

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3676111号

(P3676111)

(45) 発行日 平成17年7月27日(2005.7.27)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int.Cl.⁷

D21H 13/26

// H05K 1/03

F I

D21H 13/26

H05K 1/03 610U

請求項の数 19 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願平11-59851	(73) 特許権者	303013268
(22) 出願日	平成11年3月8日(1999.3.8)		帝人テクノプロダクツ株式会社
(65) 公開番号	特開2000-54224(P2000-54224A)		大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(43) 公開日	平成12年2月22日(2000.2.22)	(74) 代理人	100099678
審査請求日	平成15年2月3日(2003.2.3)		弁理士 三原 秀子
(31) 優先権主張番号	特願平10-154453	(72) 発明者	村山 定光
(32) 優先日	平成10年6月3日(1998.6.3)		大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		式会社 大阪研究センター内
		(72) 発明者	松井 享景
			大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株
			式会社 大阪研究センター内
		(72) 発明者	和田 正典
			大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株
			式会社 大阪研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリアミド繊維及びそれを用いた紙

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

60～96重量%の芳香族ポリアミド短繊維(A)と、4～40重量%の耐熱性の有機高分子重合体からなるフィブリッド(B)とを均一分散した水性スラリーを湿式抄紙した後、乾燥して得た乾燥紙を、210～400の温度下、150～250kg/cmの圧力で加熱加圧して、該耐熱性の有機高分子重合体からなるフィブリッドを部分的に軟化及び/または溶融させるに際し、該芳香族ポリアミド短繊維(A)として下記(I)～(III)に示される芳香族ポリアミド短繊維を用いることを特徴とする芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法。

(I) 3～30重量%のメタ型芳香族ポリアミド繊維からなる短繊維、及び/又は、破断時の伸度が8%以上であるパラ型芳香族ポリアミド繊維からなる短繊維、

(II) 93重量%以下の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、

(III) 4～70重量%の、水洗処理と熱履歴を受けたポリパラフェニレンテレフタルアミド短繊維であって、蒸留水50ml中に該繊維2gを小さく切断して投入し、オートクレーブで加圧加熱処理して不純イオンを抽出し、その抽出水についてICP分析法とイオンクロマトグラフ法により、各不純イオンの量を測定した際の、抽出水1リットル当たりの不純イオン量が、下記(1)～(3)の値を有しており、且つ

(1) 抽出ナトリウムイオンの量 40mg/リットル

(2) 抽出カリウムイオンの量 3.0mg/リットル

(3) 抽出塩素イオンの量 7.5 mg / リットル

広角 X 線回折の回折強度曲線から Scherrer 式により求めたみかけの結晶サイズが下記 (a) ~ (c) を同時に満足する繊維であって、且つ、該繊維の温度線膨張係数が $-1.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ~ $-7.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲内にある

(a) 110 面の結晶サイズ (A) が 75 (オングストローム) 以上

(b) 200 面の結晶サイズ (B) が 82 (オングストローム) 以上

(c) $A \times B$ が 6150 ~ 63000

【請求項 2】

芳香族ポリアミド繊維の比重が 1.447 以上、平衡水分率が 3.2 % 以下である請求項 1 記載の芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法。

10

【請求項 3】

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が、その繊維表面に固体状のカチオン変換性及び非イオン吸着性の無機化合物が固着された短繊維である請求項 1 又は 2 記載の芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法。

【請求項 4】

メタ型芳香族ポリアミド短繊維がポリメタフェニレンイソフタルアミドからなる短繊維である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法。

【請求項 5】

破断時の伸度が 8 % 以上であるパラ型芳香族ポリアミド短繊維が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である請求項 1 ~ 4 のいずれ

20

【請求項 6】

芳香族ポリアミド短繊維に加えてさらにヘテロ環含有芳香族ポリマーからなる短繊維を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法。

【請求項 7】

芳香族ポリアミド短繊維に加えてさらに熔融液晶性全芳香族ポリエステル短繊維を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法。

【請求項 8】

芳香族ポリアミド短繊維に加えてさらにポリフェニレンスルフィドからなる短繊維を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法。

30

【請求項 9】

芳香族ポリアミド短繊維に加えてさらにポリエーテルイミドからなる短繊維を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法。

【請求項 10】

芳香族ポリアミド短繊維に加えてさらにポリエーテルエーテルケトンからなる短繊維を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法。

【請求項 11】

芳香族ポリアミド短繊維に加えてさらにポリ 4 フッ化エチレンからなる短繊維を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法。

【請求項 12】

40

耐熱性の有機高分子重合体からなるフィブリッドがポリパラフェニレンテレフタルアミド及び / 又はコポリパラフェニレン・3,4'-オキシジフェニレン・テレフタルアミドからなるフィブリッドである請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法。

【請求項 13】

耐熱性の有機高分子重合体からなるフィブリッドが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である請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法。

【請求項 14】

耐熱性の有機高分子重合体から形成されてなるフィブリッドが熔融液晶性全芳香族ポリ

50

エステルからなるフィブリッドである請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法。

【請求項 15】

耐熱性の有機高分子重合体からなるフィブリッドがヘテロ環含有芳香族ポリマ-からなるフィブリッドである請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法。

【請求項 16】

下記方法で測定した芳香族ポリアミド繊維紙の最大寸法変化量が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法。

< 紙の吸脱湿による寸法変化量の測定方法 >

10

常温下の 85%RH 以上の雰囲気中に 120 時間以上保管し、充分吸湿させた芳香族ポリアミド繊維紙サンプル（長さ = 20 mm、幅 = 5 mm）を、昇温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で常温から 280℃まで昇温し、次いで直ちに降温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で常温まで降温して乾燥処理し、続けて同条件で常温から 280℃まで昇降温を 3 回繰り返す過程における当該耐熱繊維紙サンプルの長さ方向の最大寸法変化量（最大伸長量または最大収縮量）を測定する。

【請求項 17】

芳香族ポリアミド繊維紙の引張強力が $1.7\text{ kg}/15\text{ mm}$ 以上、層間剥離強力が $13\text{ g}/15\text{ mm}$ 以上である請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法。

【請求項 18】

20

芳香族ポリアミド繊維紙の平衡水分率が 2.7% 以下である請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法。

【請求項 19】

短繊維の繊維長が $1.0\text{ mm} \sim 10\text{ mm}$ である請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性並びに高温高湿度下における電気絶縁性に優れた電気絶縁材料に使用する芳香族ポリアミド繊維及び芳香族ポリアミド繊維紙に関する。更に詳しくは、特殊な物性を有する芳香族ポリアミド繊維及びその短繊維と有機系樹脂バインダー及び/または耐熱性の有機高分子重合体からなるフィブリッドとを主成分として作成された芳香族ポリアミド繊維紙に関するものである。

30

【0002】

【従来の技術】

従来より、芳香族ポリアミド繊維は、優れた物性、耐熱性を有しているため、各種用途に使用されている。

【0003】

しかしながら、上記芳香族ポリアミド繊維を高精度の寸法安定性が要求される FRP 材料分野や OA 機器部品分野における樹脂補強用材料として使用する場合、航空機など高温が繰り返される雰囲気内では、当該繊維の繊維軸方向や繊維軸と直角方向の寸法変化が大きく、且つ、吸脱湿に伴う寸法変化も大きいため、繊維補強樹脂複合積層板中の繊維と樹脂との界面で歪みを生じ、繰り返し負荷に対する耐久性が低下して界面剥離を誘発したり、電気絶縁材料用途では、この界面部分に微量の水分が堆積して、長期通電時に内在する不純イオンの移動を誘発したり、含有する水分の加熱による水蒸気化で界面剥離を生ずる等の問題を有していた。

40

【0004】

このような問題を解決する方法として、例えば特開平 5 - 83096 号公報、特開昭 62 - 218425 号公報、或いは特開昭 62 - 225539 号公報には、加熱処理により樹脂との界面接着性を改善する方法が開示されているが、含有する不純イオン量が多く、

