクノプロダクツ株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

||(74)代理人 100099759

弁理士 青木 篤

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬

|(74)代理人 100072109

弁理士 西舘 和之

|(74)代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐熱性合成繊維シート

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

耐熱性有機合成重合体からなる複数の短繊維と、耐熱性有機合成重合体からなるフィブリッド及び/又は有機系樹脂バインダーとを主成分として含有し、前記有機合成重合体からなるフィブリッド及び/又は有機系樹脂バインダーにより前記複数の短繊維が互に結合されて、紙状シートが形成されており、前記短繊維の含有量が前記シートの全質量の40~97質量%の範囲内にあり、有機合成重合体からなるフィブリッド及び/又は有機系樹脂バインダーの合計含有量が前記シートの全質量の3~60質量%の範囲内にあり、且つ、前記短繊維の全量の40~100質量%を占める短繊維の各々が、その繊維軸に直交する平面に対して10度以上の角度をなす両端面を有していることを特徴とする耐熱性合成繊維シート。

【請求項2】

前記耐熱性有機合成重合体からなる複数の短繊維の少なくとも一部分は、その長手方向に、互に離間した少なくとも2個の環状突起部を有し、各環状突起部の最大径は、前記短繊維の前記少なくとも2個の環状突起部の間の部分の平均直径の1.1倍以上である、請求項1に記載の耐熱性合成繊維シート。

【請求項3】

前記耐熱性有機合成重合体からなる複数の短繊維の、その繊維軸に対し、10度以上の角度をなしている前記両端面が、前記環状突起部に形成されている、請求項2に記載の耐熱性合成繊維シート。

【請求項4】

前記耐熱性有機合成重合体からなる複数の短繊維が、その合計質量の40質量%以上のパラ型芳香族ポリアミド短繊維を含む、請求項1~3のいずれか1項に記載の耐熱性合成繊維シート。

【請求項5】

前記パラ型芳香族ポリアミド短繊維が、ポリパラフェニレンテレフタルアミドからなる 短繊維及びコポリパラフェニレン・3,4'-オキシジフェニレン・テレフタルアミドか らなる短繊維から選ばれる、請求項4に記載の耐熱性合成繊維シート。

【請求項6】

前記短繊維を形成する前記耐熱性有機合成重合体が、溶融液晶性全芳香族ポリエステルから選ばれる、請求項1に記載の耐熱性合成繊維シート。

【請求項7】

前記短繊維を形成する前記耐熱性有機重合体が、ヘテロ環含有芳香族ポリマーから選ばれる、請求項1~3のいずれか1項に記載の耐熱性合成繊維シート。

【請求項8】

前記短繊維を形成する前記耐熱性有機合成重合体が、ポリエーテルエーテルケトンから選ばれる、請求項1~3のいずれか1項に記載の耐熱性合成繊維シート。

【請求項9】

前記耐熱性有機合成重合体からなる複数の短繊維の繊維長が、2~12mmの範囲内にある、請求項1~8のNずれか1項に記載の耐熱性合成繊維シート。

【請求項10】

前記有機合成重合体からなるフィブリッドの少なくとも一部が、前記複数の短繊維を互 に溶融結着している、請求項1に記載の耐熱性合成繊維シート。

【請求項11】

前記フィブリッドを形成する前記耐熱性有機合成重合体が、330以上の熱分解開始温度を有する、請求項1又は2に記載の耐熱性合成繊維シート。

【請求項12】

前記耐熱性有機合成重合体からなるフィブリッドが、前記有機合成重合体の溶液中に、この合成重合体溶液の沈殿剤を、剪断力を付与しながら混合することにより製造されたものである、請求項1、10及び11のいずれか1項に記載の耐熱性合成繊維シート。

【請求項13】

前記耐熱性有機合成重合体からなるフィブリッドが、光学的異方性を示す前記有機合成重合体溶液から分子配向性を有する成形物を形成し、この分子配向性の成形物に機械的剪断力を付与して、これをランダムにフィブリル化して製造されたものである、請求項1、10及び11のいずれか1項に記載の耐熱性合成繊維シート。

【請求項14】

前記フィブリッドを形成する前記耐熱性の有機合成重合体が、ポリパラフェニレンテレフタルアミド及びコポリパラフェニレン・3,4,-オキシジフェニレン・テレフタルアミドから選ばれる、請求項1及び10~13のいずれか1項に記載の耐熱性合成繊維シート。

【請求項15】

前記フィブリッドを形成する前記耐熱性有機合成重合体が、溶融液晶性全芳香族ポリエステルから選ばれる、請求項1及び10~13のいずれか1項に記載の耐熱性合成繊維シート。

【請求項16】

前記フィブリルを形成する耐熱性有機合成重合体が、ヘテロ環含有芳香族ポリマーから選ばれる、請求項1及び10~13のいずれか1項に記載の耐熱性合成繊維シート。

【請求項17】

前記有機系樹脂バインダーが、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ホルムアルデヒド樹脂及びフルオロ重合体樹脂からなる群から選択された1種以上を含む、請求

20

30

40

項1に記載の耐熱性合成繊維シート。

【請求項18】

0 . 4 0 ~ 1 . 1 3 g / c m³の嵩密度を有する、請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の耐熱性合成繊維シート。

【請求項19】

3 . 5 %以下の平衡水分率を有する、請求項1 ~ 1 8 のいずれか1項に記載の耐熱性合成繊維シート。

【請求項20】

2 8 0 で 5 分間熱処理した時、長手方向に 0 . 3 0 以下の寸法変化率を示す、請求項 1 ~ 1 9 の いずれか 1 項に記載の耐熱性合成繊維シート。

【請求項21】

請求項1~20のいずれか1項に記載の耐熱性合成繊維シートと、それを含浸している 熱硬化性樹脂とを含むプリプレグ。

【請求項22】

請求項1~20のいずれか1項に記載の耐熱性合成繊維シートと、それを含浸している 熱硬化性樹脂とを含むプリプレグの加熱加圧成形体を含む積層板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、耐熱性合成繊維シートに関するものである。更に詳しく述べるならば本発明は、耐熱性及び電気絶縁性に優れ、電気回路用積層物に好適に使用できる耐熱性合成繊維シートに関するものである。

【背景技術】

[0002]

電気回路板用積層物に使用される基材には、耐熱性や耐熱寸法安定性、耐湿寸法安定性、電気絶縁性、耐変形性(捩れ、反り、波打ちなどを生じ難いこと)などの特性に優れていることが要求される。また携帯電話、ノート型パソコンなどの小型電子機器用電気回路板においては、配線の高密度化が必要となるため、その基材には前記の特性と合わせて、更に軽量性などの諸特性が要求される。耐熱性合成繊維シートは、他の素材からなるシート状基材に比べて、耐熱性、耐熱寸法安定性、軽量性などの点で優れているため、最近では、前記の諸特性が要求される電気回路板用積層物の基材にも活用されるようになってきた

[0003]

例えば、ポリメタフェニレンイソフタルアミド短繊維(帝人(株)製、商標:コーネックス)と、ポリメタフェニレンイソフタルアミドパルプ(フィブリッド)からなる電気絶縁性芳香族ポリアミド繊維シート(特開平2-236907号公報(特許文献1)及び特開平2-10684号公報(特許文献2))、並びにポリパラフェニレンテレフタルアミド短繊維(デュポン(株)製、商標:ケブラー)又はコポリパラフェニレン・3,4'-オキシジフェニレン・テレフタルアミド短繊維(帝人(株)製、商標:テクノーラ)と、有機系樹脂バインダーとからなる樹脂含浸芳香族ポリアミド繊維シート(特開平1-92233号公報(特許文献3))、及びこのような芳香族ポリアミド繊維シートの製造方法(特開平2-47392号公報(特許文献4))などが知られている。

しかし前者の電気絶縁性芳香族ポリアミド繊維シートは、耐熱性には優れているけれども、これを250 以上の高温で熱処理すると、収縮して寸法変化を生ずるばかりでなく、繊維の平衡水分率(含水率)が高く、且つ不純イオンの含有量も多いので、特に長期間高湿度下で保持された場合における電気絶縁性が不十分であり、このため高度な信頼性が要求される電気絶縁用基材には使用することができない。

[0004]

一方、後者の樹脂含浸芳香族ポリアミド繊維シートは、平衡水分率も少なく、且つ、不 純イオンの含有量も比較的少ないが、有機系樹脂のみをバインダー成分として使用してい 10

30

40

20

るため、この芳香族ポリアミド繊維シートの製造工程中にバインダー成分がシートの表裏面側にマイグレーションして表裏面側に偏在化し、その結果、シートの中層部に存在するバインダー成分の量が微小となって、この樹脂含浸芳香族ポリアミド繊維シートの、厚さ方向における樹脂分布の均一性が低下し、その性能の信頼性が低下するという問題を有している。

従って、前述のような従来の耐熱性合成繊維シートを電気絶縁材料の基材として使用すると、その製造工程、特に、エポキシ樹脂などの配合ワニスを含浸、乾燥させるプリプレグ作成工程、及びそれによって得られたプリプレグ製品を積層成形する工程などにおいて、配合ワニスの含浸量(特に厚さ方向)や付着量のバラツキが拡大したり、また、バインダー用樹脂の一部が溶融して繊維間の接着力の低下を生じ、このためシート基材の切断が発生したり、さらには、短繊維が相互移動し易くなるために、繊維密度分布の均一性が悪化して、特に高温度で処理されるハンダリフロー工程終了後に得られた電気回路板用積層物に変形が生ずるという問題があった。

[0005]

