

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99125156.3

[51] Int. Cl.

D21H 13/26 (2006.01)

D21H 27/00 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1303285C

[22] 申请日 1999.10.14 [21] 申请号 99125156.3

[30] 优先权

[32] 1998.10.15 [33] JP [31] 293486/98

[32] 1999.2.4 [33] JP [31] 27730/99

[73] 专利权人 帝人株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 和田正典 村山定光 松井亨景

[56] 参考文献

EP 0522441 1993.1.13

GB 1391501 1975.4.23

GB 2311304 1997.9.24

GB 1501948 1978.2.22

GB 2044668 1980.10.22

审查员 祁建伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图 1 页

[54] 发明名称

完全芳族聚酰胺纤维合成纸片

[57] 摘要

一种完全芳族聚酰胺(芳族聚酰胺)纤维合成纸片,其含有 70—96%重量的芳族聚酰胺短纤维组分和 4—30%重量的粘合剂组分,即一种树脂粘合剂和/或耐热纤维条体,该芳族聚酰胺短纤维组分包括 30%重量或更高的对位型芳族聚酰胺短纤维,且每一根具有两个或更多相互隔开的环形凸起,该环形凸起的最大直径 R 与短纤维无环形凸起部分最小直径 r 的平均比值 R/r 是 1.1 或更大。

1.一种完全芳族聚酰胺纤维合成纸片,其含有70—96%重量的完全芳族聚酰胺短纤维组分和4—30%重量的含有至少一种选自有机树脂粘合剂和耐热有机聚合物纤条体的粘合剂组分,该完全芳族聚酰胺短纤维组分包括30%重量或更高的对位型完全芳族聚酰胺短纤维,其每一根具有至少两个从短纤维圆周表面伸出,相互隔开的环形凸起,环形凸起的最大直径R与短纤维无环形凸起部分最小直径r的平均比值R/r是1.1或更大。

2.如权利要求1所要求的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片,其中,完全芳族聚酰胺短纤维具有310°C或更高的开始热分解温度,16.67g/分特(15克/旦)或更高的拉伸强度和8%或更小的极限伸长。

3.如权利要求1所要求的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片,其中,完全芳族聚酰胺短纤维的纤维长度为2—12mm。

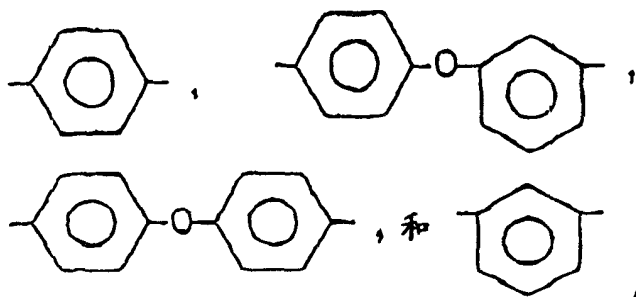
4.如权利要求1所要求的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片,其中,完全芳族聚酰胺短纤维的平均单个纤维粗度为0.33-5.56分特(0.3-5.0旦)。

5.如权利要求1所要求的完全芳族聚酰胺短纤维合成纸片,其中,用于完全芳族聚酰胺短纤维的完全芳族聚酰胺含有至少80摩尔%的通式(I)的二价芳族酰胺重复单元:



其中 Ar_1 和 Ar_2 分别且独立地各自代表二价芳族基,其可以具有至少一个选自卤原子、低级烷基和苯基的取代基。

6.如权利要求5所要求的完全芳族聚酰胺短纤维合成纸片,其中通式(I)中的芳族基 Ar_1 和 Ar_2 分别且独立地各自代表选自以下分子式的二价芳族基中的一种:



该二价芳族基可具有至少一个选自卤原子、低级烷基和苯基的取代基。

7.如权利要求1所要求的完全芳族聚酰胺短纤维合成纸片,其中,用于完全芳族聚酰胺短纤维的完全芳族聚酰胺是选自聚对苯二甲酰对苯二胺和共聚对苯二甲酰对苯二胺/3,4'-氧代二亚苯基二胺。

- 5 8.如权利要求1所要求的完全芳族聚酰胺短纤维合成纸片,其中,用于完全芳族聚酰胺短纤维的完全芳族聚酰胺是含有对苯二酸的酸性组分与含有对苯二胺和3,4'-氧代二亚苯基二胺的二胺化合物以1:3-3:1的摩尔比的共聚合产物。

- 9.如权利要求1所要求的完全芳族聚酰胺短纤维合成纸片,其中,有机树脂粘合剂含有至少一种选自环氧树脂、酚类化合物甲醛树脂、聚氨酯树脂和蜜胺甲醛树脂的热固性树脂。
- 10

10.如权利要求1所要求的完全芳族聚酰胺短纤维合成纸片,其中,有机树脂粘合剂含有带有环氧官能基的热固性有机树脂并可在水中分散。

11.如权利要求1所要求的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片,其中,完全芳族聚酰胺短纤维在其纤维长度频数分布的柱状图中具有至少两个峰。

- 15 12.如权利要求11所要求的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片,其中,在纤维长度分布柱状图中,分布在两个或多个纤维长度频数分布柱峰值处的两种或多种纤维之间短纤维长度差别至少为1mm。

13.一种预浸渍体,含有至少一种如权利要求1所要求的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片和浸渍该完全芳族聚酰胺纤维合成纸片的热固性树脂。

- 20 14.一种层压板,包括至少一种如权利要求13所要求的预浸渍体,并在压力下热成型。

完全芳族聚酰胺纤维合成纸片

- 5 本发明涉及一种完全芳族聚酰胺纤维合成纸片。尤其是，本发明涉及一种完全芳族聚酰胺纤维合成纸片，其具有极好的耐热性和在高湿度下的电绝缘性，因此可用于制造电路的预浸渍体和层压板。

众所周知，用于电路层压板的基片材料，要求其具有高耐热性，耐热尺寸稳定性，耐湿尺寸稳定性，电绝缘性，耐形变（例如，扭变、卷曲和成波纹）和重量轻。完全芳族聚酰胺纤维合成纸片在耐热性，电绝缘性，耐热尺寸稳定性方面
10 极佳且与其它合成纸片相比重量轻。因此，广泛用于电路层压板的基片材料领域。

例如，（1）日本未审专利公开号 2-236907 和 2-106840 揭示了由聚间苯二甲酰间苯二胺短纤维（商标：CORNEX，由 TEIJIN LIMITED 制造）和聚间苯二甲酰间苯二胺纸浆纤维（纤维体）；（2）日本未审专利公开号 1-92233 揭示了一种完全由聚对苯二甲酰对苯二胺(copoly-p-phenylene/3,4'-oxydiphenylene
15 terephthalamide)短纤维（商标：Kevlar，由 DUPONT 制造）或共聚对苯二甲酰对苯二胺/3,4'-氧代二亚苯基二胺纤维（商标：TECHNOLA，由 TEIJIN LTD 制造）和有机树脂粘合剂；（3）日本未审专利公开号 2-47392 揭示了一种制备完全芳族聚酰胺纤维合成纸片的生产方法。