50

また吸水率も高いため、電気絶縁材料に適用できないなどの課題を有しており、上記諸問題の十分な解決策には至っていない。

【0005】

一方、芳香族ポリアミド繊維は強靱な耐切創性を有するため、各種防護材として使用されているが（例えば、特開平4-14277号公報、特開平6-280140号公報など）、その耐切創性の高さ故に、この繊維で補強された樹脂複合積層板をドリル等で穴あけ加工すると、補強繊維が綺麗に切断されずに、切断加工面でフィブリル化や切断不良を生じて穴の内壁に凹凸が発生するという問題を有している。特に、最近では小径、且つ高精度の穴あけ加工が求められる場合が多く、炭酸ガスレーザーなどによるレーザー穴あけ加工も種々検討されており、この問題の改善が関係市場で強く望まれている。

10

【0006】

さらに、上記の繊維補強樹脂複合積層板を切削加工する場合にも、穴あけ加工と同様に綺麗に切削加工されず、補強繊維のフィブリル状微小物が切削面に突き出る問題が生じている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記従来技術の有する問題を解決し、高低温が繰り返される雰囲気中或いは吸脱湿を伴う雰囲気中においても寸法変化が極めて小さく、樹脂補強積層板の補強繊維として使用された場合、穴あけ加工や切削加工、又は、レーザー加工が施された際に、それらの加工面でフィブリル化や繊維の切断不良が起こりにくく、平坦で綺麗な加工面を形成でき得る芳香族ポリアミド繊維及び該繊維からなる芳香族ポリアミド繊維紙を提供することにある。

20

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討した結果、上記の穴あけ加工、特にレーザーによる穴あけ加工に際しては、樹脂と補強繊維の分解温度が異なるので、綺麗な穴が作成されるためには、穴あけ加工時に補強繊維の一部が部分熔融して穴の内部に円筒状の平滑な樹脂壁を形成する必要があると、この樹脂壁の形成は、使用する繊維の結晶部分と非結晶部分の比率やみかけの結晶サイズの大小などに大きく左右され、これら比率や結晶サイズが小さすぎても、大きすぎても良好に形成されないことを究明して見出し、更に、補強用繊維の一部に軟化、熔融しやすい同系からなる高伸度のパラ型の芳香族ポリアミド繊維を少量混合すると良好な樹脂壁が形成されることを見出して、本発明に到達した。また、切断加工や切削加工、ドリルによる穴あけ加工等における加工面の仕上がり（綺麗で平坦な状態）状態も、上記と同様に、該補強用繊維のみかけの結晶サイズに大きく左右されること、及び、該補強用繊維の一部に上記と同様に、同系からなる高伸度で変形し易く、且つ、軟化、熔融し易いパラ型ポリアミド繊維を少量混合使用すると、この繊維が補強用基材作成時や積層板作成時の加熱加圧成形工程で変形、軟化、部分熔融して他の芳香族ポリアミド繊維との交絡性や接着性、接着面積を高めて、単繊維相互間の固定度を向上させ、切断加工や切削加工、ドリルによる穴あけ加工時における刃物からの単繊維の逃げを防止せしめ、加工面の状態が綺麗な平坦状に仕上がることを見出し、本発明に至ったものである。

30

40

【0009】

かくして本発明によれば、（ア）60～96重量%の芳香族ポリアミド短繊維（A）と、4～40重量%の耐熱性の有機高分子重合体からなるフィブリッド（B）とを均一分散した水性スラリーを湿式抄紙した後、乾燥して得た乾燥紙を、210～400の温度下、150～250kg/cmの圧力で加熱加圧して、該耐熱性の有機高分子重合体からなるフィブリッドを部分的に軟化及び／または熔融させるに際し、該芳香族ポリアミド短繊維（A）として下記（I）～（III）に示される芳香族ポリアミド短繊維を用いることを特徴とする芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法が提供される。

（I）3～30重量%のメタ型芳香族ポリアミド繊維からなる短繊維、及び／又は、破断

50

時の伸度が8%以上であるパラ型芳香族ポリアミド繊維からなる短繊維、

(II) 93重量%以下の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、

(III) 4~70重量%の、水洗処理と熱履歴を受けたポリパラフェニレンテレフタルアミド短繊維であって、蒸留水50ml中に該繊維2gを小さく切断して投入し、オートクレーブで加圧加熱処理して不純イオンを抽出し、その抽出水についてICP分析法とイオンクロマトグラフ法により、各不純イオンの量を測定した際の、抽出水1リットル当たりの不純イオン量が、下記(1)~(3)の値を有しており、且つ

(1) 抽出ナトリウムイオンの量 40mg/リットル

(2) 抽出カリウムイオンの量 3.0mg/リットル

(3) 抽出塩素イオンの量 7.5mg/リットル

広角X線回折の回折強度曲線からScherrer式により求めたみかけの結晶サイズが下記(a)~(c)を同時に満足する繊維であって、且つ、該繊維の温度線膨張係数が $-1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ~ $-7.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内にある

(a) 110面の結晶サイズ(A)が75(オングストローム)以上

(b) 200面の結晶サイズ(B)が82(オングストローム)以上

(c) $A \times B$ が6150~63000

【0010】

(イ) 上記芳香族ポリアミド繊維の比重が1.447以上、平衡水分率が3.2%以下である芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法、

【0011】

(ウ) 上記メタ型芳香族ポリアミド短繊維がポリメタフェニレンイソフタルアミドからなる短繊維である芳香族ポリアミド繊維紙の製造方法、

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の芳香族ポリアミド繊維紙は、広角X線回折の回折強度曲線からScherrer式により求めたみかけの結晶サイズが、110面(A)で75(オングストローム)以上、200面(B)で82(オングストローム)以上で、且つ、 $A \times B$ が6150~63000であることが必要であり、好ましくは、同様に求めたみかけの結晶サイズが、110面(A)で85(オングストローム)以上、200面(B)で84(オングストローム)以上で、且つ、 $A \times B$ が7140~63000、更に好ましくは、同様に求めたみかけの結晶サイズが、110面(A)で100(オングストローム)以上、200面(B)で85(オングストローム)以上で、且つ、 $A \times B$ が8500~57500、最も好ましくは、同様に求めたみかけの結晶サイズが、110面(A)で105(オングストローム)以上、200面(B)で90(オングストローム)以上で、且つ、 $A \times B$ が9450~57500の範囲内の芳香族ポリアミド繊維を含むものである。

【0015】

該みかけの結晶サイズが、110面(A)で75(オングストローム)未満、200面(B)で82(オングストローム)未満、或いは、 $A \times B$ が6150未満の場合、芳香族ポリアミド繊維の110面と200面におけるみかけの結晶サイズが小さくなり過ぎ、該芳香族ポリアミド繊維により補強された樹脂複合積層板をドリルで穴あけ加工する場合や切削加工する場合に、切断端面や切削面で、該芳香族ポリアミド繊維はフィブリル化を生じ難くなるけれども、単繊維の剛性が低下して変形しやすくなっているためドリルの刃から逃げやすくなり切断性や切削性(積層版の切創性)は悪化する。

【0016】

この場合の加工性向上対策として、上記の該芳香族ポリアミド繊維よりも、同一の加熱加圧下で軟化や変形、熔融し易い他の同系からなるパラ型芳香族ポリアミド繊維、例えば、破断時の伸度が8%以上である結晶化度が少ない特殊なパラ型芳香族ポリアミド繊維を少量混合すると、この繊維が、樹脂補強用基材作成時や樹脂複合積層板作成時に、伸びた

10

20

30

40

50

り、軟化して変形したり、部分熔融したりして補強用単繊維相互間の交絡度や接着度、接触面積などを高める結果、ドリル刃から短繊維が逃げ難くなり、該繊維補強樹脂複合積層板の穴あけ加工性や切削加工性が向上することを見出しているが、該みかけの結晶サイズが、上記の範囲未満では、この混合技術方策を用いても目的とする穴あけ加工性や切削加工性を得ることが出来ず好ましくない。

【0017】

例えば、本発明者らが先に出願した特願平10-154453号明細書には、メタ型芳香族ポリアミド繊維の少量混合が記載されているけれども、この繊維の場合には、本発明のように同系の低温で伸びやすく変形、熔融し易いパラ型芳香族ポリアミド繊維ではないために、主体となる補強用芳香族ポリアミド繊維との親和性や接着性に劣るばかりでなく、軟化や変形、熔融するときの温度も高めであり、補強用繊維相互間の交絡度や接着度が本発明よりも低くなるために、該みかけの結晶サイズが、110面(A)で100(オングストローム)未満、200面(B)で85(オングストローム)未満で、且つ、 $A \times B$ が8500未満の芳香族ポリアミド繊維が主体となるように補強用繊維として用いると、穴あけ加工性や切削加工性が悪化し、当初の目的を達成できなくなる。