上述の従来技術の問題を解消すべく、例えば特開2001-295191号公報(特許文献5)には、長さ方向に互いに独立して形成された2個以上の環状突起部を有するパラ型芳香族ポリアミド短繊維と、有機系高分子重合体からなるフィブリッドとを構成要素として含む繊維シートを用いることにより、上記問題を解消する電気回路板用積層物の基材が開示されている。

しかしながら、上記基材用パラ型芳香族ポリアミド短繊維の、 2 個以上の環状突起部は、短繊維の両端あるいは両端部に近い部分に形成されることが多く、このような突起部は、短繊維同士の交絡を促進するため、抄紙工程における繊維の開繊度が不十分となり、このために、面方向、及び厚さ方向に均一に短繊維が分布している合成繊維シートを得るためには短繊維に十分な離解処理を施すための工程を設けるなどの対策をとる必要があり、このため生産性が低下するという問題を生じていた。

[0006]

また、開繊が不十分な状態で合成繊維シートを作成すると、得られる電気回路用積層物にも不均一な部分が発生しやすく、特に高温度で処理されるハンダリフロー工程が終了した後に、得られた電気回路板用積層物に変形が生ずるという問題があり、この問題の解決が望まれていた。

[0007]

【特許文献1】特開平2-236907号公報

【特許文献2】特開平2-10684号公報

【特許文献3】特開平1-92233号公報

【特許文献4】特開平2-47392号公報

【特許文献 5 】特開 2 0 0 1 - 2 9 5 1 9 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0008]

本発明の課題は、耐熱性、熱寸法安定性、高湿度下における電気絶縁性などに優れ、特に電気回路用積層物の基材として好適であり、且つ、従来の耐熱性合成繊維シートが有していた前記の諸問題、とりわけ電気回路板用積層物の製造工程における変形(捩じれ、反り、波打ち等)が解消し或は減少し、高湿度下における電気絶縁性の不足という問題が解消し、かつ従来既知の方法で、生産性を損なうことなく製造可能な耐熱性合成繊維シートを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

[0009]

本発明の耐熱性合成繊維シートは、耐熱性有機合成重合体からなる複数の短繊維と、耐熱性有機合成重合体からなるフィブリッド及び / 又は有機系樹脂バインダーとを主成分として含有し、前記有機合成重合体からなるフィブリッド及び / 又は有機系樹脂バインダー

10

20

30

により前記複数の短繊維が互に結合されて、紙状シートが形成されており、前記短繊維の含有量が前記シートの全質量の40~97質量%の範囲内にあり、有機合成重合体からなるフィブリッド及び/又は有機系樹脂バインダーの合計含有量が前記シートの全質量の3~60質量%の範囲内にあり、且つ、前記短繊維の全量の40~100質量%の短繊維の各々が、その繊維軸に直交する平面に対して10度以上の角度をなす両端面を有していることを特徴とするものである。

本発明の耐熱性合成繊維シートにおいて、前記耐熱性有機合成重合体からなる複数の短 繊維の少なくとも一部分は、その長手方向に、互に離間した少なくとも2個の環状突起部 を有し、各環状突起部の最大径は、前記短繊維の前記少なくとも2個の環状突起部の間の 部分の平均直径の1.1倍以上であることが好ましい。

本発明の耐熱性合成繊維シートにおいて、前記耐熱性有機合成重合体からなる複数の短繊維の、その繊維軸に対し、10度以上の角度をなしている前記両端面が、前記環状突起部に形成されていることが好ましい。

本発明の耐熱性合成繊維シートにおいて、前記耐熱性有機合成重合体からなる複数の短繊維は、その合計質量の40質量%以上のパラ型芳香族ポリアミド短繊維を含むことが好ましい。

本発明の耐熱性合成繊維シートにおいて、前記パラ型芳香族ポリアミド短繊維が、ポリパラフェニレンテレフタルアミドからなる短繊維及びコポリパラフェニレン・3,4[']・オキシジフェニレン・テレフタルアミドからなる短繊維から選ばれることが好ましい。

本発明の耐熱性合成繊維シートにおいて、前記短繊維を形成する前記耐熱性有機合成重合体が、溶融液晶性全芳香族ポリエステルから選ばれることが好ましい。

本発明の耐熱性合成繊維シートにおいて、前記短繊維を形成する前記耐熱性有機重合体が、ヘテロ環含有芳香族ポリマーから選ばれてもよい。

本発明の耐熱性合成繊維シートにおいて、前記短繊維を形成する前記耐熱性有機合成重合体が、ポリエーテルエーテルケトンから選ばれてもよい。

本発明の耐熱性合成繊維シートにおいて、前記耐熱性有機合成重合体からなる複数の短 繊維の繊維長が、2~12mmの範囲内にあることが好ましい。

本発明の耐熱性合成繊維シートにおいて、前記有機合成重合体からなるフィブリッドの少なくとも一部が、前記複数の短繊維を互に溶融結着していることが好ましい。

本発明の耐熱性合成繊維シートにおいて、前記フィブリッドを形成する前記耐熱性有機 合成重合体が、330 以上の熱分解開始温度を有することが好ましい。

本発明の耐熱性合成繊維シートにおいて、前記耐熱性有機合成重合体からなるフィブリッドが、7.5%以下の平衡水分率を有することが好ましい。

本発明の耐熱性合成繊維シートにおいて、前記耐熱性有機合成重合体からなるフィブリッドが、前記有機合成重合体の溶液中に、この合成重合体溶液の沈殿剤を、剪断力を付与しながら混合することにより製造されたものであることが好ましい。

本発明の耐熱性合成繊維シートにおいて、前記耐熱性有機合成重合体からなるフィブリッドが、光学的異方性を示す前記有機合成重合体溶液から分子配向性を有する成形物を形成し、この分子配向性の成形物に機械的剪断力を付与して、これをランダムにフィブリル化して製造されたものであってもよい。

本発明の耐熱性合成繊維シートにおいて、前記フィブリッドを形成する前記耐熱性の有機合成重合体が、ポリパラフェニレンテレフタルアミド及びコポリパラフェニレン・3,4 · · オキシジフェニレン・テレフタルアミドから選ばれることが好ましい。

本発明の耐熱性合成繊維シートにおいて、前記フィブリッドを形成する前記耐熱性有機合成重合体が、溶融液晶性全芳香族ポリエステルから選ばれてもよい。

本発明の耐熱性合成繊維シートにおいて、前記フィブリルを形成する耐熱性有機合成重合体が、ヘテロ環含有芳香族ポリマーから選ばれてもよい。

本発明の耐熱性合成繊維シートにおいて、前記有機系樹脂バインダーが、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ホルムアルデヒド樹脂及びフルオロ重合体樹脂からなる群から選択された1種以上を含むことが好ましい。

10

20

30

20

30

40

本発明の耐熱性合成繊維シートは、 $0.40~1.13~g/c~m^3$ の嵩密度を有するものであることが好ましい。

本発明の耐熱性合成繊維シートは、280 で5分間熱処理した時、長手方向に0.3 0以下の寸法変化率を示すものであることが好ましい。

本発明のプリプレグは、前述の本発明の耐熱性合成繊維シートと、それを含浸している熱硬化性樹脂とを含むものである。

本発明のプリプレグの加熱加圧成形体を含む積層板は、前記本発明の耐熱性合成繊維シートと、それを含浸している熱硬化性樹脂とを含むものである。

【発明の効果】

[0010]

本発明の耐熱性合成繊維シートを基材として使用して得られる電気回路板用積層物は、その製造工程や用途において、捩じれ及び反り、波打ちなどが殆ど発生しないため、微細回路の形成が可能であり、且つ、これにリードレスセラミックチップキャリヤー(LCCC)、及びベアーチップ等の温度湿度膨張係数の小さな電子部品を、直接ハンダ付けにより搭載しても、長期に渡って高い信頼性を維持することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0011]

本発明者らは、前記目的を解決するために鋭意検討した結果、耐熱性合成繊維シートを構成する短繊維、例えばパラ型芳香族ポリアミド短繊維などのように耐熱性の有機合成重合体からなる短繊維として、その切断面が、繊維軸に直交する平面に対して10度以上の角度をなす短繊維を使用するとき、当該短繊維を十分に開繊することができ、加熱加圧加工後のシートの特性及びシート層間の均一性を向上させることができ、配合ワニスの含浸性及び電気絶縁特性などのような、電気回路板用積層物が具備すべき種々の特性を一層向上させることができることを見出し、この知見に基いて、本発明を完成した。

[0012]

本発明における耐熱性合成繊維シートとは、耐熱性の有機合成重合体からなる複数の短繊維と、耐熱性の有機合成重合体からなるフィブリッド及び/又は有機系樹脂バインダーとを主成分として含有するシート、特に紙状シート、不織布状シートその他のシート状体を包含するものである。ここで、耐熱性有機合成重合体からなる短繊維の、合成繊維シートの全質量に占める比率は40~97質量%であり、好ましくは55~96質量%であり、さらに好ましくは、70~95質量%である。

[0013]

上記の耐熱性有機合成重合体からなる短繊維としては、繊維形成能を有し、好ましくは熱分解開始温度が330以上の芳香族ポリアミドからなる短繊維、溶融液晶性全芳香族ポリエステルからなる短繊維、ヘテロ環含有芳香族ポリマーからなる短繊維、及びポリエーテルエーテルケトンからなる短繊維などを用いることができ、これらの中でも、芳香族ポリアミド短繊維を用いることが好ましい。また、上記短繊維は単一種で使用されてもよいし、或はその2種以上を混合して使用してもよい。

[0014]