20 上述完全芳香族聚酰胺纤维合成纸片（1）的优点是高耐热性。然而，该合成纸片的缺点是不仅在 250℃或更高的高温热处理纸片时，纸片（1）收缩从而改变了其尺寸，而且由于该芳香族聚酰胺纤维具有较高的平衡湿量（含水量）和较高的杂质离子含量，因此，当该合成纸片（1）在高湿度下长期保存时，该纸片（1）就呈现很差的电绝缘性，因而不能用作绝缘基片材料。还有，该合成纸片（2）的优点在于该纸片（2）的平衡湿量和杂质离子含量很低，然而，合成纸片（2）的
25 缺点是由于该纸片（2）仅含有有机树脂作为粘合剂组分，在该合成纸片（2）的生产工艺中，粘合剂组分迁移到该纸片（2）的前后表面，使之包含在纸片（2）的局部，粘合剂组分在纸片（2）中间部分的含量很少。因此，合成纸片（2）在其厚度方向的均匀性较低，因而降低了纸片（2）的使用可靠性。

30 如上所述，当合成纸片（2）用作生产电路层压板的基片材料时，在该绝缘材

料的生产工艺中,特别是在合成纸片(2)用含有,例如环氧树脂的混合清漆浸渍、并干燥的预浸渍体生产工艺中,和预浸渍体的层压及成型工艺中,浸渍或粘合合成纸片(2)的混合清漆数量的分布变化(尤其是在纸片2的厚度方向)增大;部分粘合树脂被熔融致使纤维之间的粘合力降低并使得合成纸片易破碎;合成纸片中的短纤维相互之间易于移动,使得合成纸片中的短纤维的分布均匀性降低;特别是,在完成焊料回流工艺后造成电路层压板的变形。因此,该合成纸片(2)不适于电路层压板。

为了解决上述问题,日本未审专利公开号 61-160500 揭示了一种高密度对位芳族聚酰胺合成纸片,其中作为粘合剂组分,使用间位型完全芳族聚酰胺纤维代替有机树脂,对位型完全芳族聚酰胺短纤维(例如,由 DU PONT 制造的 KEVLAR(商标)与极细的形成原纤维的对位型完全芳族聚酰胺纤维(例如,由 DU PONT 制造的 KEVLAR(商标)的混合物用于与粘合剂组分纤维条体结合。该合成纸片呈现极佳的耐热性,耐热尺寸稳定性,耐湿尺寸稳定性和耐变形,例如,扭变,卷曲和起波纹。然而,该合成纸片的缺点是,在该合成纸片的结构中,极细的形成原纤维的对位型完全芳族聚酰胺纤维填充了在对位型完全芳族聚酰胺短纤维之间形成的空间,它们相互与纤维条体粘合,因此,当该合成纸片用作电路层压板的基片材料时,该合成纸片对于含有,例如环氧树脂的混合清漆呈现降低的浸渍性能,因此该合成纸片有时不均匀和/或不充分浸渍混合清漆,所得的电路层压板经常呈现电绝缘性不足。因此,非常需要解决合成纸片的上述问题。

本发明的一个目的就是提供一种具有极佳耐热性和电绝缘性并用作电路层压板基片材料的完全芳香族聚酰胺纤维合成纸片。

本发明的另一目的是提供一种用作电路层压板基片材料的完全芳香族聚酰胺纤维合成纸片,在其生产过程中甚至在高湿度下其具有高耐变形性(例如,扭变,卷曲和起波纹),和高电绝缘性。

上述目的可通过本发明的完全芳香族聚酰胺纤维合成纸片来实现,其含有 70—96%重量的完全芳族聚酰胺短纤维组分和 4—30%重量的含有至少一种选自有机树脂粘合剂和耐热有机聚合物纤维条体的粘合剂组分,完全芳族聚酰胺短纤维组分包括 30%重量或更高的对位型完全芳族聚酰胺短纤维,其具有至少两个从短纤维圆周表面,伸出的环形凸起,它们彼此隔开。环形凸起的最大直径 R 与短纤维无环形凸起部分最小直径 r 的平均比值是 1.1 或更大。

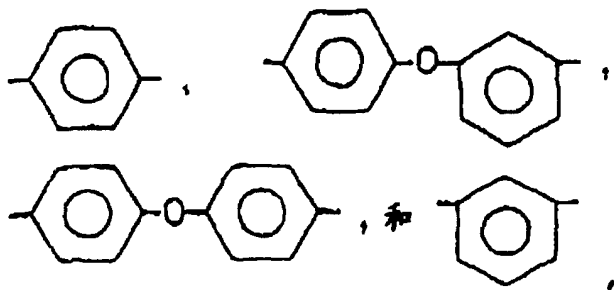
优选的是,在本发明的完全芳族聚酰胺短纤维合成纸片中,完全芳族聚酰胺短纤维具有 310℃或更高的热分解开始温度,16.67 分特(15 克/旦)的拉伸强度和 8%或更小的板限伸长。

在本发明的完全芳族聚酰胺短纤维合成纸片中,完全芳族聚酰胺短纤维的完全芳族聚酰胺优选含有至少 80 摩尔%通式 (I) 的二价芳族酰胺重复单元:



其中 Ar_1 和 Ar_2 分别且独立地各自代表二价芳族基,其可以具有至少一个选自卤原子、低级烷基和苯基的取代基。

在通式 (I) 中,芳族基 Ar_1 和 Ar_2 分别且独立地各自代表以下分子式的二价芳族基:



其可具有至少一个选自卤原子、低级烷基和苯基的取代基。

优选的是,在本发明的完全芳族聚酰胺短纤维合成纸片中,用于完全芳族聚酰胺短纤维的完全芳族聚酰胺是含有对苯二酸的酸性组分与含有对苯二胺的二胺化合物和 3,4'-氧代二苯二胺以 1: 3—3: 1 的摩尔比的共聚合产物。

在本发明的完全芳族聚酰胺短纤维合成纸片中,有机树脂粘合剂优选含有至少一种选自环氧树脂、酚类化合物甲醛树脂、聚氨酯树脂和蜜胺甲醛树脂的热固性保护层。

在本发明的完全芳族聚酰胺短纤维合成纸片中,有机树脂粘合剂优选含有带有环氧官能基的热固性有机树脂并可在水中分散。

在本发明的完全芳族聚酰胺短纤维合成纸片中,完全芳族聚酰胺短纤维在纤维长度频率分布的频率曲线分布(histogram)中优选具有至少两个峰。

在上述纤维长度分布频率曲线中,在两个或多个纤维长度频率分布色谱柱中高峰分布的纤维之间短纤维长度差别优选至少 1mm。

本发明的预浸渍体包括至少一种本发明的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片和浸

渍完全芳族聚酰胺纤维合成纸片的热固性树脂。

本发明的层压板包括至少一种上述压力下热成型的预浸渍体。

图1显示用于本发明的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片的具有环形凸起的完全芳族聚酰胺短纤维的说明性侧视图，

5 图2显示用于本发明的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片的具有环形凸起的另一完全芳族聚酰胺短纤维的说明性侧视图，及

图3显示用于本发明的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片的具有环形凸起的另一完全芳族聚酰胺短纤维的说明性侧视图。

本发明的发明人为了完成本发明的目的进行了广泛研究。结果，发明人发现
10 在形成完全芳族聚酰胺纤维合成纸片的短纤维组分中通过使用对位型完全芳族聚酰胺纤维（每一纤维具有至少两个从短纤维圆周表面延伸的，相互隔开的环形凸起，环形凸起的最大直径（R）与短纤维无环形凸起部分的最小直径（r）的比值是1.1或更大）而实现本发明的目的。基于这一发现，完成了本发明。