10

【0018】

本発明では、前記のような特殊な特性を有するパラ型の芳香族ポリアミド繊維を少量混合するために、上記の特願平10-154453号明細書に記載された見かけの結晶サイズよりもさらに小さい、110面(A)で75(オングストローム)まで、200面(B)で82(オングストローム)まで、あるいは、 $A \times B$ が6150までの芳香族ポリアミド繊維を用いても当初の目的を達成することできる。しかし、該みかけの結晶サイズが、これらの値未満になると前記の混合技術方策を用いても当初の目的を達成することが出来ない。

20

【0019】

逆に、110面と200面におけるみかけの結晶サイズがあまり大きくなり過ぎ、 $A \times B$ が63000を超えると、繊維の剛性が高まって切断性や切創性は向上するが、繊維の切断端面が繊維軸方向に割れやすくなって微少分割し、前記の特殊な特性を有するパラ型芳香族ポリアミド繊維を少量混合補強しても、繊維補強樹脂複合積層板の切断面や切削面におけるフィブリル状になった微少分割繊維の突出を防止できず、ドリリング性や切断性、切削性が低下する。

30

【0020】

また同様に該繊維補強樹脂複合積層板を炭酸ガスレーザーなどのレーザーで穴あけ加工する場合には、みかけの結晶サイズが小さ過ぎると穴を形成する樹脂壁の一部が炭化して黒色状に変色して電気特性が低下し、例えば、電気絶縁材料などの用途には使用できなくなる。また、この場合にも前記のような軟化や変形、熔融などをし易い特殊な特性を有するパラ型芳香族ポリアミド繊維を少量混合使用すると、この繊維が低エネルギーで短時間中に熔融して、穴の内部に平滑な円筒状の樹脂壁を形成するため、炭化による黒色状変色も緩和されることが確認されている。逆にみかけの結晶サイズが大きくなり過ぎると、平坦で綺麗な樹脂壁が穴の内側に形成されずに内壁の微少凹凸が多くなって好ましくない。

【0021】

本発明者らが種々検討した結果では、みかけの結晶サイズが前記の範囲内になるようにコントロールされた芳香族ポリアミド繊維により補強された樹脂複合積層板がレーザーによる穴あけ加工性も、切削加工性も最良であった。

40

【0022】

また更に、上記の芳香族ポリアミド繊維は、従来公知の芳香族ポリアミド繊維に比べて、特に110面のみかけの結晶サイズが大きく、結晶化が進んで非結晶部分が減少しているため、特に高温と低温が繰り返される雰囲気中や吸脱湿に伴う雰囲気中における繊維軸方向や繊維軸と直角方向の寸法変化が少ないという特長を有しており、特願平10-154453号明細書に記載の芳香族ポリアミド繊維よりは温度線膨張係数の範囲がやや大きくなるけれども、前記のような低温で軟化や変形、熔融などをし易い特殊な特性を有する

50

パラ型ポリアミド繊維の少量混合により繊維相互間の交絡度をコントロールすることや温度線膨張係数がプラスサイドである熱硬化性樹脂とうまく組み合わせることにより、繊維補強樹脂複合材料の面方向や面と直交する方向の温度線膨張係数を限りなく0に近づけることが可能となる。

【0023】

そのため、上記芳香族ポリアミド繊維は、高精度の寸法安定性が要求される航空機用のFRP材料やOA機器部品の分野で使用される樹脂複合積層板材料用の補強繊維として好適となる。特に、航空機などの温度差が激しい用途で 사용되는繊維補強樹脂複合材料では、短時間中に高温から低温まで高負荷を繰り返し受けながら衝撃的に昇降温が繰り返されるので、温度や湿度変化による微少な寸法変化が繊維と樹脂との界面剥離を誘発し易く、この問題の改良が望まれていたが、本発明の複合積層板を用いれば、これらの問題解消も可能となり耐久性も一段と向上することになる。

10

【0024】

また、上記結晶サイズを有する芳香族ポリアミド繊維の平衡水分率は驚くべきことに、3.2%以下、結晶サイズの大きさによっては2.7%以下、さらには、2.0%以下も可能となるため、従来公知の代表的な芳香族ポリアミド繊維（平衡水分率は4.5%以上のものが多い）とは大きく異なっており、本発明の繊維で補強された複合積層板を電気絶縁材料用途に適用すると、従来の課題であった樹脂と繊維との界面部分に微量の水分が堆積し、内在する不純イオンが、長時間通電時に、この界面部分を経由して移動するという問題は、不純イオン含有量が比較的多い場合においても、発生しなくなり、且つ、含有された水分の加熱による水蒸気化に起因する界面剥離現象も生じない。

20

【0025】

なお、従来公知の芳香族ポリアミド繊維の中には平衡水分率が約1.5%のものも知られているが、このような芳香族ポリアミド繊維は、繊維の極表層部が熱酸化され過ぎて表面電気抵抗値が低下しており、電気絶縁材料分野では使用出来ないものである。なお、芳香族ポリアミド繊維の耐切削性は、同一の繊維でも水分が介在したり、繊維の含水率が高くなるほど低下する傾向があるため、耐熱性衣料や耐切削関連衣料（防護衣など）用途では、平衡水分率が前記範囲内の芳香族ポリアミド繊維が最適である。

【0026】

また電気絶縁材料、特にプリント基板に使用される紙基材には耐熱性や耐熱寸法安定性、低吸水性、耐湿寸法安定性、電気絶縁性、軽量性、積層物成形時の耐変形性（反り、ねじれ、波打ちなど寸法安定性）などの諸特性が要求される。そのため、本発明の芳香族ポリアミド繊維からなる短繊維をそのような電気絶縁材料用耐熱性繊維紙に用いると、従来の芳香族ポリアミド短繊維や他の耐熱性有機系高分子からなる短繊維を用いた繊維紙（紙基材）に比べて、上記の諸特性が格段に優れたものとなるばかりでなく、レーザー加工性にも優れ、従来不可能であった繊細な穴あけ加工や切削加工も可能となる。

30

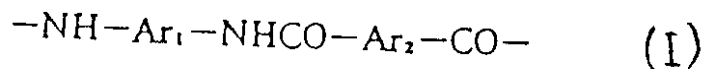
【0027】

ここに本発明で用いる芳香族ポリアミド繊維とは、例えば、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（I）で表される芳香族ホモポリアミド、又は、芳香族コポリアミドからなる繊維を、その製造工程において、高温雰囲気中を通過させ、あるいは、高温ヒーターなどに接触させて、熱履歴を付与せしめることにより、又は、公知の方法により製造された繊維を、高温雰囲気中に保管または高温雰囲気中を通過させ、あるいは、高温ヒーターなどに接触させて、熱履歴を後加工法で付与せしめることにより、110面と200面におけるみかけの結晶サイズを前記特定範囲内になるようにコントロールせしめた芳香族ポリアミド繊維である。特に、芳香族ポリアミド繊維がより低吸水性になるようにハロゲン原子などで部分的に置換され、変性された芳香族ポリアミド繊維が最適である。

40

【0028】

【化1】



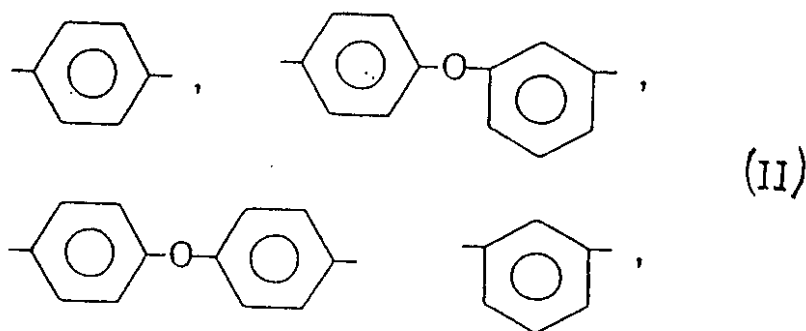
【0029】

ここで Ar_1 、 Ar_2 は芳香族基をあらわし、なかでも下記式(II)から選ばれた同一の、または、相異なる芳香族基が好ましい。但し、芳香族基の水素原子は、ハロゲン原子、低級アルキル基、フェニル基などで置換されていてもよい。