上記耐熱性有機合成重合体短繊維に用いられる芳香族ポリアミドは、ポリアミドを構成する繰り返し単位の80モル%以上(好ましくは90モル%以上)が、下記式(1)で表される繰り返し単位である芳香族ホモポリアミド、及び、芳香族コポリアミドを包含する

- N H - A r₁ - N H C O - A r₂ - C O - (1)

上記式(1)中、Ar $_1$ 及びAr $_2$ は、それぞれ、互に独立に、2価の芳香族基を表す。Ar $_1$ 及びAr $_2$ により表される2価の芳香族基は、下記式(2)のグループから選ばれることが好ましい。

【化1】

上記式(2)の2価の芳香族基の1個以上の水素原子が、ハロゲン原子、低級アルキル基、及びフェニル基の1種以上により置換されていてもよい。

[0015]

本発明の耐熱性合成繊維シートに用いられる上記芳香族ポリアミド繊維の製造方法及びその繊維特性については、例えば英国特許第1501948号公報、米国特許第3733964号公報、第3767756号公報、第3869429号公報、日本国特許の特開昭49-10032号公報、特開昭47-10863号公報、特開昭58-144152号公報、特開平4-65513号公報などに記載されている。

特に耐熱性の優れた芳香族ポリアミド繊維としてパラ型芳香族ポリアミド繊維があげられるが、これは前記式(1)において、 Ar_1 及び Ar_2 の合計モル量の50モル%以上がパラ配位の芳香族基である芳香族ポリアミドからなる繊維であり、具体的には、ポリパラフェニレンテレフタルアミド短繊維(デュポン(株)製、商標:ケブラー)や、コポリパラフェニレン・3,4~-オキシジフェニレン・テレフタルアミド短繊維(帝人(株)製、商標:テクノーラ)等が例示される。

特に後者は、不純イオンの含有量が少なく、このため電気絶縁性に優れているので、電気絶縁性合成繊維シート用として有用なものである。

[0016]

また、本発明の合成繊維シート用短繊維として、前記パラ型芳香族ポリアミド短繊維として、前記パラ型芳香族ポリアミド短繊維を用いてもよい。前記メタ型芳香族ポリアミド短繊維を用いてもよい。前記メタ型芳香族ポリアミドにおいて、Ar₁及びAr₂で表される2価の芳香族ポリアミドにおいて、Ar₁及びAr₂で表される2価の芳香族ポリアミドにおいて、Ar₁及びAr₂で表される2価の芳香族ポリアミドにおいて、Ar₁及びAr₂で表される2価の芳香族ポリアミドであって、例えば、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸、イソフタル酸等の一種又は二種以上と、ジアミンとしてメタフェニレンジアミン、4,4-ジアミノフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、キシリレンジアミン等の一種又は二種の出工程のよびでき、その一種では、ポリメタフェニレンイソフタルアミド、ポリメタキシレンテレフタルアミド、ポリメタフェニレンイソフタルアミド、ポリメタフェニレンデレフタルアミド、ポリメタキシレンテレフタルアミド、あるいはイソフタル酸クロライド、テレフタル酸クロライド、メタフェニレンイソアミドを共重合せしめた共重合芳香族ポリアミドなどあるこれらの中で、特に繰り返り出ていまである芳香族ポリアミドからなる短繊維は、高温高圧下で部分的に溶融し易く、バインダー効果をより発現し易いので、本発明の合成繊維シート用短繊維として好ましいものである。

[0017]

また、本発明の耐熱性合成繊維シートに用いられるパラ型芳香族ポリアミド短繊維の使用割合は、有機合成重合体からなる短繊維の全質量に対して、40質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましい。前記パラ型芳香族ポリアミド

20

30

40

短繊維の含有量が40質量%未満では、得られるシートにおいて、両端面が繊維軸に直交 する面に対して10度以上の角度をなす短繊維の効果が十分に得られないことがある。

[0018]

また、本発明の合成繊維シートにメタ型芳香族ポリアミド短繊維を用いる場合は、それ に、結合材としての役割を最大に発揮させるために、このメタ型芳香族ポリアミド短繊維 の製造工程において繊維の延伸倍率を5.0倍未満に制御することが好ましく、さらに好 ましくは、2.8倍未満であり、或は、未延伸の短繊維を用いることが好ましい。これら のなかでも、延伸倍率が1.1~1.5の範囲にある延伸メタ型芳香族ポリアミド短繊維 を用いることが特に好ましい。

[0019]

さらに、前記メタ型芳香族ポリアミド短繊維の製造工程において、できるだけ熱履歴が 与えられていないことが好ましい。その理由は、製造工程における延伸倍率が高くなるほ ど、また熱処理などの熱履歴を多く受けるほど、繊維の結晶化が進行して、得られる短繊 維の上記の軟化、溶融傾向が発現され難くなり、従って結合材としての性能が発揮され難 くなるからである。

[0020]

上記の芳香族ポリアミド繊維の中には、加熱等によって、繊維中に含有されている水分 (湿分)を除去(脱水、脱湿)する処理が施されたとき、繊維軸方向に収縮する傾向を示 すものと、伸長する傾向を示すものとがある。従って、上記熱収縮性芳香族ポリアミド繊 維と、熱伸長性芳香族ポリアミド繊維の配合比率を適宜に制御することにより、水洗い及 び乾燥工程を繰り返し施しても、寸法変化が小さく、耐熱寸法安定性及び耐湿寸法安定性 に優れた芳香族ポリアミド繊維シートを得ることができる。

[0021]

芳香族ポリアミド短繊維以外の、耐熱性有機合成重合体からなる短繊維としては、溶融 液晶性全芳香族ポリエステルからなる短繊維、ポリパラフェニレンベンゾビスチアゾール 及びポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールなどのヘテロ環含有芳香族ポリマーから なる短繊維、或いはポリエーテルエーテルケトンからなる短繊維などが挙げられる。

[0022]

次に、本発明の耐熱性合成繊維シートに含まれる、耐熱性有機合成重合体短繊維の全量 の40~100質量%を占める短繊維の各々は、図1に示されている端面形状を有する短 繊維である。図1において短繊維1の両端面1a,1bは、繊維軸2に直交する平面3に 対して、10度以上の、好ましくは15度以上の、更に好ましくは20度以上の角度 を なして傾斜している。このような短繊維の傾斜端面は、種々の方法により形成することが できる。例えば、フィラメントトウを切断して短繊維を製造するときに、ギロチンカッタ ーを使用し、その刃の長さ方向を、フィラメントトウの長手方向に直交する平面から所望 の角度、例えば10~30度傾けてフィラメントトウを切断する方法、或は、ロータリー カッターを用いて、フィラメントトウを、その長手方向に直交する平面から、所望の角度 をなすように、切断する方法などを用いることができる。

上記切断方式、切断装置、切断条件に応じて、切断端部に環状の突起部を形成させるこ とができる。

傾斜端面を有する環状突起体を短繊維両端部に形成するには、ギロチンカッターを用い る場合に、ロックウェル硬度指数がHrA80以上、好ましくはHrA85~95の材料 からなる切断用を用いる方法、及びロータリーカッターを用いる場合には、フィラメント トウに、 0 . 0 3 ~ 8 . 8 c N / d t e x (0 . 0 3 ~ 1 0 g f / d e)の張力を付与し ながら、10~300m/分の速度で切断する方法を用いることが有効である。

[0024]

すなわち、本発明の耐熱性合成繊維シートにおいて、前記耐熱性有機合成重合体からな る複数の短繊維の少なくとも一部分は、その長手方向に、互に離間した少なくとも2個の 環状突起部を有していることが好ましく、この場合、各環状突起部の最大径は、前記短繊 10

20

30

40

20

30

40

50

維の前記少なくとも2個の環状突起部の間の部分の平均直径の1.1倍以上であることが 好ましく、より好ましくは1.12~2.0倍である。

また前記耐熱性有機合成重合体からなる複数の短繊維の、その繊維軸に対し、10度以上の角度をなしている前記両端面が、前記環状突起部に形成されていることが好ましい。

[0025]

図 2 は、傾斜端面が、環状突起部に形成されている耐熱性有機合成重合体短繊維の一例の側面説明図である。

図2において、短繊維1の両端部に環状突起部4が形成されていて、短繊維1の繊維軸2に直交する平面上に投影された環状突起体の直径をd1で表し短繊維1の両環状突起部4の中間部分1cの平均直径をd2で表すと、比d1/d2の値は、前述のように1.1以上であることが好ましく、より好ましくは1.12~2.0である。また短繊維1の両端環状突起部4の外側端面4aは繊維軸2に直交する平面3に対して、角度をなして傾斜している。傾斜角は前述の通り10度以上であり、好ましくは、15~60度である。

上記傾斜端面を有する環状突起部は、合成繊維シートにおける短繊維の結着を強化し、 合成繊維シートの機械的強度、形状安定性及び寸法安定性を向上させる。

[0026]

また、耐熱性有機合成重合体短繊維として、このような傾斜端面を有する耐熱性有機合成重合体短繊維のみを用いてもよいが、耐熱性有機合成重合体短繊維の一部分として、他の短繊維と混合されていてもよく、この場合、傾斜端面を有する短繊維が全短繊維の合計質量の40重量%以上を占めており、50質量%以上を占めていることが好ましい。このような傾斜両端面を有する短繊維の含有率が40質量%未満では、短繊維の開繊性及び合成繊維シート中における分布の均一性が不十分となる。

[0027]