本发明的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片含有70—96%重量，优选70—90%重
15 量的完全芳族聚酰胺纤维组分和4—30%重量，优选10—30%的含有至少一种选自有机树脂粘合剂和耐热有机聚合物纤维条体的粘合剂组分。完全芳族聚酰胺短纤维组分包括30%重量或更高，优选35%重量或更高的对位型完全芳族聚酰胺短纤维（基于短纤维组分的总重量），其具有至少两个从短纤维圆周表面伸出的，相互隔开的环形凸起，其外部尺寸至少是短纤维无环形凸起部分平均直径的1.1倍，
20 优选1.15-1.5倍。

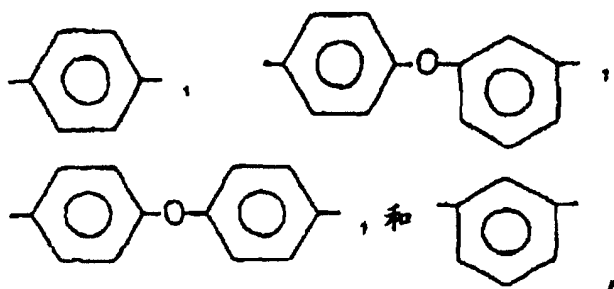
本发明的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片可以是纸片、旦非织造布或其它纤维片材的形式。

用于本发明的完全芳族聚酰胺短纤维的完全芳族聚酰胺优选含有至少80摩尔%，更优选90摩尔%或更多通式（II）的二价芳族酰胺重复单元：

25
$$-\text{NH}-\text{Ar}_1-\text{NHCO}-\text{Ar}_2-\text{CO}- \quad (\text{I})$$

其中 Ar_1 和 Ar_2 分别且独立地各自代表选自二价芳族基的成员，它们可具有至少一个选自卤原子、优选1—4个碳原子低级烷基，和苯基的取代基：

在通式（I）中，对于 Ar_1 和 Ar_2 的二价芳族基优选选自以下的分子式：



它们可具有至少一个选自卤原子、低级烷基，优选1—4个碳原子和苯基的取代基。

上述完全芳族聚酰胺纤维的生产方法和纤维性能被详细揭示在英国专利号
5 1501948，美国专利号 3733964，3767756 和 3869425，日本未审专利公开号 49—100322，47—10863，58—144152 和 4—65513 中。

用于完全芳族聚酰胺短纤维的完全芳族聚酰胺优选选自对位型完全芳族聚酰胺，例如聚-对苯二甲酰-对苯二胺和共聚-对苯二甲酰对苯二胺/3,4'-氧代二亚苯基二胺。通常，间位型完全芳族聚酰胺纤维呈现不令人满意的耐热性并且不适于
10 形成具有上述所希望的性能的纸片。

在对位型完全芳族聚酰胺纤维中，共聚合对苯二甲酰对苯二胺/3,4'-氧代二亚苯基二胺纤维呈现极佳的耐热性和其它性能，因此适于本发明。该共聚酰胺是含有对苯二酸的芳族二羧酸组分与含有对苯二胺和 3,4'-氧代二亚苯基二胺的芳族二胺的共聚产物。该所用对苯二胺和 3,4'-氧代二亚苯基二胺的摩尔比率优选为 1:
15 3—3: 1，更优选为 1: 2—2: 1，还更优选为 1: 1.2—1.2: 1 且进一步优选为 1: 1。

在用于本发明的合成纸片的完全芳族聚酰胺短纤维中，包括基于完全芳族聚酰胺短纤维组分总重量 30% 重量或更多，优选 35% 重量或更多的对位型完全芳族聚酰胺短纤维（每一种具有至少两个从短纤维圆周表面伸出，并相互隔开的环形
20 凸起，且 R/r 的平均比值至少为 1.1，优选为 1.15-1.5）。

在本发明的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片中，非常重要是完全芳族聚酰胺短纤维均匀且稳固地相互粘合。为了增强短纤维间相互粘合，起作用的是每一短纤维具有从其圆周表面伸出且相互隔开的至少两个环形凸起的对位型完全芳族聚酰胺（对位芳族聚酰胺）短纤维，其具有至少 1.1 的 R/r 平均比值。

25 也就是说，每一短纤维具有两个或多个环形凸起的短纤维使所得的合成纤维

片材呈现明显增强的阻止将纤维从合成纸片中拉出的力,因此与常规的没有环形凸起的短纤维相比所得的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片呈现明显增强的增强效应。

参见图1,对位型完全芳族聚酰胺短纤维1具有3个环形凸起DL1, DL2和DL3和无环形凸起部分,例如短纤维1的DS1, DS2, DS3和DS4。

- 5 在图1的短纤维中,环形凸起DL1具有最大直径R而无环形凸起部分DS4具有最小直径r。因此短纤维1的 R/r 的比值是环形凸起DL1的最大直径对短纤维无环形凸起部分DS4最小直径的比值。

环形凸起的最大直径是用光学显微镜测量的。

短纤维无环形凸起部分DS4的最小直径也是用光学显微镜测量的。

- 10 当短纤维具有一个或多个 R/r 平均比值小于1.1的小环形凸起时,这些小环形凸起不计为本发明定义的环形凸起。

对位型完全芳族聚酰胺短纤维沿着每一短纤维的纵向轴线必须具有两个或多个相互隔开设置的环形凸起。

- 15 对于环形凸起的设置没有特殊限制。当环形凸起设置在短纤维的两端(如图2所示)或靠近两端(如图3所示)时,所得的短纤维使合成纸片具有极佳的阻止从合成纸片中拉出的力并呈现增强的增强效应。

如图3所示,当环形凸起设置在靠近但不在短纤维的端部时,短纤维端部E和环形凸起DL的中心线C之间的距离L1,优选为短纤维1整个长度L的20%或稍小。

- 20 在用于本发明合成纸片的完全芳族聚酰胺短纤维组分中,具有环形凸起的对位型完全芳族聚酰胺短纤维的含量必须是30%重量或更多,优选35%重量或更多。如果具有环形凸起的短纤维的含量小于30%重量,所得的合成纸片将呈现机械强度不足和对于预浸渍体或层压板不令人满意的增强效应。

- 25 本发明具有环形凸起的短纤维可通过间歇变化熔融纺丝和拉伸工艺条件例如,树脂熔融通过喷丝板的挤出速率和熔融纺丝工艺中拉伸长丝的张力以及拉伸工艺中的拉伸比来生产,或通过对长丝施加张力时切断拉伸的长丝致使在被切断的纤维的两端部分由于现有技术纤维的急速折回(snap back)现象形成环形凸起来生产。

- 30 对于短纤维组分的完全芳族聚酰胺短纤维优选具有0.33-5.56分特(0.3-5.0旦尼尔)的单根纤维粗度。当纤维粗度小于0.33分特(0.3旦)时,细的完全芳族聚

酰胺纤维可能难于工业化生产。也就是说在生产纤维的工艺过程中,常常出现纤维断裂或在纤维上形成起毛,因此不仅很难稳定地生产具有良好质量的短纤维,而且短纤维的生产成本也不受欢迎地提高了。还有,当该粗度高于 5.56 分特(5.0旦)时,所得的短纤维可能呈现不令人满意的机械性能,特别是拉伸强度,这样就可能不适用。该完全芳族聚酰胺短纤维可被局部地或机械地形成原纤维。然而,如果形成原纤维部分的含量太高,所得的合成纸片可呈现在其中不令人满意的浸渍混合清漆的能力因而很难实现本发明的目的。因此对于芳族聚酰胺短纤维形成原纤维的程度应当精心控制。