【0030】

10

【化2】



20

【0031】

上記芳香族ポリアミド繊維の基本的な製造方法や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49-100322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おり、特に耐熱性の優れたもの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 Ar_1 、 Ar_2 の50モル%以上がパラ配位の芳香族基である繊維であり、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〔「ケブラー」；デュポン(株)製〕、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〔「テクノーラ」；帝人(株)製〕等が例示される。特に後者は、不純イオンの含有量が少ないので電気絶縁性に優れ、より好ましい。

30

【0032】

また、該繊維表面上に固体状のカチオン変換性で且つ非イオン吸着性の無機化合物が固着されているコポリパラフェニレン・3,4'-オキシジフェニレン・テレフタルアミド繊維は、配合ワニスの含浸性も良く、また、該無機化合物を介して配合ワニスとの接着性も向上するため、電気絶縁材料や電気回路板用積層物等の製造工程における変形量が少なくなる効果や、高湿下における電気絶縁性、熱寸法安定性などを向上させる効果も有しているものでより好ましい。

40

【0033】

ここでカチオン変換性で且つ非イオン吸着性の無機化合物とは、カチオンとの変換能を有し、さらに非イオンの吸着能をも有する化合物であり、具体例としてはシリカ・アルミナ、シリカ・マグネシア、カオリン、酸性白土、活性白土、タルク、ベントナイト、オスモス等があげられる。

【0034】

これらの化合物は、特に固体粒子として繊維表面に固着されていると接着効果が更に向上するので好ましい。粒子の大きさとしては、0.01~5.00 μm 程度のものが用いられる。また、繊維表面に無機化合物を固着させるには、例えば、繊維表面が軟化した状態で該無機化合物粒子を繊維表面に押し付けて繊維の極表層部に食い込ませればよい。

50

【 0 0 3 5 】

本発明で用いる芳香族ポリアミド繊維は、上記繊維の製造工程で、従来の繊維の熱処理からは想到できないような熱処理を施すか、または得られた繊維をその後の後加工法で熱処理を付加することにより、さらには、ハロゲン原子などで部分置換された低吸水性原料からの合成により容易に得ることができ、目的とする高特性を比較的低コストで達成できる。

【 0 0 3 6 】

なお、該芳香族ポリアミド繊維を電気絶縁材料分野に適用する場合には、繊維内部に含有される抽出ナトリウムイオンや抽出カリウムイオン、抽出塩素イオンなどの不純イオンが絶縁不良を誘発して問題となるため、その製造工程中やその後の後工程等で、該不純イ

10

- (1) 抽出ナトリウムイオンの量 4 0 m g / リットル
- (2) 抽出カリウムイオンの量 3 . 0 m g / リットル
- (3) 抽出塩素イオンの量 7 . 5 m g / リットル
- (4) 抽出ナトリウムイオンの量 3 5 m g / リットル
- (5) 抽出カリウムイオンの量 2 . 5 m g / リットル
- (6) 抽出塩素イオンの量 6 . 5 m g / リットル

該不純イオンの含有量が上記 (1) ~ (3) を超えると絶縁不良を誘発し易くなって電気絶縁材料分野では使用出来なくなるおそれがある。

20

【 0 0 3 7 】

本発明で使用するメタ型芳香族ポリアミドからなる短繊維とは、前述の芳香族ポリアミドのうち、延鎖結合の 5 0 モル % 以上が非共軸で非平行の芳香族ポリアミド、例えば、ジカルボン酸として、テレフタル酸、イソフタル酸等の 1 種又は 2 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 1 種又は 2 種以上を使用したホモポリマー又は共重合ポリマーからなる短繊維をあげることができ、その代表的な例としては、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、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、メタフェニレンジアミン等を共重合せしめた共重合ポリマーからなる繊維等がある。

30

【 0 0 3 8 】

一般に、メタ型芳香族ポリアミド繊維は、パラ型芳香族ポリアミド繊維に比べて、平衡水分率 (含水率) が高く、且つ、不純イオン含有量も多いために、電気絶縁性、特に高湿度下における電気絶縁性を低下せしめ、長期に渡って高信頼性が要求される電気材料用基材や電気回路板用積層物の基材に使用する場合には、十分な洗浄処理を行って不純イオン含有量を低下させたり、上記のパラ型芳香族ポリアミド繊維よりもさらに過酷な熱履歴を付与するなどの工夫が必要である。

【 0 0 3 9 】

また、本発明で用いる破断時の伸度が 8 % 以上である変形し易いパラ型芳香族ポリアミド短繊維とは、例えば、前記のコポリパラフェニレン・3 , 4 ' - オキシジフェニレン・テレフタルアミド繊維の製造工程において、結晶化が促進されないように延伸倍率を低く押さえたり、熱履歴を少なくするなどの製造条件を工夫することにより、通常、市販されているコポリパラフェニレン・3 , 4 ' - オキシジフェニレン・テレフタルアミド繊維とは大きく異なる特性、即ち、強度が 1 0 g / d e 以下、破断時の伸度が 8 % 以上で、且つ、市販繊維に比べて、同一組成であるにもかかわらず、低温で軟化、変形、熔融しやすい繊維を得ることが可能になる。なお、この場合においても前記のように、繊維の表面に固体状のカチオン変換性及び非イオン吸着性の無機化合物が固着されている方が配合ワニスの含浸性も良く、また、該無機化合物を介して配合ワニスとの接着性も向上するため、電気絶縁材料や電気回路板用積層物等の製造工程における変形量減少や高湿度下における電気絶縁性、熱寸法安定性向上などの観点から、より好ましい。更に、該高伸度特性を有す

40

50

る芳香族ポリアミド繊維は、メタ型の芳香族ポリアミド繊維に比べて不純イオン含有量や吸水率が少なく、電気絶縁性、特に高湿度下における電気絶縁信頼性が長期に亘って要求される電気材料用基材や電気回路板用積層物の基材には好適な材料となる。

【0040】

本発明で用いる有機系樹脂バインダー（結合剤）としては、特に熱硬化性の有機系樹脂、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂などが好適である。なかでも分子内にエポキシ官能基を有する水分散可能なエポキシ系の樹脂が、ブリプレグ製造工程で含浸させる配合ワニスとの相溶性が良く最適である。

【0041】

次に、本発明で使用する有機高分子重合体からなるフィブリッドとは、その平衡水分率が8.0%以下で、湿式抄造工程において、バインダー性能を呈する微小フィブリルを有する薄葉状、鱗片状の小片、又は、ランダムにフィブリル化した微小短繊維の総称であり、例えば、特公昭35-11851号公報、特公昭37-5732号公報等に記載の如く、有機高分子重合体溶液を該高分子重合体溶液の沈澱剤及び剪断力が存在する系において混合することにより製造されるフィブリッドや、特公昭59-603号公報に記載の如く、光学的異方性を示す高分子重合体溶液から成形し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ランダムにフィブリル化させたフィブリッドが例示され、なかでも前者の方法によるものが最適である。

【0042】

このような有機高分子重合体としては、繊維、若しくは、フィルム形成能を有する耐熱性高分子重合体であって熱分解開始温度が300℃以上のものであればどれでも使用できる。

【0043】

例えば、芳香族ポリアミド、熔融液晶性全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出来るが、それらの中でも、特に、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〔テクノーラ；帝人（株）製〕や、平衡水分率の小さいp-ヒドロキシ安息香酸と2,6-ヒドロキシナフトエ酸の共重合体からなる熔融液晶性全芳香族ポリエステル〔ベクトラン；（株）クラレ製〕が好ましく、また、耐熱性が要求される場合には、前記のポリパラフェニレンベンズビスオキサゾール〔PBO；東洋紡績（株）製〕が好ましく用いられる。

【0044】

上記有機系樹脂バインダー及び／又は有機高分子重合体からなるフィブリッドの耐熱性繊維紙中に占める比率は4～40重量%であり、好ましくは5～30重量%の範囲にあるものである。該フィブリッドの混合比率を比較的低めに設定する場合には、例えば、特公昭35-11851号公報や特公昭37-5732号公報等に記載された製造方法から得られるフィブリッドを用いるのが好ましく、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により製造されたフィブリッドを用いるのが好ましく、さらにこれら両方の製造方法からなるフィブリッドを混合使用してもよい。