上記耐熱性合成重合体短繊維の単繊維繊度は、0.3 < 5.56 d t e x (0.3 < 5.0 d e)であることが好ましく、0.33 < 2.22 d t e x であることがより好ましい。前記短繊維単繊維繊度が0.33 d t e x 未満の場合は、繊維製造技術上困難な点が多く、断糸や毛羽が発生して良好な品質の繊維を安定して生産することが困難になることがあり、さらに製造コストも高くなることがある。一方、それが5.56 d t e x を超えると繊維の機械的物性、特に機械的強度が不十分になることがある。なお、これらの耐熱性合成重合体短繊維は、その一部が機械的にフィブリル化されていてもよいが、その割合は50 質量%以下であることが好ましく、フィブリル化短繊維の含有割合が50 質量%を超えると、合成繊維シートに含浸される配合ワニスの含浸性が不十分になることがある。

[0028]

前記耐熱性合成重合体短繊維の繊維長は、1~60mmの範囲内にあるものが好ましく用いられ、より好ましくは2~40mmである。特に、湿式抄造法により合成繊維シートを形成する場合においては、前記耐熱性短繊維の繊維長は2~12mmの範囲内にあることが好ましい。この繊維長が1mm未満では、得られる合成繊維シート(繊維集合体)の機械的物性が不十分なものとなることがある。一方、前記繊維長が60mmを超えると、湿式抄造工程において短繊維の分散性等が不十分になり得られる繊維シートの均一性が不十分になり、かつ機械的物性(強度など)が不十分なものとなることがある。

[0029]

次に、本発明の合成繊維シートに用いられる、耐熱性有機合成重合体からなるフィブリッドとは、湿式抄造工程において、シート形成用短繊維に対してバインダー性能を有する複数の微小のフィブリルを有する、薄葉状又は鱗片状の小片、或は、ランダムにフィブリル化された微小繊維片の総称である。前記フィブリッドは、例えば、特公昭35-11851号公報、特公昭37-5732号公報等に記載された方法により、有機系合成重合体溶液に、この合成重合体用沈澱剤を、剪断力を付与しながら混合することにより製造方法、或は、特公昭59-603号公報に記載された方法により、光学的異方性を示す高分子重合体溶液から成形された分子配向性を有する成形物に、叩解等の機械的剪断力を与えてこれをランダムにフィブリル化させる方法(なお、この様なフィブリッドは「合成パルプ

30

40

50

」と称されることがある。)により製造することができる。上記フィブリッド製造方法の うち前者の方法によるものが本発明の合成繊維シートに好ましく用いられる。

[0030]

上記フィブリッド製造原料として用いられる耐熱性有機合成重合体は、繊維形成性、若しくは、フィルム形成性を有する有機合成重合体であって、熱分解開始温度が330 以上のものから選ぶことが好ましい。

耐熱性フィブリッド形成用合成重合体としては、例えば、芳香族ポリアミド、芳香族ポリエステル、ヘテロ環含有芳香族ポリマー等を用いることができるが、それらの中でも、特に、ポリメタフェニレンイソフタルアミド(デュポン(株)製、商標:ノーメックス)が好ましく、さらに、不純イオン含有量の少ないコポリパラフェニレン・3 , 4 ' - オキシジフェニレン・テレフタルアミド(帝人(株)製、商標:テクノーラ)、及びp-ヒドロキシ安息香酸と2 , 6 - ヒドロキシナフト工酸の共重合体からなり、平衡水分率の小さな溶融液晶性芳香族ポリエステル((株)クラレ製、商標:ベクトラン)も好適であり、さらに、特に高い耐熱性が要求される場合には、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール(東洋紡績(株)製、商標:ザイロン)を用いることが好ましい。

[0 0 3 1]

本発明の耐熱性合成繊維シートにおいて、バインダーとしてフィブリッドのみが用いられるときは、シートの全質量に対する耐熱性有機合成重合体フィブリッドの含有率の範囲は3~60質量%であり、好ましくは4~45質量%であり、さらに好ましくは、5~30質量%であるのである。本発明の耐熱性合成繊維シート中の前記フィブリッドの含有率が3質量%未満では、シート製造工程、特に湿式抄造工程においてシート形成に必要な抗張力(引張り強さ)をシートに付与することができず、また、それが60質量%を超えると、得られる耐熱性合成繊維シートの嵩密度が過大となり(下記に示す好ましい嵩密度の範囲の上限:1.13g/cm³を超える)、シートに対する配合ワニスの含浸性が不十分になる。

[0032]

上記フィブリッドの含有率を上記範囲内で比較的低めに設定する場合には、例えば、特公昭35-11851号公報又は特公昭37-5732号公報等に記載された製造方法(沈澱剤添加、剪断法)によって製造されたフィブリッドを用いることが好ましく、また、混合比率を比較的高めに設定する場合には、特公昭59-603号公報に記載された方法(分子配向性成形体の叩解性)により製造されたフィブリッドを用いることが好ましい。勿論これら両製造方法のそれぞれにより製造されたフィブリッドを混合使用してもよい。

前者の方法(沈澱剤添加、剪断法)によるフィブリッドを用いると、嵩密度の高い耐熱性合成繊維シートの作製が可能となり、逆に、後者の方法(分子配向性成形体の叩解性)によるフィブリッドを用いると、嵩密度の低い耐熱性合成繊維シートの作製が可能となる。従って、上記フィブリッドのいずれを用いるのか、又は、両者の混合比率をどのようにするかは、得られる耐熱性合成繊維シートの用途、例えば電気回路板用積層物の要求特性に応じて設定することができる。

[0033]

また、前記のように耐熱性有機合成重合体短繊維の中には、繊維中に含有する水分(湿分)の脱水(脱湿)処理、例えば加熱処理を施すと繊維はその繊維軸方向に伸長、又は、収縮する傾向を示す繊維がある。同様に、耐熱性有機合成重合体フィブリッドの中にも、上記と同様に処理すると、薄葉状又は鱗片状フィブリッドが、その長さ方向に収縮、又は、伸長する傾向を示すものがある。従って、脱水伸長性フィブリッドと、脱水収縮性フィブリッドとを、その特性値に応じて適当な混合比率で組み合わせて用いることにより、水洗及び乾燥を繰り返しても、寸法の変化がなく、又は少なく、耐熱寸法安定性及び耐湿寸法安定性に優れた耐熱性合成繊維シートを得ることができる。

[0034]

また、前記耐熱性有機合成重合体フィブリッドは、シート形成工程、例えば湿式抄造工程において、短繊維を互に結合させるバインダーとしての機能を有する。しかしその結合

20

30

40

50

力(接着力)は、熱硬化性の樹脂、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、又はフルオロ重合体樹脂等に比べて低いため、フィブリッドの代りに、又はフィブリッドとともに前記熱硬化性樹脂から選択された有機系樹脂バインダーを用いてシート成形工程(湿式抄造工程)におけるシート成形性能を高めることができる。この場合、前記樹脂バインダーは、フィブリッドの代替物として使用するため、フィブリッドと樹脂バインダーを併用するときには、添加した樹脂バインダーの量だけ、フィブリッドの量を減少することができる。特に、分子内にエポキシ官能基を有し、かつ水分散可能なエポキシ系の樹脂を、樹脂バインダーとして用いたとき、得られる合成繊維シートは、プリプレグ工程において使用される配合ワニスとに対し良好な相溶性を示し、品質良好な製品が得られる。

[0035]

前記フィブリッドとともに樹脂バインダーが用いられる場合、この樹脂バインダーの、本発明の耐熱性合成繊維シートの全質量に対する配合比率は、25質量%以下であることが好ましく、より好ましくは20質量%以下である。前記樹脂バインダーの配合比率が、それを含む耐熱性合成繊維シートの全質量の25質量%を超えると、シート成形工程(湿式抄造工程)における樹脂バインダーのマイグレーション現象を抑制が不十分になることがあり、従ってこの樹脂バインダーのマイグレーションにより、シートの表裏部分と中層部分との層間接着力が不均一となることがある。この場合、得られたシートにカレンダー工程を施したとき、シートの中層部に分布している短繊維の配向性が不均一になり、かつ繊維密度分布の均一性が低下し、結局、得られる合成繊維シートの品質が不満足なものになることがある。

[0036]

また、本発明の耐熱性合成繊維シートの製造において、シート成形工程(湿式抄造工程)における短繊維の分散性が非常に良好であるため、樹脂バインダーを単独で使用した場合においても、短繊維ウェブ内に速やかに浸透し、しかもその含有量が、特定比率までは、シート形成工程(湿式抄造工程)における樹脂バインダーのマイグレーション現象を抑制できる。バインダーとして樹脂バインダーのみが用いられる場合、樹脂バインダーが本発明の耐熱性合成繊維シートの全質量に占める割合は、3~60質量%であり、3~20質量%であることが好ましく、より好ましくは4~15重量%である。樹脂バインダーの混合比率が3重量%未満では、フィブリッドを併用させた時と同様に、シート成形工程(湿式抄造工程)でシート形成に必要な抗張力(引張り強さ)をシートに付与することができないことがあり、また混合比率が60質量%を超えると、フィブリッドを併用させた時と同様に、シート成形工程(湿式抄造工程)における樹脂バインダーのマイグレーション現象を抑制できなくなることがある。

[0037]

本発明の耐熱性合成繊維シートは、従来から既知の抄紙方法を利用して製造することができる。すなわち、耐熱性合成重合体短繊維例えば、芳香族ポリアミド短繊維の所定量及び必要によりフィブリッドの所定量を秤量し、これを水中に投入して均一分散させ、短繊維濃度又は、短繊維とフィブリッドとの合計濃度が約0.15~0.40質量%の範囲内になる様に水性スラリーを調製し、このスラリー中に必要に応じて、分散剤及び/又は粘度調整剤を加えた後、長網式又は丸網式等の抄紙機による湿式抄造法で湿紙を形成し、この湿紙に、必要により、有機系樹脂バインダー樹脂を所定の固形分比率の質量になるようにスプレー方式等の塗布により付与した後、乾燥し、得られた乾燥シートを、必要により所定の嵩密度となるように、加熱加圧処理して耐熱性合成繊維シートを得ることができる