用于纤维组分的完全芳族聚酰胺短纤维优选具有 2—12mm,更优选 3—10mm 的纤维长度。当纤维长度小于 2mm 时,所得的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片(纤维聚集体)可能呈现不令人满意的机械性能。当纤维长度高于 12mm 时,所得的短纤维可能呈现降低的开松(opening)性和降低的分散性,这样所得的合成纸片(纤维聚集体)在实践中就可能呈现均匀性降低和机械性能不足。

在本发明的合成纸片中,完全芳族聚酰胺短纤维组分可包括,除了芳族聚酰胺短纤维以外,其它短纤维,例如玻璃短纤维、聚醚醚酮短纤维、聚醚酰亚胺短纤维、聚苯硫醚短纤维和陶瓷短纤维,其含量为不影响目标合成纸片所希望的性能。在此情况下,完全芳族聚酰胺短纤维的含量基于本发明合成纸片短纤维组分的总重量优选为 80%重量或更多,更优选 90%重量或更多。

在本发明的合成纸片中,粘合剂组分含量为 4—30%重量,优选 10—30%重量,并包括至少一个选自有机树脂粘合剂和耐热有机聚合物纤条体的组分。

用于本发明的有机树脂粘合剂优选包括热固性树脂,例如环氧树脂、酚醛缩聚树脂、聚氨酯树脂和蜜胺甲醛缩聚树脂。在该热固性树脂之间,在其分子中含有环氧基并可在水中分散的环氧树脂具有与混合的清漆的高相容性,该清漆在预浸渍体的生产中浸渍在合成纸片内,因此该环氧树脂优选用作本发明合成纸片的粘合剂。

用作本发明合成纸片粘合剂的有机聚合物纤条体优选是未固定形式的又细又短的纤维,例如薄片、小鳞片或无规原纤化细纤维,其包括:通过将有机聚合物溶液与对聚合物溶液的沉淀介质混合同时根据在日本已审查专利公开号 35—11851 或 37—5732 中所揭示的方法在剪切力下搅拌该有机聚合物溶液混合物而生产的纤条体,通过应用机械剪切力,例如搅打力,至从聚合物溶液形成的呈现光

合成纸片（纤维聚集体）可能机械性能不足。还有，当纤维长度高于10mm的短纤维组含量太高时，所得的短纤维可能呈现不令人满意的开松性能和分散性能，因此所得的合成纸片（纤维聚集体）就可能呈现不令人满意的均匀性和机械性能不足。

- 5 在完全芳族聚酰胺短纤维的纤维长度频率分布频率曲线中，两种或多种纤维长度频率分布色谱柱峰中分布的两种或多种纤维之间的短纤维长度差优选至少是1mm，更优选是2-5mm。还有，该短纤维优选具有纤维粗度0.33-5.56分特（0.3-5.0旦）。

- 10 在纤维长度频率分布频率曲线中具有两个或多个峰的完全芳族聚酰胺短纤维可通过任何常规短纤维生产方法来生产，例如，通过间歇改变熔融拉伸条件，如熔融纺丝速度，聚合物熔融挤出速率和熔融纺丝张力，和/或拉伸条件，如拉伸比，和/或在张力下通过切断非切断长丝致使在切断纤维出出现急速折回现象。

完全芳族聚酰胺纤维合成纸片用作预浸渍体的基片。该预浸渍体通过用热固性树脂浸渍至少一种完全芳族聚酰胺纤维合成纸片而生产。

- 15 还有，用于电路板的层压板可从至少一种预浸渍体通过在压力下热成型而制备。

例子

本发明通过以下的实施例进一步加以说明。

- 20 <1>在实施例1-11和对比例1-4的每一例中，用于印刷电路的完全芳族聚酰胺短纤维和合成纸片，预浸渍体和层压板都按以下工艺生产。

（1）完全芳族聚酰胺短纤维的生产

- 25 将具有所希望的单个长丝粗度0.33-5.56分特（0.3-5.0旦）的连续完全芳族聚酰胺长丝相互平行排列同时用水弄湿并扎成总厚度111111分特（100000旦）的长丝丝束。使用横切机将该长丝丝束经受切割工艺生产具有所希望的2-12mm纤维长度的短纤维，在该短纤维切口端部分有所形成的环形凸起。该环形凸起的外径R与短纤维无环形凸起部分的直径r之比为1.1或更大。

- 30 分别将具有所希望的单个长丝粗度0.33-5.56分特（0.3-5.0旦）的完全芳族聚酰胺长丝相互平行排列同时用水弄湿并扎成总厚度111111分特（100000旦）的长丝丝束。使用旋转切刀以5m/分钟或更高的高圆周速度在张力下将该长丝丝束切割为具有所希望的2-12mm纤维长度的短纤维。在所得的短纤维中，切口端外

学各向异性并具有分子取向成型材料，使所述成型材料无规原纤化所生产的纤条体，后一种纤条体优选用于本发明。

用于粘合剂纤条体的有机聚合物可选自耐热纤维或具有开始热分解温度为300℃或更高的成膜聚合物。例如，用于粘合剂纤条体的耐热纤维或成膜聚合物可
5 选自芳族共聚酰胺，熔融液晶完全芳族聚酯、含有杂环结构的芳族聚合物。在上述聚合物之中，优选使用共聚合对苯二甲酰对苯二胺/3,4'-氧代苯二胺，其可以商品名 TECHNOLA 购买，由 TEIJIN LIMITED 制造，具有低含量杂质离子，和熔融液晶完全芳族共聚酯，其由含有对-羟基苯甲酸和 2,6-羟基萘甲酸的酸组分和二
醇组分生产，可以商品名 VECTORAN 购买，其由 K.K.KURARAY 制造。还有，
10 当要求纤条体耐高热时，使用聚对苯苯并噁唑（poly paraphenylene benzoxazole）（商标：PBO，由 TOYO BOSEKI K.K. 制造）是有利的。

在本发明的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片中，含有至少一种选自有机树脂粘合剂和耐热有机聚合物纤条体组分的粘合剂组分的含量为 4—30% 重量，优选 6—15% 重量范围（基于合成纸片的重量）。当粘合剂组分的含量小于 4% 重量时，
15 短纤维的粘合性能和在合成纸片形成工艺过程中相互通过粘合剂的粘合性能不足，这样得到的合成纸片呈现拉伸强度不足且在压延工艺过程中和/或生产预浸渍体工艺过程中（在该工艺中合成纸片用混合清漆浸渍）易于断裂。当粘合剂组分含量高于 30% 重量时，所得的合成纸片呈现对其中浸渍的混合清漆很差的容纳能力，这样混合清漆在合成纸片中不均匀或没有充分浸渍在合成纸片中。因此，浸
20 渍的混合清漆不能充分呈现其作用，而所得的预浸渍体不适于作为电路层压板的基片材料。