【0045】

上記フィブリッドの混合比率が4%未満では、湿式抄造工程で紙形成に必要な引張強力を維持出来ず、一方、40重量%を超えると、得られる芳香族繊維紙の嵩密度が大きくなり過ぎ、配合ワニスの含浸性を阻害する。

【0046】

また、前記の短繊維の場合と同様、有機高分子重合体からなるフィブリッドの中にも、含有する水分（湿分）を脱水（脱湿）処理すると収縮又は伸長するフィブリッドがあるため、これらの両方を上手く組み合わせることにより、水洗や乾燥を繰り返しても寸法が変化し難く、耐熱寸法安定性や耐湿寸法安定性に優れた耐熱性繊維紙が得られるので、2種以上のフィブリッドを混合して使用しても構わない。

【0047】

【発明の作用】

本発明の芳香族ポリアミド繊維紙を構成する芳香族ポリアミド繊維はみかけの結晶サイズが大きいために、結晶化が進んで非結晶部分が減少しており、特に高低温が繰り返される雰囲気における繊維軸方向や繊維軸と直角方向の寸法変化が少なく、且つ、吸脱湿に伴う前記同様両方向の寸法変化も小さい特長を有する。

【0048】

また、上記のようなみかけの結晶サイズを有する芳香族ポリアミド繊維の温度線膨張係数はマイナスの範囲内にあり、温度線膨張係数がプラスである樹脂の補強材として好適であり、繊維補強複合材料として面方向の温度線膨張係数を限りなく0に近付けることが可能となる。

10

【0049】

更に上記のようなみかけの結晶サイズを有する芳香族ポリアミド繊維の平衡水分率は3.2%以下、結晶サイズの範囲によっては2.7%以下、更には2.0%以下となり、従来公知の芳香族ポリアミド繊維（平衡水分率4.5%以上）とは大きく異なって、樹脂との界面における剥離の問題は発現しない。

【0050】

また本発明の芳香族ポリアミド繊維を用いた芳香族ポリアミド繊維紙は、比較的不純イオン含有量の多い、有機系樹脂バインダーを用いた場合においても、抽出不純イオンの量が抽出ナトリウムイオン量で75mg/リットル以下、抽出カリウムイオンの量で35mg/リットル以下、抽出塩素イオンの量で95mg/リットル以下となるばかりでなく、更に結晶サイズと洗浄を最適化すれば、抽出される不純イオンの量を抽出ナトリウムイオン量で60mg/リットル以下、抽出カリウムイオンの量で20mg/リットル以下、抽出塩素イオンの量で80mg/リットル以下とすることも可能であり、また更に、前記の高伸度で変形しやすい特殊な特性を有するパラ型芳香族ポリアミド繊維を混合使用し、最適化することにより、抽出される不純イオンの量をナトリウムイオン量で50mg/リットル以下、抽出カリウムイオンの量で17mg/リットル以下、抽出塩素イオンの量で65mg/リットル以下とすることも可能となり、且つ、前記のように吸水率も少ないために、高湿度下での通電時に、含有されている不純イオンの移動も起こらない。

20

【0051】

また、芳香族ポリアミド繊維の切断端面のフィブリル化現象や切断不良は、該芳香族ポリアミド繊維のみかけの結晶サイズに大きく影響される。即ち、みかけの結晶サイズが小さすぎると、切断端面でのフィブリル化は生じ難いけれども、繊維の剛性が低下し、変形しやすくなってドリルの刃から逃げやすくなり切削性が悪化する。一方、みかけの結晶サイズが大きくなり過ぎると、繊維の切創性は向上するが、繊維の切断端面が繊維軸方向に割れやすくなって微少分割し、切削面にフィブリル状の微少繊維が突出し切削性が低下する。

30

【0052】

本発明の芳香族ポリアミド繊維紙を構成する芳香族ポリアミド繊維はみかけの結晶サイズが適度に制御されているため、該繊維で補強された樹脂複合積層板をドリルで穴あけ加工すると、補強繊維が綺麗に切断され、切断端面でフィブリル化や切断不良を生ずることがないので、穴の内壁に凹凸が発生しない。また、炭酸ガスレーザーによる穴あけ加工においても同様に綺麗な内壁の穴に仕上がる。

40

【0053】

特に破断時の伸度が8%以上である結晶化度の比較的小ない軟化や変形、熔融し易い特殊な特性を有するパラ型芳香族ポリアミド繊維を少量混合して補強された樹脂複合積層板は、ドリルによる穴あけ加工性や切削加工性が向上するばかりでなく、炭酸ガスレーザーによる穴あけ加工においても更に良好な仕上がりとなる。

【0054】**【実施例】**

以下、実施例により、本発明を更に詳しく説明する。なお、実施例中で用いた測定法は

50

以下の通りである。

【 0 0 5 5 】

(1) みかけの結晶サイズ

広角 X 線回折の回折強度曲線からHindelehら (A.M.Hidelh and D.J.Johnson, Polymer, 19, 27 (1978)) の方法に従い、Gaussian分布とCauchy分布を組み合わせ分離し、その半価幅から下記に示すScherrerの式により、1 1 0 面と2 0 0 面におけるみかけの結晶サイズを求めた。

【 0 0 5 6 】

【 数 1 】

10

$$\text{みかけの結晶サイズ} = K \lambda / (\beta \cos \theta)$$

【 0 0 5 7 】

ここで、Kは定数で0.94、 λ はX線の波長で1.54オングストローム、 β は反射プロファイルのラジアン単位の半価幅で実測値を β_M 、装置定数を β_E として、 $\beta^2 = \beta_M^2 - \beta_E^2$ から求めた。 θ はブラッグ角である。

【 0 0 5 8 】

(2) 温度線膨張係数

熱分析装置〔TMA；理学電機（株）製、サーモフレックス型〕を用い、チャック間初期サンプル長：200mm、昇降温速度：10 / 分で、常温から250 まで昇降温を繰り返した場合における、100～200 での寸法変化から算出した。

20

【 0 0 5 9 】

(3) 比重

密度勾配管法（N-ヘプタン／四塩化炭素、25 ）により求めた。

【 0 0 6 0 】

(4) 平衡水分率

JIS, L-1013に準拠し、以下の方法で測定した。

【 0 0 6 1 】

A；繊維の平衡水分率

30

芳香族ポリアミド繊維からなる繊維を温度：120 の雰囲気中で絶乾した後、温度：20 かつ相対湿度：65%RHにおいて72時間調製し、該繊維中に含まれる水分率を求めて、該繊維中の絶乾状態での重量に対する割合を算出し、これを百分率（%）にて表した。但し、2種類以上の繊維を混合して用いる場合には、各繊維の平衡水分率を独立に測定し、混合比に従って重量平均にて表すものとする。

【 0 0 6 2 】

B；芳香族ポリアミド繊維紙の平衡水分率

抄紙し、加熱加圧加工後の耐熱性繊維紙を温度：120 の雰囲気中で絶乾した後、温度：20 かつ相対湿度：65%RHにおいて72時間調製し、該耐熱性繊維紙中に含まれる水分率を求め、該耐熱性繊維紙の絶乾状態での重量に対する割合を算出し、これを百分率（%）にて表した。

40

【 0 0 6 3 】

(5) 繊維の表面電気抵抗値

JIS-C6480の表面抵抗測定を参考にして、繊維の長さ方向に20mmの間隔を空けて銀ペーストにより電極を作成し、この間隔間の電気抵抗値を測定して繊維の表面電気抵抗値とした。なお、試料の調湿条件は、20 × 40%RH × 24時間であり、測定環境条件は20 × 40%RHである。

【 0 0 6 4 】

(6) 抽出不純イオン量

蒸留水：50ml中に繊維：2gを小さく切断して投入し、オートクレーブで加圧加熱

50

処理して不純イオンを抽出する。その抽出水について I C P 分析法とイオンクロマトグラフ法により、各不純イオンの量を測定し、抽出水：1 リットル当たりの不純イオン量を算出した。