[0038]

例えば、合成繊維シートに、カレンダー機を用いて加熱加圧処理を施す場合は、直径約15~80cmの1個の硬質表面ロールと、直径約30~100cmの1個の表面変形可能な弾性ロールとの間で、または、より好ましくは、直径約20~80cmの2個の硬質表面ロール同士の間でカレンダー処理を施せばよい。その際のカレンダー処理温度は、耐

30

40

50

熱性有機合成重合体フィブリッドを軟化または部分溶融させて、そのバインダー成分としての機能を充分に発揮させるためには、 $220 \sim 400$ の温度範囲内に設定することが好ましく、より好ましくは、 $250 \sim 350$ であり、さらに好ましくは、 $280 \sim 330$ であり、上記温度範囲内のカレンダー処理によって、良好な短繊維結合結果が得られる。また、カレンダー処理圧力は、 $1470 \sim 2450$ N / c m ($150 \sim 250$ k g / c m) の範囲内の線圧力に制御することが好ましく、より好ましくは、 $1764 \sim 2450$ N / c m ($180 \sim 250$ k g / c m) である。また、前記カレンダーによる加熱加圧処理は、カレンダー機による 1500 の処理でもよいが、厚さ方向に一層均質なシートを得るためには、予備的加熱加圧処理を施す 2500 R の処理を行うことが好ましい。

このような加熱加圧加工処理により、耐熱性合成繊維シートの嵩密度を $0.45~1.13~g/cm^3$ に調整することが好ましく、より好ましくは、 $0.50~0.88~g/cm^3$ であり、更に好ましくは、 $0.55~0.75~g/cm^3$ である。

[0039]

本発明の耐熱性合成繊維シートから電気回路板用積層物を製造する工程には、通常、約 2.2.0 の高温で熱処理する工程が含まれるため、この熱処理温度以上の熱履歴を、本発 明の耐熱性合成繊維シートに予め付与しておかないと、上記熱処理工程において耐熱性合 成繊維シートに、熱寸法変化及び/又は内部歪みが生じ、このため、得られる製品の耐熱 寸法安定性及び耐変形性が不十分になるという問題を生ずる。このため本発明の耐熱性合 成繊維シートに、温度:280 ~330 、線圧:1764~2450N/cm(18 0~250kg/cm)の条件下でカレンダー処理を施すことが好ましい。この条件下で カレンダー処理された耐熱性合成繊維シートは、例えば、それを温度280 において5 分間熱処理することによる熱寸法変化率は0.30%以下という低いものであって、耐熱 寸法安定性に優れており、その嵩密度も 0 . 5 5 ~ 0 . 7 5 g / c m³範囲内にあり、引 張強さ及び層間剥離強さも実用上十分高いものが得られる。従って、上記カレンダー処理 された本発明の耐熱性合成繊維シートは、電気回路板用積層物及びその製造工程で要求さ れる諸特性を充分に満たすことができる。なお、前記カレンダー処理における加熱加圧条 件が、 4 0 0 、 2 4 5 0 N / c m (2 5 0 k g / c m)を超えると、得られるシートの嵩 密度が1.13g/cm³を超えることがある。また、前記条件下の加熱加圧加工処理に より、シートを構成する短繊維の結晶化等が進むため得られる耐熱性合成繊維シートの吸 水率が低下するから、シートの平衡水分率を3.5%以下に制御することも可能である。 [0040]

耐熱性合成重合体短繊維及びフィブリッドは、7.5%以下の平衡水分率を有することが好ましい。その平衡水分率があまりに高いと(7.5%を超える場合)、得られるシートに加熱加圧加工を施しても、得られた耐熱性合成繊維シートの平衡水分率が3.5%を超えることがある。シートの平衡水分率が3.5%を超えると絶縁性などの電気特性に悪影響を与えるので好ましくない。従って、電気回路板用積層物の基材として使用される耐熱性合成繊維シートにおいては、それに含まれる耐熱性短繊維及び耐熱性フィブリッドの選択と配合割合の設定には慎重な注意を要する。

[0041]

なお、本発明の耐熱性合成繊維シートの平衡水分率は、JIS L1013に準拠し、下記の方法により測定する。すなわち、供試耐熱性合成繊維シートを、温度120 の雰囲気中で絶対水分含有率=0まで乾燥した後、この絶乾状態における供試耐熱性合成繊維シートの質量を測定した。次に、このシートを、温度20 、相対湿度65%RHの雰囲気中において72時間放置して吸湿量を平衡状態にした後、この吸湿耐熱性合成繊維シートの質量を測定し、この重量の、前記絶乾質量に対する割合(%)を算出し、これを、供試シートの平衡水分率とする。

[0042]

本発明の耐熱性合成繊維シートは、シートを構成する短繊維のなかの、耐熱性有機合成重合体からなる短繊維において、その全量の40~100質量%を占める短繊維の各々の両端面が当該繊維の繊維軸に直交する面に対して10度以上の好ましくは15度以上の、

更に好ましくは20度以上の角度をなし傾斜しているので、短繊維同士が、シート形成工程(抄造工程)において容易に離解して均一に分散し、かつバインダー性能を有するフィブリッド及び / 又は樹脂バインダーを介して、均一に、且つ、強固に結合される。このため、本発明の耐熱性合成繊維シートは、比較的低い嵩密度を有していても高い引張強さと高い層間剥離強さを有し、かつ温度及び湿度の変化に起因する、シートの厚さ方向及びたて、よこ方向の寸法変化が小さいという特徴を有する。さらに、本発明の耐熱性合成繊維シートは、配合ワニスなどに対する含浸性も良好であり、プレス積層成形工程における短繊維の局部的な移動も少なく、従って均一な積層物の成形が可能である。

[0043]

実施例

本発明を下記実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

なお、実施例で用いた試験片の作成方法、及びその評価方法は下記の通りであった。

[0044]

(1)試験片の作成

<u>(a)繊維軸に直交する平面に対して10度以上の角度をなす両端面を有するパラ型芳香族ポリアミド繊維の製造</u>

繊度: 0.33~5.56 d t e x (0.3~5.0 d e)を有する複数のパラ型芳香族ポリアミドマルチフィラメントヤーンに水を付与しながら引き揃え、合計繊度が約 1.11, 0.00 d t e x (1.00, 0.0 d e)になるように集束した後、得られたマルチフィラメントトウを、ロックウェル硬度が H r A 9.1 である刃を搭載したギロチンカッターを使用して、前記刃が前記マルチフィラメントトウの長手方向に直交する平面に対して 3.2 度の角度をなすように、所定の長さ(2~1.2 mm)にカットすることにより、切断面が繊維軸に直交する平面に対して 3.2 度の角度をなす芳香族ポリアミド短繊維を作製した。

この際、短繊維の両端には環状突起が形成されており、その最大径: d₁と、前記両突起部の間を細径部の平均径: d₂との比率: d₁ / d₂は1 . 1 2 であった。

また、比較用として、繊度: 0 . 3 3 ~ 5 . 5 6 d t e x の複数の芳香族ポリアミドマルチフィラメントヤーンに水を付与しながら引き揃え、合計繊度が約 1 1 1 , 0 0 0 d t e x (1 0 0 , 0 0 0 d e)になるように集束し、このマルチフィラメントトウを、ロックウェル硬度がHrA9 1 である刃を搭載し、かつ刃先線速度: 5 m /分で回転する、ロータリーカッターを用いて長さ 2 ~ 1 2 m m にカットすることにより、切断面が繊維軸に直交する平面に対して 5 度の角度をなす芳香族ポリアミド短繊維を作製した。

このとき、得られた短繊維の両端部には環状突起が形成されており、その最大径: d_1 と、これら両突起部の中間部分の平均径: d_2 との比率: d_1/d_2 は1.03であった。

さらに、比較のために繊度: 0.33~5.56 d t $e \times o$ 複数の芳香族ポリアミドマルチフィラメントヤーンに水を付与しながら引き揃え、合計繊度が約 1.11,000 d t $e \times (100,000$ d e) になるように集束し、ギロチンカッターにより、その刃を傾けることなく長さ 2~12 mmにカットすることにより、切断面が繊維軸に直交する平面にたいして 3 度の角度をなす芳香族ポリアミド短繊維を作製した。

この際、短繊維の両端部には環状突起が形成されており、その最大径: d_1 と、これら両突起部の中間部の平均径: d_2 との比率: d_1/d_2 は1.15であった。

[0045]

(b) 芳香族ポリアミド繊維シートの製造

前記(a)に記載の芳香族ポリアミド短繊維、及び、下記実施例にそれぞれ記載された芳香族ポリアミド短繊維及び有機系合成重合体からなるフィブリッドを水中に分散させ、得られた水性スラリーから湿式抄造方法により合成繊維シートを抄造し、この合成繊維シートを温度:110 で乾燥し、さらに、乾燥シートに対して、1対の金属ロールを有するカレンダー装置により、温度:200 ~350 、線圧力:1960N/cm(200kg/cm)、カレンダー速度:4m/分の条件でカレンダー処理を施し耐熱性合成繊維シートを作製した。

10

20

30

[0046]