本发明的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片可通过任何常规合成纸形成方法来生产。例如，取所希望重量的完全芳族聚酰胺短纤维，将其以 0.15-0.40% 重量的浓度均匀分散在水中形成纤维水浆；可选择将此纤维水浆与分散剂和/或粘度改性剂
25 混合，使用造纸机，例如线型造纸机或滚筒造纸机将所得的纤维水浆经受湿法合成纸形成工艺；用喷射系统对所得的湿法合成纸片施加所希望固体量的有机树脂粘合剂；将施加到湿法合成纸片的粘合剂干燥；将干燥的合成纸片通过热压处理整饰，生产出完全芳族聚酰胺纤维合成纸片。

可用另一种方法，完全芳族聚酰胺短纤维用高速流体开松并在带上无规聚集
30 形成短纤维网；将有机树脂粘合剂以所希望的固体重量施于该短纤维网；被施加

粘合剂的短纤维网被热压并干燥以生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片。

还可使用另一种方法，完全芳族聚酰胺短纤维与耐热有机聚合物纤条体以所希望的混合重量比率的混合物均匀悬浮在水中（短纤维的浓度为0.15-0.35%重量）形成含水纤维/纤条体淤浆；可选择将分散剂和/或粘度改性剂加入该淤浆；使用造纸机，例如线型造纸机或滚筒造纸机，将所得的含水纤维/纤条体淤浆经受湿法造纸工艺；可选择用喷射系统将有机树脂粘合剂施于所得的湿法合成纸片；将湿法合成纸片干燥并热压至这样的程度，即所得的片材达到所希望的堆积密度，将该聚合物纤条体局部软化和/或弄湿并通过软化和/或熔融聚合物纤条体把短纤维局部相互粘合。当使用压延机进行上述热压工艺时（优选的是该压延机带有直径为大约15-80cm的硬表面辊和直径大约为30-100cm的表面可变形弹性辊），热压就在硬表面辊和弹性辊之间实现。更优选的是，热压工艺在一对直径大约为20-80cm的硬表面辊之间进行。在压延工艺中，合成纸片内的有机聚合物纤条体优选在220-400℃，更优选在250-350℃，还更优选在280-330℃的温度软化或局部熔融，以使纤条体用作完全芳族聚酰胺短纤维的粘合剂，并优选在150-250kg/cm，更优选在180-250kg/cm的线性压力下受压。压延处理可通过单步工艺进行。为了得到在纸片厚度方向具有高均匀度的合成纸片，该压延处理优选在包括预先热压步骤的两步或多步工艺中进行。

在本发明的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片中，完全芳族聚酰胺短纤维在其纤维长度频率分布的频率曲线中优选具有至少两个峰。

也就是说，该短纤维包括至少两组纤维长度各不相同的短纤维。换句话说，该短纤维包括纤维长度各不相同的短纤维混合物。在这种情况下，与传统的具有均匀纤维长度的短纤维对比，完全芳族聚酰胺短纤维更均匀分散在所得的合成纸片内。

因此，所得的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片在由合成纸片生产电路层压板的过程中，甚至在高湿度下也呈现高耐变形，例如，扭变、卷曲和成波纹和高电绝缘性，因此而对电路层压板呈现增强的增强效应。

完全芳族聚酰胺短纤维优选具有310℃或更高的开始热分解温度，16.67g/分特（15g/旦）或更高的拉伸强度和8%或稍小的极限伸长。还有，完全芳族聚酰胺短纤维优选具有1-10mm范围分布的纤维长度，该纤维长度频率分布的频率曲线具有至少两个峰。当短纤维包括纤维长度小于1mm的短纤维组含量太高时，所得的

径与短纤维中间部分之比为小于 1.1。

(2) 合成纸片的生产

将完全芳族聚酰胺短纤维与水中的粘合剂组分一起悬浮，所得的纤维淤浆经受造纸工艺。所得的湿法合成纸片在 110℃ 的温度干燥再用一对金属辊在 200—
5 350℃ 的温度，200kg/m 的线性压力和 4m/分钟的压延速度进行压延处理生产合成纸片。

(3) 预浸渍体（用混合树脂清漆浸渍的）的生产

通过将含有 20% 重量高纯度溴化双酚 A 类型环氧树脂，56% 重量溴化二羟苯基丙烷酚醛清漆型环氧树脂，24% 重量双酚 A 型酚醛清漆树脂，和 0.04% 重量含
10 有 2-甲基-4-甲基-咪唑的固化促进剂的环氧树脂组合物，溶解在混合比为 35: 65 甲基乙基酮与甲基溶纤剂（对乙氧基甲基醚）的混合溶剂中制备混合清漆。在清漆中，环氧树脂含量为 35% 重量。

完全芳族聚酰胺纤维合成纸片用该混合清漆浸没，在 110—120℃ 的温度干燥
5—10 分钟。所得的预浸渍体处于 B 阶段，其环氧树脂的含量为 55% 体积。

15 (4) 用于印刷电路板的基片板（层压板）的生产

将 3 片清漆浸渍并干燥的预浸渍体相互叠加，叠加片材的上表面和底表面分别与 35μm 厚度的铜箔叠加，将所得的铜箔叠加板在 20—50kg/cm² 的压力，170—
260℃ 的温度下热压 60 分钟以固化在合成纸片中浸渍的环氧树脂，然后，把该板在 230℃ 温度的热空气干燥器中进一步热处理大约 20 分钟。

20 (5) 用于电路层压板的基片中形成通路（via）

通过蚀刻除去基片的上铜箔层，然后使用二氧化碳激光束在基片中形成
200μm 直径的通路（via）。

<II>用以下方法使用于印刷电路的基片板经受合成纸片的堆积密度、拉伸强度、层间剥离强度，和热尺寸变化，以及印刷电路基板翘曲（卷曲）度，和其它
25 项的测试。

(1) 测定完全芳族聚酰胺短纤维的 $R/r=X$ 的比值

用光学显微镜观察 100 根完全芳族聚酰胺短纤维，测量短纤维环形凸起的最
大直径 R_n ($n=1-100$) 和短纤维非环形凸起部分的最小直径 r_n ($n=1-100$)，并
计算比值 $X_n=R_n/r_n$ ($n=1-100$)。根据以下方程计算 X_n 的平均值。

30
$$X(\text{平均}) = (X_1 + X_2 + \cdots + X_{100}) / 100$$

(2) 合成纸片的堆积密度

合成纸片的堆积密度根据日本工业标准 (JIS) C 2111, 6.1 章测定。

(3) 合成纸片的拉伸强度

可以使用恒定拉伸速率型拉伸测试仪根据 JIS C 2111, 第 7 章测量。

5 (4) 合成纸片的层间剥离强度

将具有 200mm 长度和 15mm 宽度的合成纸片样品沿着样品纵端边缘侧表面的中心线与样品的上下表面平行, 从边缘侧表面切入 15mm 深。夹住所切割的样品的上下部分并使用恒定拉伸速率拉伸测试仪以 180 度的剥离角相互剥离, 测量样品的层间剥离强度。

10 (5) 合成纸片的热尺寸变化

将具有 250mm 长度和 50mm 宽度的合成纸片样品在 280℃ 的温度加热 5 分钟, 在加热前后测量样品的长度。根据以下方程计算合成纸片的热尺寸变化 (TDC)。

$$TDC = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100$$

15 其中 L_1 表示样品加热后的长度, L_0 表示样品加热前的长度。

(6) 对于印刷电路基片板的翘曲 (卷曲) 测试

20 将作为上述 1~(4) 所说的印刷电路板基片切割为 150mm x 150mm 的尺寸。将所切割的层压板样品经受蚀刻工艺, 其中在层压板的每一表面上以这样的方式除去部分铜箔, 即除去 110mm x 110mm 尺寸的方形铜箔部分留下宽度为 20mm 的四方框架形式的铜箔边缘部分, 以制备用于变形 (翘曲) 测试的样品。