【 0 0 6 5 】

(7) 紙の嵩密度

J I S , C - 2 1 1 1 の 6 . 1 に準じて測定した。

【 0 0 6 6 】

(8) 紙の引張強力

A ; 繊維の引張強力と伸度

定速伸長型引張試験機を用い、J I S L - 1 0 1 3 の 7 に準じて測定した。

10

B ; 紙の引張強力

定速伸長型引張試験機を用い、J I S C - 2 1 1 1 の 7 に準じて測定した。

【 0 0 6 7 】

(9) 層間剥離強力

定速伸長型引張試験機を用い、長さ：2 0 0 m m , 幅：1 5 m m の試料の中間層部を T 字状に剥離する時の強力を測定した。

【 0 0 6 8 】

(1 0) 熱寸法変化率

高精度二次元座標測定機（ムトウ工業株（株）製）を用い、長さ：3 0 0 m m 、幅：5 0 m m の試料の長さ方向について、熱処理前と 2 8 0 で 5 分間熱処理した後の長さを測定し、下記式により熱寸法変化率を算出した。なお、測定用の試料は、連続紙の長さ方向と幅方向から採取して測定し、その平均値で比較判定した。

20

【 0 0 6 9 】

【数 2】

$$\text{熱寸法変化率（\%）} = 100 \times \{ (\text{熱処理前の長さ} - \text{熱処理後の長さ}) / \text{熱処理前の長さ} \}$$

【 0 0 7 0 】

(1 1) 紙の吸脱湿による寸法変化量

熱分析装置〔T M A ; 理学電機（株）製、サーモフレックス型〕を用い、チャック間初期サンプル長さ：2 0 0 m m , 幅：5 m m 、昇降温速度：1 0 / 分で測定した。なお、測定用試料は常温下の 8 5 % R H 以上の雰囲気中に 1 2 0 時間以上保管し、十分吸湿させたものをを用いた。

30

【 0 0 7 1 】

温度及び湿度に対する寸法安定性の比較判定は、上記試料を常温から 2 8 0 までの範囲内で昇温と降温を繰り返した場合における試料の寸法変化軌跡を描き、最初の昇温時と降温時又は 2 回目以降の昇温時と降温時の試料の寸法変化軌跡について比較観察し、昇降温操作前後または昇降温操作中における寸法変化軌跡の最大乖離量（最大変化量 = 最大伸長量または最大収縮量）を測定して、その大小により適否を判定した。即ち、昇温時と降温時の寸法変化軌跡の乖離量の少ないもの程、温度及び湿度変化に対して安定であり、耐熱寸法安定性、耐変形性に優れていると判断した。

40

【 0 0 7 2 】

(1 2) 電気回路板用積層物の作成方法と切削性の評価

高純度のブ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に硬化剤としてジシアンジアミド、硬化促進剤として 2 - エチル - 4 メチルイミダゾールを配合してなるエポキシ樹脂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液に溶解して得た配合ワニスを芳香族ポリアミド繊維紙に含浸させた後、1 1 0 ~ 1 2 0 の温度で 5 ~ 1 0 分間乾燥して、樹脂分の体積含有率が 5 5 % である B ステージのプリプレグ紙を作成した。

【 0 0 7 3 】

50

当該プリプレグ紙を 18μ 厚さの銅箔の両側に積層し、その外側に同一の銅箔を積層し、更に、その外側に 35μ 厚さの銅箔を積層した後、ホットプレスにより、減圧下で $170\times(40\text{kg/cm})\times 50$ 分間、プレスを行い、樹脂を硬化せしめて電気回路板用積層物を得、更に 200 の熱風乾燥機内で約 20 分間後硬化処理を行った。

【0074】

この電気回路板用積層板に高速回転（約 7 万回転/分）する外径： $0.5\text{mm}\phi$ のドリルで 5 箇所穴あけ加工を行い、その 5 箇所の穴について内壁を顕微鏡写真で、円筒状内壁上部近辺の切削状況を観察し、下記の如く判定した。

○；切削性最良 円筒状内壁が微小繊維の突き出しもなく平滑状に綺麗に切削加工されている。

；切削性良好 円筒状内壁に微小繊維の突き出しが若干見られるものの、何とか実使用上問題ない状態に切削加工されている。

×；切削性不良 円筒状内壁に微小繊維の突き出しが多く見られ平滑状に切削加工されていない状態になっている。

【0075】

（13）電気回路板用積層物の変形量

前記（12）で作成したプリプレグ紙を 18μ 厚さの銅箔の両側に積層し、その外側に 35μ 厚さの銅箔を積層した後、前記（12）と同様に、ホットプレスにより、加熱加圧して作成したドリルによる穴あけ加工前の電気回路板用積層物を 150mm 角に裁断し、該積層物の端部から 20mm の幅で両面の銅箔を枠状に残して、中央部の 110mm 角相当部を全部エッチングにより銅箔を取り除いて評価用のサンプルを作成した。この部分エッチングされた電気回路板用積層物を 260 の温度で 10 分間熱処理した後の中央部分を起点とした最大変形量（反り量、又は捻じれや波み打ちによる浮き上がり量）を測定し、変形量とした。

【0076】

（14）高湿度下での絶縁抵抗値

前記（12）で作成したドリルによる穴あけ加工前の電気回路板用積層板を用い、その片面に、 0.15mm 間隔の櫛型電極パターンをエッチングにより形成し、 $60\times 95\%$ 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。次いで、該櫛形電極を 20 、 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（ $35\sim 90\text{V}$ ）を 60 秒間印加して絶縁抵抗値を測定、比較した。

【0077】

[参考例1]

単繊維繊維度： 1.50 デニール、比重： 1.442 、平衡水分率：約 7.0% のポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維（みかけの結晶サイズが 110 面で 55 オングストローム、 200 面で 62 オングストローム）を蒸留水の流水中に投入し、約 1 日間低速で攪拌しながら充分洗浄して含有不純イオン量を低減させた後に乾燥し、続いて 280 の高温雰囲気中で 1 分間熱処理して目的とする芳香族ポリアミド繊維を得た。

得られた芳香族ポリアミド繊維について測定したみかけの結晶サイズは 110 面が 80 オングストローム（A）、 200 面が 83 オングストローム（B）、 $A\times B$ が 6640 オングストロームであった。また、その他の諸特性について、前記の測定方法により評価した結果は表1に示す通りであった。

【0078】

[参考例2]

参考例1において、芳香族ポリアミド繊維に流水中での洗浄と熱処理を施さなかった以外は参考例1と同様に実施した。得られた芳香族ポリアミド繊維について測定したみかけの結晶サイズは 110 面が 55 オングストローム（A）、 200 面が 62 オングストローム（B）のままであり、 $A\times B$ が 3410 オングストロームであった。また、その他の諸特性について、前記の測定方法により評価した結果は表1に示す通りであった。

【0079】

10

20

30

40

50

[参考例 3]

参考例 1 に於いて、熱処理温度を 325 に変更した以外は参考例 1 と同様に実施した。得られた芳香族ポリアミド繊維について測定したみかけの結晶サイズは 110 面が 102 オングストローム (A)、200 面が 86 オングストローム (B)、 $A \times B$ が 8772 オングストロームであった。また、その他の諸特性について、前記の測定方法により評価した結果は表 1 に示す通りであった。

【 0080 】

[参考例 4]

単繊維繊維度：1.42 デニール、比重：1.455、平衡水分率：約 4.5 % のポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維（みかけの結晶サイズが 110 面で 72 オングストローム、200 面で 85 オングストローム）を実施例 1 と同様に洗浄して含有不純イオン量を低減させた後に乾燥し、続いて 400 の高温雰囲気中で 1 分間熱処理して目的とする芳香族ポリアミド繊維を得た。得られた当該芳香族ポリアミド繊維について測定したみかけの結晶サイズは 110 面が 154 オングストローム (A)、200 面が 122 オングストローム (B)、 $A \times B$ が 18788 オングストロームであった。また、その他の諸特性について、前記の測定方法により評価した結果は表 1 に示す通りであった。

【 0081 】

[参考例 5]

参考例 4 において、熱処理温度を 450 に変更した以外は参考例 4 と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維を得た。得られた芳香族ポリアミド繊維について測定したみかけの結晶サイズは 110 面が 170 オングストローム (A)、200 面が 145 オングストローム (B)、 $A \times B$ が 24650 オングストロームであった。また、その他の諸特性について、前記の測定方法により評価した結果は表 1 に示す通りであった。