(c) プリプレグの製造

前記(b)に記載の耐熱性合成繊維シートを基材として用い、この基材に樹脂ワニスを含浸させた。この樹脂ワニスは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、ノボラック型エポキシ樹脂とを、質量比10:90~50:50で混合し、この混合樹脂に、硬化剤を、前記硬化剤のフェノール性ヒドロキシル基当量の、前記混合樹脂のエポキシ当量に対する比が、0.6~1.3となる配合量で添加し、さらに、硬化促進剤を、前記硬化促進剤の固形分質量が前記混合樹脂の全固形分質量に対して0.001~1質量%になる配合比で添加し、さらに溶媒を添加して、この溶媒溶液中の前記混合樹脂、硬化剤及び硬化促進剤の濃度が40~70質量%になるようにコントロールして調製された。また含浸方法としては、前記基材を塗工機に供して前記樹脂ワニスにより連続的に含浸し、前記溶剤を含浸シートから乾燥させてプリプレグを作製した。

[0047]

(d) プリント配線基板の製造

前記(c)に記載のプリプレグの両面上に、厚さ:35 μ mの電解銅箔を重ね、圧力:20~50kg/cm²、積層温度:0~260 の条件下に60分間の熱圧着処理を施した。このときの積層温度は、使用された含浸樹脂の種類及び硬化温度に応じて適宜設定した。

[0048]

(2)短繊維両端面と、繊維軸に直交する平面とのなす角

供試短繊維100本を光学顕微鏡により観察し、それぞれの短繊維について、第1図又は第2図に示す如く、繊維軸2に直交する平面3と端面1a,1b又は4a,4bとのなす角を測定し、その平均値を求めた。

(3)シートの嵩密度

JIS C-2111の6.1に準拠する方法で測定した。

(4)シートの引張強さ

定速伸長型引張試験機を用い、JIS С-2111の7に準拠する方法で測定した。

(5)シートの熱寸法変化率

高精度二次元座標測定機(ムトウ工業株式会社製)を用い、寸法:長さ250mm×幅50mmの試料を、シートの長手方向及び横手方向にそれぞれ5枚採取し、各試料の長さ方向について、熱処理前と温度280 で5分間熱処理した後の長さを測定し、下記計算式により熱寸法変化率を算出した。得られた長手方向及び横手方向に採取された試料のデータの平均値を求めた。

熱寸法変化率(%) = {(|熱処理前の長さ-熱処理後の長さ|)/熱処理前の長さ} × 1 0 0

[0049]

(6) プリント配線基板の耐クラック性

前記(1)(d)に記載のプリント基板用積層体の最表層部の銅箔にエッチング処理を施し、その上にレジストをコーティングして、配線回路が形成されたプリント配線基板用積層体試験片を作製し、これを、-55-+125 の温度範囲にて昇降温を400 サイクル繰り返し、この試験片を切断し、この切断面において、特に、配線銅箔とレジストとの境界近辺を、デジタルハイスコープシステム(KH-2400 DP; (株) HIROX)とカラービデオプリンター(US-2300; ソニー(株))を用いて拡大して観察し、クラックの発生状況を下記の3段階に評価表示した。

3:クラック発生なし(試験片のランダムに選ばれた15箇所を観察し、クラックの発生が1箇所も認められなかったもの)

2:クラック発生微量(試験片のランダムに選ばれた15箇所を観察し、微少なクラックの発生が1箇所のみ認められたもの)

1:クラック発生多量(試験片のランダムに選ばれた15箇所を観察し、クラックの発生が2箇所以上認められたもの)

10

20

30

50

[0050]

(7)積層物の変形量

高純度のプロム化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、及びオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の質量比が25/75の混合樹脂に、硬化剤として、ジシアンジアミドを、前記混合樹脂のエポキシ当量に対し、硬化剤のフェノール性ヒドロキシル基当量が0.8になる配合量で添加し、また硬化促進剤として2-エチル-4メチルイミダゾールを、前記混合樹脂の全固形分質量に対する硬化促進剤の固形分質量の比が0.03質量%になる配合比で添加し、配合して、エポキシ樹脂組成物を調製し、この組成物をメチルエチルケトンとメチルセルソルブの混合溶媒中に、前記エポキシ樹脂組成物の濃度が60質量%になるように溶解して、配合ワニスを調製した。この配合ワニスを、前記芳香族ポリアミド繊維シートに含浸させた後、温度110~120 で5~10分間乾燥して、Bステージのプリプレグシートを作製した。このプリプレグシート中の含浸樹脂分の体積含有率は55%であった。

前記プリプレグシートを、厚さ: 18μ の銅箔の両面に積層し、さらに、その両外側に同一の銅箔を積層し、この積層体をホットプレスに供して、これに減圧下で 170×4 0 kg/cm×50分間の条件でプレスを施し、含浸された樹脂を硬化せしめて電気回路板用積層物を作製し、これに、更に熱風乾燥機内で温度 200 で約 20 分間の硬化処理を施した。

得られた電気回路板用積層物を150mm角に裁断し、当該積層物の両面の銅箔に部分的エッチングを施し、銅箔の端部から20mmの幅の枠状部分を残して、その内側の11 0mm角相当部分を除去して、評価テスト用のサンプルを作製した。

この部分的にエッチングされた電気回路用積層物を、260 で10分間熱処理し、このときに発生した中央部分を起点とする最大変形量を測定し、これを供試積層物の変形量とした。

[0051]

(8)高湿度下での絶縁抵抗値(BDV)

前記(7)に記載の電気回路板用積層物の片面に、0.15mm間隔の櫛型パターンの電極をエッチングにより形成し、温度60 、相対湿度95%RHの雰囲気内で、この櫛形電極間に35Vの直流電圧を印加しながら1000時間保管した。次に、この櫛形電極を温度:20 、相対湿度:60%RHの雰囲気内に1時間保管後、この櫛形電極間に直流電圧(35~90V)を60秒間印加して、その絶縁抵抗値(・cm)を測定した。

〔実施例1〕

[0052]

耐熱性有機合成重合体短繊維として、コポリパラフェニレン・3 , 4 , - オキシジフェニレン・テレフタルアミドからなり、単繊維繊度:1 . 6 7 d t e x (1 . 5 d e)、繊維長:3 m m、平衡水分率:1 . 8 %の短繊維(帝人(株)製、商標:テクノーラ(TECHNORA)): 9 5 重量%と、耐熱性の有機合成重合体フィブリッドとして、ポリメタフェニレンイソフタルアミド(デュポン(株)製、商標:ノーメックス(NOMEX))からなるフィブリッド:5 重量%とを、パルパーにより、水中に離解分散させ、これに分散剤(松本油脂(株)製、商標:YM-80)を0.03%濃度になるように添加して、繊維濃度:0 . 2 0 重量%の抄造用短繊維/フィブリッドスラリーを作製した。

但し、コポリパラフェニレン・3 , 4 '- オキシジフェニレン・テレフタルアミドからなる短繊維は、前記(1)(a)に示した方法により、その切断面と繊維軸に直交する平面とのなす角が32度、両端に形成された環状突起部の最大径: d_1 と、該突起部間の細い部分の平均径: d_2 との比率: d_1 / d_2 が1.12となるようにカットされたものであった。

次に、タッピー式角型手抄機を用いて、前記抄造用スラリーを紙状シートに抄造し、軽く加圧脱水後、温度 1 6 0 の熱風乾燥機中で約 1 5 分間乾燥して、芳香族ポリアミド繊維シートを作製した。

次に、このシートを、直径約400mmの一対の硬質表面金属ロールからなるカレンダ

10

20

30

40

ー機に供し、温度 2 3 0 、線圧: 1 6 0 k g / c mの条件下で加熱・加圧した後、さらにこれを直径約 5 0 0 m mの一対の硬質表面金属ロールからなる高温ハイカレンダー機に供して、温度: 3 2 0 、線圧: 2 0 0 k g / c mの条件で加熱、加圧して、前記のポリメタフェニレンイソフタルアミドからなるフィブリッドを軟化・部分溶融させて、コポリパラフェニレン・ 3 , 4 ' - オキシジフェニレン・テレフタルアミド短繊維との接着を強固ならしめた。坪量: 7 2 g / m²の耐熱性芳香族ポリアミド繊維シートが得られた。この耐熱性繊維シートの平衡水分率は 1 . 9 % であった。

得られた芳香族ポリアミド繊維シートの構成成分を表 1 に示し、使用された繊維の繊維軸と直交する平面とのなす端面角及び d_1/d_2 を表 2 に示し、さらに、該芳香族ポリアミド繊維シートを用い、前記(1)(c)に記載の方法により配合ワニスを含浸させてプリプレグシートを作製し、該プリプレグシートを使用して前記(1)(d)に記載の方法により製造した電気回路板用積層物について諸特性を評価した結果を表 3 に示す。

〔実施例2~4及び比較例1~2〕

[0053]

実施例 2 ~ 4 及び比較例 1 ~ 2 の各々において、実施例 1 と同様にして耐熱性合成繊維シートを作製し、プリプレグシートを作製し、電気回路板用積層物を作製し、諸特性を測定した。但し、実施例 1 において用いられるコポリパラフェニレン・3 , 4 ' ・オキシジフェニレン・テレフタルアミド短繊維とポリメタフェニレンイソフタルアミドフィブリッドとの混合比率を、表 1 に示すように変更した。得られた芳香族ポリアミド繊維シートの構成、 d 1 / d 2 比、積層物の諸特性を表 1 , 2 及び 3 に示す。

〔実施例5〕

[0054]