该样品在 260℃ 的温度热处理 10 分钟, 将该热处理的样品放在水平板表面致使样品的中心点与水平表面接触。当放在水平表面上的样品处于变形 (翘曲 (卷曲)、成波纹或扭变) 形式时, 测量样品四个角从水平表面的最大高度。电路基片板的翘曲程度就用最大高度来表示。

25 (7) 短纤维的长度

从用于形成合成纸片的含水短纤维淤浆取出 200 根短纤维, 测量该短纤维的厚度并在每一 0.5mm 的色谱柱宽度内作出纤维长度频率分布频率曲线。

(8) 电路层压板的通路 (via) 精密度

30 贯穿 via 垂直于板的前后表面切割具有 via 的电路层压板。沿着 via 的纵向方向在每 5μm 处测量 via 的截面直径, 根据以下方程计算 via 直径的精密度, via 精

密度以%表示, $\% = \{ (V_{\max} - V_{\min}) / (V_{\text{ave}}) \} \times 100$, 其中 $V_{\max}$ 表示 via 的最大直径, $V_{\min}$ 表示 via 的最小直径, V_{ave} 表示所测量的 via 直径的平均值。

via 精密度按以下 3 个等级评价。

极佳: via 精密度 $< 0.5\%$

5 好: $5\% \leq \text{via 精密度} < 10\%$

差: $10\% \geq \text{via 精密度}$

实施例 1

通过将含有 77%重量 (83.7%重量基于短纤维组分的总重量) 共聚对苯二甲酰对苯二胺/3, 4'-氧代二亚苯基二胺短纤维 (其单个纤维粗度为 1.66 分特 (1.5
10 旦), 纤维长度为 3mm, 可从 TEIJIN LTD 以商品名 TECHNOLA 买到), 和 15%重量 (16.3%重量基于短纤维组分的总重量) 聚间苯二甲酰间苯二胺短纤维 (其单个纤维粗度为 3.33 分特 (3.0 旦), 纤维长度为 6mm) 的纤维混合物的含水纤维淤浆, 经受造纸工艺制造含有 92%重量完全芳族聚酰胺短纤维组分和 8%重量环氧树脂粘合剂组分的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片, 并将双酚 A 表氯醇型水分
15 散环氧树脂 1 (商标: DICKFINE EN-0270, 由 DAINIPPON INK KAGAKU KOGYO K.K. 制造) 的水稀释液体喷射到所得到的湿合成纸片并在 160℃ 温度的热空气干燥器中干燥喷射环氧树脂的合成纸片大约 20 分钟。

在共聚对苯二甲酰对苯二胺/3, 4'-氧代二亚苯基二胺短纤维 (商标: TECHNOLA, 由 TEIJIN LTD 制造) 的生产中, 使用横切切刀进行切割程序, 所得
20 到的短纤维每个都有两个在其两端形成的环形凸起, 且 R/r 的比值为 1.15。还有, 在聚间苯二甲酰间苯二胺短纤维的生产中, 使用旋转切刀, 以 8m/分钟的速度进行切割程序。所得到的短纤维的 R/r 比值为 1.02。

所得的合成纸片的组合物示于表 1。而且该合成纸片的测试结果还示于表 2。

实施例 2

25 通过与实施例 1 中相同的程序生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片, 只是共聚对苯二甲酰对苯二胺/3, 4'-氧代二亚苯基二胺短纤维所用的量为 55%重量而聚间苯二甲酰间苯二胺短纤维所用的量为 37%重量 (基于合成纸片的总重量)。

该组合物和所得的合成纸片的测试结果分别示于表 1 和表 2。

实施例 3

30 通过与实施例 1 中相同的程序生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片, 只是 77%

重量的共聚对苯二甲酰对苯二胺/3, 4'-氧代二亚苯基二胺短纤维被 77%重量的单个纤维粗度为 1.66 分特 (1.5 旦), 纤维长度为 3mm 可以商标为 KEVLAR 49 从 DU PONT 买到的聚对苯二甲酰对苯二胺短纤维代替。

该组合物和所得的合成纸片的测试结果分别示于表 1 和表 2。

5 实施例 4

通过与实施例 1 中相同的程序生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片, 只是 77%重量的共聚对苯二甲酰对苯二胺/3, 4'-氧代二亚苯基二胺短纤维被 77%重量的单个纤维粗度为 1.58 分特 (1.42 旦), 纤维长度为 3mm 可以商标为 KEVLAR 49 从 DU PONT 买到的聚对苯二甲酰对苯二胺短纤维代替。

10 该组合物和所得的合成纸片的测试结果分别示于表 1 和表 2。

实施例 5

通过与实施例 1 中相同的程序生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片, 只是共聚对苯二甲酰对苯二胺/3, 4'-氧代二亚苯基二胺短纤维所用的量为 80%重量, 聚间苯二甲酰间苯二胺短纤维所用的量为 15%重量, 环氧树脂粘合剂的用量为 5%重量。

15 该组合物和所得的合成纸片的测试结果分别示于表 1 和表 2。

实施例 6

通过与实施例 1 中相同的程序生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片, 只是共聚对苯二甲酰对苯二胺/3, 4'-氧代二亚苯基二胺短纤维所用的量为 72%重量, 聚间苯二甲酰间苯二胺短纤维所用的量为 13%重量, 环氧树脂粘合剂的用量为 15%重量。

20 该组合物和所得的合成纸片的测试结果分别示于表 1 和表 2。

实施例 7

通过与实施例 1 中相同的程序生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片, 只是共聚对苯二甲酰对苯二胺/3, 4'-氧代二亚苯基二胺短纤维所用的量为 64%重量, 聚间苯二甲酰间苯二胺短纤维所用的量为 11%重量, 环氧树脂粘合剂的用量为 25%重量。

25 该组合物和所得的合成纸片的测试结果分别示于表 1 和表 2。

实施例 8

30 通过与实施例 1 中相同的程序生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片, 只是共聚

对苯二甲酰对苯二胺/3, 4'-氧代二亚苯基二胺短纤维的纤维长度被变为 5mm, 聚间苯二甲酰间苯二胺短纤维的纤维长度被变为 10mm。

该组合物和所得的合成纸片的测试结果分别示于表 1 和表 2。

实施例 9

- 5 通过与实施例 1 中相同的程序生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片, 只是使用横切切刀进行切割程序之后, 所得的共聚对苯二甲酰对苯二胺/3, 4'-氧代二亚苯基二胺短纤维的 R/r 比值为 1.25。

该组合物和所得的合成纸片的测试结果分别示于表 1 和表 2。

实施例 10

- 10 通过与实施例 1 中相同的程序生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片, 只是使用横切切刀进行切割的共聚对苯二甲酰对苯二胺/3, 4'-氧代二亚苯基二胺短纤维每根纤维的单个粗度为 0.83 分特 (0.75 旦), 且 R/r 的比值为 1.12。