【 0082 】

[参考例 6]

参考例 4 において、熱処理温度を 550 に変更した以外は参考例 4 と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維を得た。得られた当該芳香族ポリアミド繊維について測定したみかけの結晶サイズは 110 面が 285 オングストローム (A)、200 面が 222 オングストローム (B)、 $A \times B$ が 63270 オングストロームであった。該繊維は繊維表面が熱酸化されて茶褐色に変色し、繊維の表面電気抵抗値が $3 \times 10^8 \Omega / \text{cm}$ と低く、電気絶縁材料には使用出来ない状態であった。

【 0083 】

[参考例 7]

参考例 4 で使用した芳香族ポリアミド繊維を製造する工程の最終段階において、工業用流水中に浸漬しながら洗浄して含有不純イオン量を低減させた後に、550 の超高温ヒーターに緊張下で 0.6 秒間接触走行させながら熱処理して芳香族ポリアミド繊維を得た。得られた当該芳香族ポリアミド繊維について測定したみかけの結晶サイズは 110 面が 107 オングストローム (A)、200 面が 92 オングストローム (B)、 $A \times B$ が 9844 オングストロームであった。また、その他の諸特性について、前記の測定方法により評価した結果は表 1 に示す通りであった。

【 0084 】

[参考例 8]

参考例 4 で使用した芳香族ポリアミド繊維を製造する工程の最終段階において、工業用流水中に浸漬しながら洗浄して含有不純イオン量を低減させた後に、650 の超高温ヒーターに緊張下で 0.5 秒間接触走行させながら熱処理して目的とする芳香族ポリアミド繊維を得た。

得られた当該芳香族ポリアミド繊維について測定したみかけの結晶サイズは 110 面が 280 オングストローム (A)、200 面が 224 オングストローム (B)、 $A \times B$ が 62720 オングストロームであった。また、その他の諸特性について、前記の測定方法により評価した結果は表 1 に示す通りであった。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

[参考例 9]

参考例 8 において、ヒーターの温度を 6 0 0 、ヒーターへの接触時間を 0 . 6 秒間に変更した以外は参考例 8 と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維を得た。得られた当該芳香族ポリアミド繊維について測定したみかけの結晶サイズは 1 1 0 面が 2 7 5 オングストローム (A)、2 0 0 面が 2 0 8 オングストローム (B)、 $A \times B$ が 5 7 2 0 0 オングストロームであった。また、その他の諸特性について、前記の測定方法により評価した結果は表 1 に示す通りであった。

【 0 0 8 6 】

[参考例 1 0]

参考例 8 において、ヒーターの温度を 6 5 0 、ヒーターへの接触時間を 0 . 9 秒間に変更した以外は参考例 8 と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維を得た。得られた芳香族ポリアミド繊維について測定したみかけの結晶サイズは 1 1 0 面が 2 8 2 オングストローム (A)、2 0 0 面が 2 2 5 オングストローム (B)、 $A \times B$ が 6 3 4 5 0 オングストロームであった。また、その他の諸特性について、前記の測定方法により評価した結果は表 1 に示す通りであった。得られた繊維の表面は熱酸化されて茶褐色に変色しており、繊維の表面電気抵抗値は $2 \times 10^9 \Omega / \text{cm}$ と低くなって、電気絶縁材料には好ましくない状態であった。

【 0 0 8 7 】

【 表 1 】

10

20

	結晶サイズ			繊維の基本特性				含有不純イオン量		
	110 (A) Å	200 (B) Å	(A×B)	比重	温度線膨張係 数 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	平衡水分 率 %	表面電気 抵抗 Ω/cm	ナトリウ ム mg/l	カリウム mg/l	塩素 mg/l
参考例 1	80	83	6640	1.449	-4.1	3.1	10^{12}	15.2	1.2	2.2
参考例 3	102	86	8772	1.462	-3.9	2.6	10^{13}	14.5	0.9	1.9
参考例 4	154	122	18788	1.464	-4.1	1.7	10^{14}	10.0	0.4	2.7
参考例 5	170	145	24650	1.466	-3.7	1.6	10^{14}	10.3	0.4	2.5
参考例 7	107	92	9844	1.468	-4.0	1.9	10^{14}	20.3	1.3	2.4
参考例 8	280	224	62720	1.477	-2.5	1.4	10^{12}	16.6	0.6	4.4
参考例 9	275	208	57200	1.472	-2.8	1.6	10^{13}	17.5	0.6	4.9
参考例 2	55	62	3410	1.422	-4.3	6.9	10^{11}	52.1	1.5	4.8
参考例 6	285	222	63270	1.475	-2.4	1.4	10^8	9.8	0.4	4.3
参考例 10	282	225	63450	1.478	-2.2	1.4	10^9	17.5	0.7	6.1

[比較例 1]

参考例 5 で得られた芳香族ポリアミド（ポリパラフェニレンテレフタルアミド）繊維からなるカット長：3 mm、平衡水分率：1.6 %の短繊維：94 重量%と平衡水分率が4.1 %の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フィブリッド〔帝人（株）製〕：6 重量%とをパルパーにより水中に離解分散させ、これに0.02 %濃度になるように分散剤〔YM-80；松本油脂（株）製〕を添加して、繊維濃度：0.15 重量%の短繊維とフィブリッドが分散した抄紙用スラリー液を作成した。

【0089】

次にタッピー式角型手抄機を用い、上記抄紙用スラリー液を使用して抄紙し、軽く加圧脱水後、150 の熱風乾燥機中で約15分間乾燥して、耐熱性繊維紙を得た。更に続けて、直径：約350 mmの一对の硬質表面金属ロールからなるカレンダー機を用い、200、160 kg/cmの条件で加熱、加圧した後、直径：約400 mmの一对の硬質表面金属ロールからなる高温ハイカレンダー機を用い、320、200 kg/cmの条件で加熱、加圧して、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るフィブリッドを部分的に軟化及び/または熔融させて、前記ポリパラフェニレンテレフタルアミド短繊維と強固に固着させ、坪量：72 g/m²の芳香族ポリアミド繊維紙を得た。得られた芳香族ポリアミド繊維紙の平衡水分率は1.73 %であった。この紙の主な製造条件は表2に、また、この紙の特性について前記の測定法により評価した諸特性は表4に示す通りであった。

更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表4に示す通りであった。

【0090】

[比較例 2]

比較例 1 において、芳香族ポリアミド短繊維：98 重量%と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フィブリッド：2 重量%を使用した以外は実施例 8 と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維紙を得た。この紙の主な製造条件は表2に、また、この紙の特性について前記の測定法により評価した諸特性は表4に示す通りであった。更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表4に示す通りであった。

【0091】

[比較例 3 ~ 9]

芳香族ポリアミド繊維からなる短繊維として、参考例 5 に示した芳香族ポリアミド繊維からなるカット長：3 mm、平衡水分率：1.6 %の短繊維と、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、その繊維表面にタルクが0.5 重量%、オスモスが0.1 重量%固着した単繊維繊維度：1.5 デニール、カット長：3 mm、平衡水分率：1.8 %の短繊維〔テクノーラ；帝人（株）製〕とを用い、耐熱性有機高分子重合体からなるフィブリッドとして、平衡水分率が4.1 %の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フィブリッド〔帝人（株）製〕を用いて、それらの混合比率を表2に示す如く変更してパルパーにより水中に離解分散させた以外は比較例 1 と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維紙を得た。この紙の主な製造条件は表2に、また、この紙の特性について前記の測定法により評価した諸特性は表4に示す通りであった。更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表4に示す通りであった。

【0092】

[比較例 1 0]

比較例 1 において、芳香族ポリアミド短繊維を 98 重量% 使用し、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フィブリッドに代えて、抄造工程で水分散性エポキシ樹脂バインダーの水希釈液（固形分濃度：10 重量%）をスプレー方式により、固形分重量比率が 2 重量% になるように付与した以外は、比較例 1 と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維紙を得た。この紙の主な製造条件は表 2 に、また、この紙の特性について前記の測定法により評価した諸特性は表 4 に示す通りであった。更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表 4 に示す通りであった。