実施例 2 と同様の実験を行った。但し、実施例 2 において用いられた短繊維(商標:テクノーラ)の代りに、ポリパラフェニレンテレフタルアミド短繊維(単繊維繊度: 1.58 d t e x (1.42 d e)、繊維長: 3 m m、デュポン(株)製、商標:ケブラー(K E V L A R)): 9 0 重量%を用いた。この短繊維の端面傾斜角は 3 5 度であり、その両端に形成された環状突起部の最大径 d_1 と、その中間部の平均径 d_2 との比 d_1 / d_2 が、 1.1 7 であった。得られた芳香族ポリアミド繊維シートの構成、 d_1 / d_2 比、積層物の諸特性を表 1 , 2 及び 3 に示す。

〔実施例6〕

[0055]

実施例 2 と同様の実験を行った。但し、実施例 2 において用いられたテクノーラ(商標)短繊維の代りに、コポリパラフェニレン・3 , 4 , - オキシジフェニレン・テレフタルアミド短繊維(単繊維繊度:1 . 6 7 d t e x (1 . 5 d e)、繊維長:3 mm、平衡水分率:1 . 8 %、帝人(株)製、商標:テクノーラ):7 5 重量%と、ポリメタフェニレンイソフタルアミド短繊維(製造工程における延伸倍率が1.4 倍、単繊維繊度:3 . 3 3 d t e x (3 . 0 d e)、繊維長:6 mm、帝人(株)製、商標:コーネックス):1 5 重量%とを用いた。得られた芳香族ポリアミド繊維シートの構成、 d_1/d_2 比、積層物の諸特性を表 1 , 2 及び 3 に示す。

〔実施例7〕

[0056]

実施例 2 と同様の実験を行った。但し、耐熱性有機合成重合体からなるフィブリッドとして、ポリメタフェニレンイソフタルアミド (デュポン(株)製、商標:ノーメックス)からなるフィブリッド: 7 重量%を用い、さらに、シート抄造後に、得られた湿潤シートに、ビスフェノール A エピクロルヒドリン型水分散性エポキシ樹脂バインダー (大日本化学工業(株)製)の水希釈液(固形分濃度: 5 重量%)を、この樹脂の固形分付着量が 3 重量%になるようにスプレーした。得られた芳香族ポリアミド繊維シートの構成、 d_1/d_2 比、積層物の諸特性を表 1 , 2 及び 3 に示す。

〔実施例8〕

[0057]

20

30

40

実施例3と同様の実験を行った。但し、耐熱性の有機合成重合体からなるフィブリッドとして、ポリパラフェニレンテレフタルアミドからなるフィブリッド(テイジントワロン(株)製、商標:トワロン(TWARON)パルプ):20重量%を用い、さらに、抄造後に、得られた湿潤シートにビスフェノールAエピクロルヒドリン型水分散性エポキシ樹脂バインダー(大日本化学工業(株)製)の水希釈液(固形分濃度:5重量%)を、この樹脂の固形分付着量が5重量%になるようにスプレーした。得られた芳香族ポリアミド繊維シートの構成、d₁/d₂比、積層物の諸特性を表1,2及び3に示す。

〔実施例9〕

[0058]

実施例 6 と同様の実験を行った。但し、実施例 6 に用いられたポリメタフェニレンイソフタルアミドからなる短繊維に代えて、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール(東洋紡績 (株) 製、商標:ザイロン(ZYLON))からなる短繊維を用いた。この短繊維の端面傾斜角は 4 0 度であり、また、短繊維の端部に形成された環状突起の最大径: d_1 と、両突起部の中間部の平均径: d_2 との比率: d_1 / d_2 は 1 . 2 2 であった。得られた芳香族ポリアミド繊維シートの構成、 d_1 / d_2 比、積層物の諸特性を表 1 , 2 及び 3 に示す

〔実施例10〕

[0059]

実施例 6 と同様の実験を行った。但し、実施例 6 に用いられたポリメタフェニレンイソフタルアミドからなる短繊維に代えて、p - ヒドロキシ安息香酸と 2 , 6 - ヒドロキシナフト工酸の共重合体からなる溶融液晶性芳香族ポリエステル((株) クラレ製、商標:ベクトラン(V E C T R A N))からなる短繊維を用いた。この短繊維の両端面の傾斜角は 2 4 度であり、また、短繊維の端部に形成された環状突起の最大径: d_1 と、この両突起部の中間部分の平均径: d_2 との比率: d_1 / d_2 は 1 . 1 4 であった。得られた芳香族ポリアミド繊維シートの構成、 d_1 / d_2 比、積層物の諸特性を表 1 , 2 及び 3 に示す。

〔実施例11〕

[0060]

実施例 6 と同様の実験を行った。但し、実施例 6 に用いられたポリメタフェニレンイソフタルアミドからなる短繊維に代えて、ポリエーテルエーテルケトン(帝人 (株) 製)からなる短繊維を用いた。この短繊維の端面の傾斜角は 2 8 度であり、また、短繊維の端部に形成された環状突起の最大径: d_1 と、両突起部の中間部分の平均径: d_2 との比率: d_1 / d_2 は 1 . 1 9 であった。得られた芳香族ポリアミド繊維シートの構成、 d_1 / d_2 比、積層物の諸特性を表 1 , 2 及び 3 に示す。

〔実施例12〕

[0061]

実施例2と同様の実験を行った。但し、実施例2に用いられたポリメタフェニレンイソフタルアミドからなるフィブリッドに代えて、コポリパラフェニレン・3,4 '-オキシジフェニレン・テレフタラミドからなるフィブリッドを用いた。得られた芳香族ポリアミド繊維シートの構成、d1/d2比、積層物の諸特性を表1,2及び3に示す。

〔実施例13〕

[0062]

実施例 2 と同様の実験を行った。但し、実施例 2 に用いられたポリメタフェニレンイソフタルアミドからなるフィブリッドに代えて、 p - ヒドロキシ安息香酸と 2 , 6 - ヒドロキシナフト工酸とを共重合体して得られた溶融液晶性芳香族ポリエステルからなるフィブリッドを用いた。得られた芳香族ポリアミド繊維シートの構成、 d_1/d_2 比、積層物の諸特性を表 1 , 2 及び 3 に示す。

〔実施例14〕

[0063]

実施例2と同様の実験を行った。但し、実施例2に用いられたポリメタフェニレンイソフタルアミドからなるフィブリッドに代えて、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾー

10

20

30

40

ルからなるフィブリッドを用いた。得られた芳香族ポリアミド繊維シートの構成、 d_1/d_2 比、積層物の諸特性を表 1 , 2 及び 3 に示す。

[比較例3]

[0064]

耐熱性有機合成重合体短繊維として、コポリパラフェニレン・3 , 4 , - オキシジフェニレン・テレフタルアミドからなり、単繊維繊度:1 . 6 7 d t e x (1 . 5 d e)、繊維長:3 m m、平衡水分率:1 . 8 %を有する短繊維(帝人(株)製、商標:テクノーラ) 7 5 重量%と、ポリメタフェニレンイソフタルアミドからなり、製造工程における延伸倍率が1. 4 倍であり、短繊維繊度:3 . 3 3 d t e x (3 . 0 d e)、繊維長:6 m m を有する短繊維(帝人(株)製、商標:コーネックス(CONEX)) 1 5 重量%とを用い、さらに、耐熱性有機合成重合体からなるフィブリッドとして、ポリメタフェニレンイソフタルアミド(デュポン(株)製、商標:ノーメックス)からなるフィブリッド:1 0 重量%とを、パルパーにより水中に離解分散させ、これに分散剤(松本油脂(株)製、「YM-80」)を0.03%濃度になるように添加して、繊維濃度:0 . 2 0 重量%の抄造用スラリーを調製した。

但し、コポリパラフェニレン・3 , 4 '- オキシジフェニレン・テレフタルアミドからなる短繊維及びポリメタフェニレンイソフタルアミドからなる短繊維は、前記(1)(a)に記載の方法により、その端面の傾斜角がともに 5 度であり、両端に形成された環状突起の最大径: d_1 と、両突起部の中間部の平均径: d_2 との比率: d_1 / d_2 が、それぞれ 1 . 0 3 及び 1 . 1 2 となるようにカットされたものであった。

得られた芳香族ポリアミド繊維紙の構成成分を表 1 に、使用した繊維の繊維軸と垂直な面とのなす角及び d_1/d_2 を表 2 に、また、該芳香族ポリアミド繊維紙を用い、前述の方法により配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、該プリプレグ紙を使用して製造した電気回路板用積層物の諸特性を表 3 に示す。

〔比較例4〕

[0065]

比較例 3 と同様の実験を行った。但し、比較例 3 に用いられたポリメタフェニレンイソフタルアミドからなる短繊維に代えて、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールからなる短繊維を用いた。この短繊維の両端面の傾斜角は 4 度であり、また、両端部に形成された環状突起の最大径: d_1 と、両突起部の中間部分の平均径: d_2 との比率: d_1 / d_2 は 1 . 1 9 であった。得られた芳香族ポリアミド繊維シートの構成、 d_1 / d_2 比、積層物の諸特性を表 1 , 2 及び 3 に示す。

〔比較例5〕

[0066]

比較例 3 と同様の実験を行った。但し、比較例 3 のポリメタフェニレンイソフタルアミドからなる短繊維に代えて、p - ヒドロキシ安息香酸と 2 , 6 - ヒドロキシナフト工酸の共重合体からなる溶融液晶性芳香族ポリエステルからなる短繊維を用いた。この短繊維の両端部の傾斜角は 8 度であり、両端部に形成された環状突起の最大径: d_1 と、これら両突起部の中間部分平均径: d_2 との比率: d_1 / d_2 は 1 . 1 4 であった。

〔比較例6〕

[0067]

比較例 3 と同様の実験を行った。但し比較例 3 において用いられたポリメタフェニレンイソフタルアミドからなる短繊維に代えて、ポリエーテルエーテルケトンからなる短繊維を用いた。この短繊維の両端面の傾斜角は 7 度であり、また、これら両端部に形成された環状突起の最大径: d_1 と、両突起部の中間部分の平均径: d_2 との比率: d_1 / d_2 は 1 . 1 5 であった。

〔比較例7〕

[0068]

耐熱性の有機高分子重合体からなる短繊維として、コポリパラフェニレン・3,4'-オキシジフェニレン・テレフタルアミドからなり、単繊維繊度:1.67dtex(1.