该组合物和所得的合成纸片的测试结果分别示于表 1 和表 2。

实施例 11

- 15 通过与实施例 1 中相同的程序生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片, 只是环氧树脂粘合剂用 8.0%重量共聚对苯二甲酰对苯二胺/3, 4'-氧代二亚苯基二胺纤条体 (由 TELJIN LIMITED 制造, 平衡水分含量为 4.1%) 代替。短纤维组分和纤条体粘合剂组分通过 0.02%重量的分散剂 (商标: YM-80, 由 MATSUMOTO YUSHI K.K.制造) 均匀悬浮在水中, 制备一种纤维/纤条体总含量为 0.15%重量的含水纤维/纤条体淤浆。
- 20

- 使用 TAPPI 型方带造纸机将该纤维/纤条体淤浆经受造纸工艺; 所得的湿合成纸片在压力下被稍微脱水, 然后在 150℃温度的热空气干燥器中干燥 15 分钟。将所得的完全芳族聚酰胺纤维合成纸片用有一对硬化表面的金属辊 (辊的直径为大约 400mm) 的高温高压压延机热压, 在线性压力 200kg/cm 压力下温度为 320℃, 局部熔融或软化共聚对苯二甲酰对苯二胺/3, 4'-氧代二亚苯基二胺纤条体, 并通过局部熔融和/或软化纤条体而牢固地粘合短纤维。
- 25

该组合物和所得的合成纸片的测试结果分别示于表 1 和表 2。

表1

表1		无环凸起的芳族聚酰胺短纤维										粘合剂	
实施例		带有环凸起的芳族聚酰胺短纤维											
例号	商标	纤维粗度 (分特)	纤维长度 (mm)	Rt	含量 (重量%)	商标	纤维粗度 (分特)	纤维长度 (mm)	Rt	含量 (重量%)	类型	含量 (重量%)	
1	TECH-NOLA	1.67	3	1.15	77	CORNEX	3.33	6	1.02	15	树脂	8	
2		1.67	3	1.15	55		3.33	6	1.02	37	树脂	8	
3	KEVLAR49	1.67	3	1.15	77		3.33	6	1.02	15	树脂	8	
4		1.58	3	1.13	77		3.33	6	1.02	15	树脂	8	
5	TECH-NOLA	1.67	3	1.15	80		3.33	6	1.02	15	树脂	5	
6		1.67	3	1.15	72		3.33	6	1.02	13	树脂	15	
7		1.67	3	1.15	64		3.33	6	1.02	11	树脂	25	
8		1.67	5	1.15	77		3.33	10	1.02	15	树脂	8	
9		0.83	3	1.25	77		3.33	6	1.02	15	树脂	8	
10		1.67	3	1.12	77		3.33	6	1.02	15	树脂	8	
11		1.67	3	1.15	77		3.33	6	1.02	15	纤维体	8	

表 2					
实施 例号	堆积密度 (g/cm ³)	拉伸强度 (kg/cm)	层间剥离强度 (g/15mm)	热尺寸变化 (%)	翘曲高度 (mm)
1	0.57	4.7	32.5	0.14	2.3
2	0.71	6.2	48.6	0.23	2.8
3	0.54	4.9	31.9	0.10	2.1
4	0.53	5.2	30.2	0.09	1.8
5	0.56	4.3	28.9	0.16	2.9
6	0.62	5.9	36.2	0.12	3.1
7	0.63	6.1	34.7	0.19	3.3
8	0.59	6.9	42.7	0.16	3.0
9	0.54	6.0	43.1	0.12	2.0
10	0.56	4.8	28.9	0.19	2.6
11	0.67	4.5	31.7	0.12	1.7

对比例 1

5 通过与实施例 1 中相同的程序生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片，只是所用短纤维组分的量为 97%重量，所用树脂粘合剂组分的量为 3%重量。在短纤维组分中，共聚对苯/3,4'-氧代二苯对苯二酸酯(copoly—para—phenylene/3,4'-oxydiphenylene terephthalamide)短纤维的用量为 77%重量（短纤维组分总重量的 79.4%重量），聚间苯二甲酸间苯二酯短纤维的用量为 20%重量（短纤维组分总重量的 20.6%重量）。

10

该组合物和所得的合成纸片的测试结果分别示于表 3 和表 4。

对比例 2

通过与实施例 1 中相同的程序生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片，只是所用短纤维组分的量为 65%重量，所用树脂粘合剂组分的量为 35%重量。在短纤维组分中，共聚对苯/3,4'-氧代二苯对苯二酸酯短纤维的用量为 55%重量（短纤维组分总重量的 84.6%重量），聚间苯二甲酸间苯二酸酯短纤维的用量为 10%（短纤维组分总重量的 15.4%）。

15

该组合物和所得的合成纸片的测试结果分别示于表3和表4。

对比例3

通过与实施例1中相同的程序生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片，只是所用短纤维组分的量为92%重量，其含有共聚对苯二甲酰对苯二胺/3,4'-氧代二亚
5 苯基二胺短纤维的量为25%重量（短纤维组分总重量的27.2%重量），聚间苯二甲酰间苯二胺短纤维的量为67%（短纤维组分总重量的72.8%）。

该组合物和所得的合成纸片的测试结果分别示于表3和表4。

对比例4

通过与实施例1中相同的程序生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片，只是共聚
10 对苯二甲酰对苯二胺/3,4'-氧代二亚苯基二胺短纤维的切割程序使用旋转切刀以8米/分钟的速度进行，所得的短纤维的R/r之比为1.03。

该组合物和所得的合成纸片的测试结果分别示于表3和表4。

表3

对比 例号	带有环形凸起的芳族聚酰胺短纤维					没有环形凸起的芳族聚酰胺短纤维					粘合剂	
	商标	纤维粗度 (分特)	纤维长度 (mm)	R _{fr}	含量 (重量%)	商 标	纤维粗度 (分特)	纤维长度 (mm)	R _{fr}	含量 (重量%)	类型	含量 (重量%)
1	TECH-	1.5	3	1.15	77	CORNEX	3.0	6	1.02	20	树脂	3
2		1.5	3	1.15	55		3.0	6	1.02	10	树脂	35
3	NOLA	1.5	3	1.15	25		3.0	6	1.02	67	树脂	8
4		1.5	3	1.02	77		3.0	6	1.02	15	树脂	8

表 4

对比 例号	堆积密度 (g/cm ³)	拉伸强度 (kg/cm)	层间剥离强度 (g/15mm)	热尺寸变化 (%)	翘曲高度 (mm)
1	0.53	2.4	19.2	0.30	5.1
2	0.65	5.9	28.1	0.35	5.3
3	0.64	2.5	26.4	0.36	5.4
4	0.58	2.8	28.4	0.33	4.8

实施例 12—16

在实施例 12—16 中的每一例中，将单个纤维粗度 1.67 分特（1.5 旦）的共聚对苯二甲酰对苯二胺/3,4'-氧代二亚苯基二胺长丝（商标：TECHNOLA，由 TEIJIN LTD 制造）扎为总粗度为 111111 分特（100000 旦）的长丝丝束，再将该长丝丝束用横切切断机切为纤维长度 1—10mm 的短纤维。该短纤维的 R/r 比值为 1.18。

分别地，将单个纤维粗度 3.33 分特（3.0 旦）的聚间苯二甲酸间苯二酯长丝（商标：CORNEX，由 TEIJIN LTD 制造）扎为总厚度为 111111 分特（100000 旦）的长丝丝束，再将该长丝丝束用旋转式切断机切为纤维长度 1—10mm 的短纤维。该短纤维的 R/r 比值为 1.03。

将共聚对苯二甲酰对苯二胺/3,4'-氧代二亚苯基二胺短纤维和聚间苯二甲酰间苯二胺短纤维按表 5 所示的量相互共混，用碎浆机将该短纤维共混物开松并悬浮在水中，将分散剂（商标：YM-80，由 Matsumoto YUSHI K.K. 制造）以 0.02 %重量的量加入含水纤维淤浆内。该淤浆的总纤维含量为 0.15%重量。

使用 TAPPI 四方型手动造纸机将该含水纤维淤浆经受造纸工艺，在压力下将所得的合成纸片脱水。然后，将含有水分散性环氧树脂粘合剂，固体含量为 10%重量的液体粘合剂（商标：DICKFINE EM-0270，由 DAINIPPON INK KAGAKUKOGYO K.K. 制造）喷射到湿的合成纸片上以产生固体量为 5%重量的环氧树脂粘合剂（基于合成纸片干燥固体重量），接着在 160℃温度的热空气干燥器中干燥大约 20 分钟。得到定量为 60g/m²的合成纸片。

该合成纸片具有表 6 中所示的纤维长度频率分布。

该合成纸片的测试结果示于表 7。

实施例 17

通过与实施例 14 中相同的程序生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片, 只是共聚对苯/3,4'-氧代二苯对苯二酸酯短纤维用单个纤维粗度为 1.67 分特 (1.5 旦), 纤维长度为 2 和 4mm 且 R/r 比值为 1.22 的聚对苯二甲酰对苯二胺短纤维 (商标: KEVLAR 29, 由 DUPONT 制造) 代替。

- 5 该组合物和所得的合成纸片的测试结果分别示于表 5、6 和表 7。

实施例 18

通过与实施例 14 中相同的程序生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片, 只是共聚对苯/3,4'-氧代二苯对苯二酸酯短纤维用单个纤维粗度为 1.56 分特 (1.4 旦), 纤维长度为 2 和 4mm 且 R/r 比值为 1.21 的聚对苯二甲酰对苯二胺短纤维 (商标:

- 10 KEVLAR 29, 由 DUPONT 制造) 代替。

该组合物和所得的合成纸片的测试结果分别示于表 5、6 和表 7。

实施例 19

- 通过与实施例 12 中相同的程序生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片, 只是共聚对苯二甲酰对苯二胺/3, 4'-氧代二亚苯基二胺短纤维用单个纤维粗度为 1.67 分特 (1.5 旦), 纤维长度为 3mm 且 R/r 比值为 1.21 的聚对苯苯基双噁唑短 (poly-para-phenylene benzbisoxazole) 纤维 (商标: ZAILON, 由 TOYO BOSEKI K.K. 制造) 代替。

该组合物和所得的合成纸片的测试结果分别示于表 5、6 和表 7。

对比例 5

- 20 通过与实施例 12 中相同的程序生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片, 只是共聚对苯二甲酰对苯二胺/3, 4'-氧代二亚苯基二胺短纤维和聚间苯二甲酰间苯二胺短纤维的长度分别改变为如表 5 所示。

该组合物和所得的合成纸片的测试结果分别示于表 5、6 和表 7。

对比例 6

- 25 通过与实施例 12 中相同的程序生产完全芳族聚酰胺纤维合成纸片, 只是共聚对苯二甲酰对苯二胺/3, 4'-氧代二亚苯基二胺短纤维和聚间苯二甲酰间苯二胺短纤维的长度分别改变为如表 5 所示。

该组合物和所得的合成纸片的测试结果分别示于表 5、6 和表 7。

表5

项目 例号	短纤维组分						粘合剂组分	
	带有环彤凸起的芳族聚酰胺			没有环彤凸起的芳族聚酰胺			类 型	含量 (重量%)
	类型 (商标)	纤维长度(mm)	含量(重量%)	类型 (商标)	纤维长度(mm)	含量(重量%)		
实施 例	12	3	77	CORNEX	6	15	环氧树脂	8
	13	3	80		6	16		4
	14	2	30		6	15		8
		4	47					
	15	4	58		5	34		8
		1.5	15		5	15		8
对比 例	16	3	62	CORNEX	6	15	环氧树脂	8
	17	2	30					
	18	4	47		6	15		8
		2	30					
	19	4	47		6	15		8
		3	77		3	15		8
	5	3	77	CORNEX	6	10	环氧树脂	35
	6	3	55					

项 目		纤维长度频率分布											
例 号		纤维长度 (mm)											
		1.0-	1.5-	2.0-	2.5-	3.0-	3.5-	4.0-	4.5-	5.0-	5.5-	6.0-	6.5-
实施例	12				31	98	39				3	25	4
	13				18	110	62					10	
	14		8	71	25		9	53	22			10	2
	15						8	144	10	31	7		
	16	8	53	17	14	71	23			11	3		
	17		4	79	21		6	57	21		1	9	2
	18		8	76	22		2	61	23		1	7	
对比例	19				13	104	27				4	40	12
	5				9	170	21						
对比例	6				1	173	12					12	2

表7

项 目 例 号		合成纸片			层压板	
		拉伸强度 (kgf/cm ²)	层间剥离强度 (kgf/cm)	热尺寸变化 (%)	翘曲高度 (mm)	Via 精密度
实施例	12	4.7	32.5	0.14	0.81	极佳
	13	4.1	28.8	0.25	1.01	极佳
	14	5.6	49.2	0.16	0.9	极佳
	15	5.2	38.7	0.12	0.88	极佳
	16	4.4	28.8	0.11	1.1	极佳
	17	4.1	29.6	0.1	0.87	极佳
	18	4.3	31.8	0.09	0.83	极佳
	19	4.8	34.6	0.08	0.81	极佳
对比例	5	1.8	19.8	1.87	1.91	良好
	6	2.9	24.8	2.71	2.55	差

本发明的完全芳族聚酰胺合成纸片呈现极佳的耐热性、热尺寸稳定性、电绝缘性和耐变形性，例如，扭变、翘曲（卷曲）和成波纹，因此用于电路层压板的

5 预浸渍体和基片板或片材。

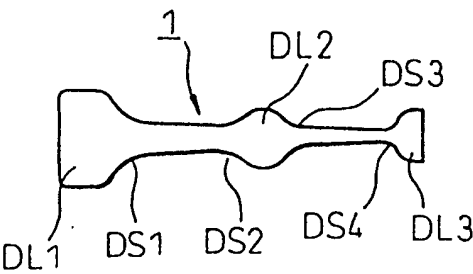


图 1

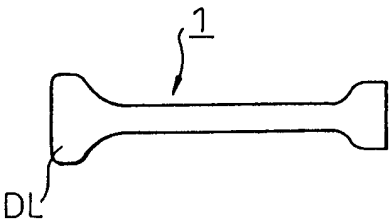


图 2

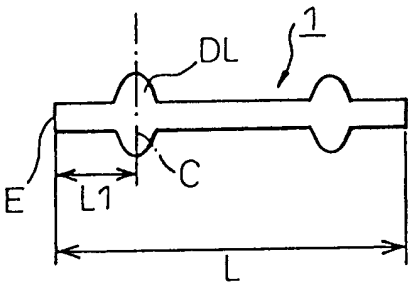


图 3