20

10

30

40

5 de)、繊維長:3 mm、平衡水分率:1 .8%を有する短繊維(帝人(株)製、商標:テクノーラ)75 重量%と、ポリメタフェニレンイソフタルアミドからなり、製造工程における延伸倍率が1.4倍であり、かつ短繊維繊度:3 .3 3 d t e x (3 .0 d e)、繊維長:6 mmを有する短繊維(帝人(株)製、商標:コーネックス)15 重量%と、耐熱性の有機高分子重合体からなるフィブリッドとして、ポリメタフェニレンイソフタルアミド(デュポン(株)製、商標:ノーメックス)からなるフィブリッド10重量%とを、パルパーにより水中に離解分散させ、これに分散剤(松本油脂(株)製、「YM-80」)を0.03%濃度になるように添加して、繊維濃度:0.20重量%の抄造用スラリーを調製した。

但し、前記コポリパラフェニレン・3 , 4 '- オキシジフェニレン・テレフタルアミドからなる短繊維は、前記(1)(a)に記載された方法により、その切断面と繊維軸に直交する平面とのなす傾斜角が 3 度であり、両端に形成された環状突起の最大径: d_1 と、両突起部間の中間部分の平均径: d_2 との比率: d_1 / d_2 が 1 . 1 5 となるようにカットされた。

[0069]

得られた芳香族ポリアミド繊維紙の構成成分を表 1 に、使用した繊維の繊維軸と垂直な面とのなす角及び d_1/d_2 を表 2 に、また、該芳香族ポリアミド繊維紙を用い、前述の方法により配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、該プリプレグ紙を使用して製造した電気回路板用積層物について諸特性を評価した結果を表 3 に示す。

[0070]

【表1】

<u>表 1</u>

	耐熱	熱性の有機	性合成重合体	;		フィブ	リッド/	
		からなる	短繊維			樹脂バ	インダー	
	繊維の	比率	繊維の	比率	フィブ リット	比率	樹脂	比率
	種類	(%)	種類	(%)		(%)	パインダー	(%)
実施例1	テクノーラ	95			ノーメックス	5		
実施例2	テクノーラ	90			ノーメックス	10		
実施例3	テクノーラ	75			ノーメックス	25		
実施例4	テクノーラ	65			ノーメックス	30		
比較例1	テクノーラ	98			ノーメックス	2		
比較例2	テクノーラ	35			ノーメックス	65		
	ケブ・ラー	90			ノーメックス	10		
実施例6	テクノーラ	75	コーネックス	15	ノーメックス	10		ļ
実施例7	テクノーラ	90			ノーメックス	7	エポキシ樹脂	3
実施例8	テクノーラ	75		<u> </u>	トクロン	20	エポキシ樹脂	5
実施例9	テクノーラ	75	ザイロ ン	15	ノーメックス	10		ļ
実施例10	テクノーラ	75	べ クトラン	15	ノーメックス	10		
実施例11	テクノーラ	75	PEEK	15	ノーメックス	10		
実施例12	テクノーラ	90			テクノーラ	10		
実施例13	テクノーラ	90			ベ クトラン	10		
実施例14	テクノーラ	90	<u></u>		ザイル	10		
比較例3	テクノーラ	75	コーネックス	15	ノーメックス	10		
比較例4	テクノーラ	75	ザイロン	15	ノーメックス	10		
比較例5	テクノーラ	75	ベ クトラン	15	ノーメックス	10	<u> </u>	-
比較例6	テクノーラ	75	PEEK	15	ノーメックス	10		_
比較例7	テクノーラ	75	コーネックス	15	ノーメックス	10	<u> </u>	

10

20

30

40

[0 0 7 1]

【表2】

<u>表 2</u>

	耐熱性の有機高分子重合体からなる繊維							
ļ	繊維種	端面傾斜	d ₁ / d ₂	繊維種	端面傾斜	d_1/d_2		
		角度 (度)			角度(度)			
実施例1	テクノーラ	32	1. 12			<u> </u>		
実施例2	テクノーラ	32	1. 12					
実施例3	テクノーラ	32	1. 12			 		
 実施例 4	テクノーラ	32	1. 12			<u> </u>		
上較例 1	テクノーラ	32	1. 12					
 比較例 2	テクノーラ	32	1. 12	<u></u>	<u> </u>			
 実施例 5	ケブ・ラー	35	1. 17			<u> </u>		
実施例6	テクノーラ	32	1. 12	コーネックス	25	1. 21		
<u>実施例</u> 7	テクノーラ	32	1. 12			<u> </u>		
	テクノーラ	32	1. 12			 -		
	テクノーラ	32	1. 12	ザ イロン	40	1. 22		
実施例10	テクノーラ	32	1. 12	ベ クトラン	24	1. 14		
	テクノーラ	32	1. 12	PEEK	28	1. 19		
 実施例12	テクノーラ	32	1. 12		<u> </u>	<u> </u>		
 実施例13	テクノーラ	32	1. 12					
実施例14	テクノーラ	32	1. 12	<u> </u>		<u> </u>		
<u></u> 比較例3	テクノーラ	5	1. 03	コーネックス	5	1. 12		
比較例 4	テクノーラ	5	1. 03	サ イロン	4	1. 19		
 比較例 5	テクノーラ	5_	1. 03	べ クトラン	8	1. 14		
比較例6	テクノーラ	5	1. 03	PEEK	7	1. 15		
比較例7	テクノーラ	3	1. 15	コーネックス	5	1. 12		

〔註〕 PEEK…ポリエーテルエーテルケトン

[0 0 7 2]

10

20

30

【表3】

表 3_

	嵩密度	引張り	熱寸法	耐クラック性	変形量	BDV
	(g/cm³)	強さ	変化率		(mm)	$(\Omega/ extsf{cm})$
		(N/cm)	(%)			
実施例1	0. 52	53. 90	0. 12	3	2. 3	101 2
実施例2	0. 56	72. 4 5	0. 11	3	2. 4	1011
実施例3	0. 64	89. 84	0. 10	2~3	2. 7	1011
実施例4	0. 69	97. 66	0. 15	2~3	2. 8	101 1
比較例1	0. 39	14. 15	0. 37	1	2. 3	10 ⁹
比較例2	1. 17	58. 80	0. 38	1	4. 7	10 ⁸
実施例5	0. 67	63. 70	0. 09	3	1. 9	10 ^{1 0}
実施例6	0. 52	75. 23	0. 19	3	3. 1	101 1
実施例7	0. 57	81. 32	0. 23	2~3	3. 4	10 ¹
実施例8	0. 66	75. 46	0. 14	3	2.8	101 2
実施例9	0. 67	55. 97	0.06	2~3	1. 7	10 ^{1 0}
実施例10	0. 64	59. 84	0. 09	3	1.9	101 0
実施例11	0. 69	52. 98	0. 11	3	1.8	10 ^{1 0}
 実施例12	0. 61	73. 78	0. 08	3_	2. 6	101 2
実施例13	0. 58	49. 51	0. 08	3	1.7	101 1
実施例14	0. 54	47. 24	0. 05	3	1.5	101 2
比較例3	0. 66	32. 66	0. 38	1	5. 3	10 ^{1 2}
比較例4	0. 64	33. 11	0. 08	1	4. 0	10 ^{1 0}
比較例5	0. 60	34. 48	0. 12	11	5. 1	10 ⁹
比較例6	0. 66	38. 35	0. 15	1	4. 8	109
比較例7	0. 61	75. 46	0. 14	1	1.3	109

40

10

20

30

【産業上の利用可能性】

[0073]

本発明の耐熱性合成繊維シートは、特に、高度の軽量性や高度の耐熱、耐湿寸法安定性、電気絶縁性が要求される用途に使用される電気回路板用積層物の基材としてきわめて有用なものである。

【図面の簡単な説明】

[0074]

【図1】本発明の耐熱性合成繊維シートに含まれる耐熱性有機合成重合体からなる短繊維

の形状の一例を示す側面図である。

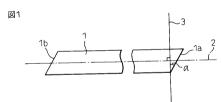
【図2】本発明の耐熱性合成繊維シートに含まれる耐熱性有機合成重合体からなる短繊維 (環状突起両端部を有する)の形状の一例を示す側面説明図である。

【符号の説明】

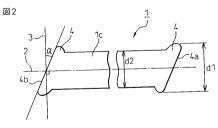
[0075]

- 1 ... 短 繊 維
- 1 a , 1 b , 4 a , 4 b ...端面
 - ...角度
- 4 ... 環状突起部
- d 1 ... 環状突起部の投影直径
- d 2 ... 中間部分1 c の平均直径

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 藤森 竜士

大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人テクノプロダクツ株式会社内

(72)発明者 村山 定光

大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人テクノプロダクツ株式会社内

審査官 菊地 則義

(56)参考文献 特開2001-295191(JP,A)

特開2000-119989(JP,A)

特開平09-228289(JP,A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

D21H 11/00-27/42

B29C 70/00-70/88

H05K 3/46