10

【 0 0 9 3 】

[比較例 1 1 ~ 1 4]

比較例 4 において、実施例 4 に示した芳香族ポリアミド繊維からなる短繊維と、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、その繊維表面にタルクが 0.5 重量%、オスモスが 0.1 重量% 固着した単繊維繊維度：1.5 デニール、カット長：3 mm、平衡水分率：1.8 % の短繊維〔テクノーラ；帝人（株）製〕とを表 2 に示す比率で混合し、抄造工程で水分散性エポキシ樹脂バインダーの水希釈液（固形分濃度：10 重量%）をスプレー方式により、表 2 に示す固形分重量比率となるように付与した以外は比較例 4 と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維紙を得た。この紙の主な製造条件は表 2 に、また、この紙の特性について前記の測定法により評価した諸特性は表 4 に示す通りであった。更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表 4 に示す通りであった。

20

【 0 0 9 4 】

[比較例 1 5]

比較例 4 において、芳香族ポリアミド繊維からなる短繊維として、実施例 2 に示した芳香族ポリアミド繊維からなるカット長：3 mm、平衡水分率：2.6 % の短繊維と、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、その繊維表面にタルクが 0.5 重量%、オスモスが 0.1 重量% 固着した単繊維繊維度：1.5 デニール、カット長：3 mm、平衡水分率：1.8 % の短繊維〔テクノーラ；帝人（株）製〕とを用いた以外は比較例 4 と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維紙を得た。

30

【 0 0 9 5 】

この紙の主な製造条件は表 2 に、また、この紙の特性について前記の測定法により評価した諸特性は表 4 に示す通りであった。上記の紙について、前記記載の方法で含有不純イオン濃度を測定した。その結果、抽出ナトリウムイオンの量は 38 mg / リットル、抽出カリウムイオンの量は 3.8 mg / リットル、抽出塩素イオンの量は 7.5 mg / リットルであり、何れも良好な値であった。更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表 4 に示す通りであった。

40

【 0 0 9 6 】

[実施例 1 ~ 6、比較例 1 6]

芳香族ポリアミド繊維からなる短繊維として、参考例 5 に示した芳香族ポリアミド繊維からなるカット長：3 mm、平衡水分率：1.6 % の短繊維と、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、その繊維表面にタルクが 0.5 重量%、オスモスが 0.1 重量% 固着した単繊維繊維度：1.5 デニール、カット長：3 mm、平衡水分率：1.8 % の短繊維〔テクノーラ；帝人（株）製〕、及びポリメタフェニレンイソフタルアミドからなり、単繊維繊維度が 3.0 デニール、カット長が 5 mm の短繊維〔コーネックス；帝人（株）製〕とを用い、耐熱性有機高分子重合体からなるフィ

50

ブリッドとして、平衡水分率が4.1%の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フィブリッド〔帝人（株）製〕を用い、それらの混合比率を表2に示す如く変更してパルパーにより水中に離解分散させた以外は比較例4と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維紙を得た。

【0097】

この紙の主な製造条件は表2に、また、この紙の特性について前記の測定法により評価した諸特性は表4に示す通りであった。

更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表4に示す通りであった。

10

【0098】

〔比較例17～22〕

実施例2において、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、比較例17ではポリパラフェニレンベンゾビスチアゾールからなる短繊維を、比較例18では熔融液晶性全芳香族ポリエステルからなる短繊維を、比較例19ではポリフェニレンスルフィドからなる短繊維を、比較例20ではポリエーテルイミドからなる短繊維を、比較例21ではポリエーテルエーテルケトンからなる短繊維を、比較例22ではポリ4フッ化エチレンからなる短繊維を、それぞれ用いた以外は実施例2と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維紙を得た。

【0099】

20

この紙の主な製造条件は表2、表3に、また、この紙の特性について前記の測定法により評価した諸特性は表4、表5に示す通りであった。更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表4、表5に示す通りであった。

【0100】

〔比較例23〕

芳香族ポリアミド繊維からなる短繊維として、参考例5に示した芳香族ポリアミド繊維からなるカット長：3mm、平衡水分率：1.6%の短繊維：15重量%と、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、その繊維表面にタルクが0.5重量%、オスモスが0.1重量%固着した単繊維繊維度：1.5デニール、カット長：3mm、平衡水分率：1.8%の短繊維〔テクノーラ；帝人（株）製〕：70重量%とを用い、耐熱性有機高分子重合体からなるフィブリッドとして、平衡水分率が4.1%の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フィブリッド〔帝人（株）製〕：7.5重量%を用い、更に、水分散性エポキシ樹脂バインダーの水希釈液（固形分濃度：10重量%）を抄造工程でスプレー方式により、7.5重量%の比率（固形分重量比率）になるように付与した以外は比較例4と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維紙を得た。

30

【0101】

この紙の主な製造条件は表3に、また、この紙の特性について前記の測定法により評価した諸特性は表5に示す通りであった。更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表4に示す通りであった。

40

【0102】

〔比較例24〕

比較例23において、スプレー方式により付与する水分散性エポキシ樹脂バインダーの1/2（固形分重量比率）を水分散性のフェノール樹脂バインダー〔昭和高分子（株）製：固形分濃度：20重量%〕で代替した以外は、比較例23と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維紙を得た。この紙の主な製造条件は表3に、また、この紙の特性について前記

50

の測定法により評価した諸特性は表5に示す通りであった。更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表5に示す通りであった。

【0103】

[比較例 2 5]

比較例4において、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るフィブリッドに代えて、溶融液晶性全芳香族ポリアミドからなるフィブリッド〔クラレ(株)製〕を用いた以外は、比較例4と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維紙を得た。この紙の主な製造条件は表3に、また、この紙の特性について前記の測定法により評価した諸特性は表5に示す通りであった。更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表5に示す通りであった。

10

【0104】

[比較例 2 6]

比較例4において、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チアゾールからなるフィブリッドを用いた以外は、比較例4と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維紙を得た。この紙の主な製造条件は表3に、また、この紙の特性について前記の測定法により評価した諸特性は表5に示す通りであった。更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表5に示す通りであった。

20

【0105】

[比較例 2 7 ~ 3 6]

比較例4において、ハイクレンダー加工時の温度と圧力を表2に示す如く変更した以外は、比較例4と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維紙を得た。この紙の主な製造条件は表3に、また、この紙の特性について前記の測定法により評価した諸特性は表5に示す通りであった。更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表5に示す通りであった。

30

【0106】

[比較例 3 7 ~ 4 0]

比較例4において、芳香族ポリアミド繊維からなる短繊維として、それぞれ参考例2、参考例6、参考例10に示した芳香族ポリアミド繊維からなる短繊維を使用した以外は比較例4と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維紙を得た。この紙の主な製造条件は表3に、また、この紙の特性について前記の測定法により評価した諸特性は表5に示す通りであった。また、比較例37の試作紙について、前記記載の方法で含有不純イオン濃度と平衡水分率を測定した。その結果、抽出ナトリウムイオンの量は76.9mg/リットル、抽出カリウムイオンの量は5.3mg/リットル、抽出塩素イオンの量は11.9mg/リットル、平衡水分率は2.72%であり、電気絶縁材料としては不適であった。更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表5に示す通りであった。

40

【0107】

[実施例 7 ~ 8]

芳香族ポリアミド繊維からなる短繊維として、参考例1に示した芳香族ポリアミド繊維からなるカット長：3mm、平衡水分率：3.1%の短繊維と、コポリパラフェニレン・

50

3, 4'-オキシジフェニレン・テレフタルアミドからなり、その繊維表面にタルクが0.5重量%、オスモスが0.1重量%固着した単繊維繊維度: 1.5デニール、カット長: 3mm、平衡水分率: 1.8%の短繊維〔テクノーラ; 帝人(株)製〕、及び破断時の伸度が65.7%の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、単繊維繊維度が3.0デニール、カット長が5mmの単繊維〔テクノーラ; 帝人(株)製〕とを用い、耐熱性有機高分子重合体からなるフィブリッドとして、平衡水分率が4.1%の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フィブリッド〔帝人(株)製〕を用い、それらの混合比率を表2に示す如く変更してパルパーにより水中に離散分散させた以外は比較例4と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維紙を得た。この紙の主な製造条件は表3に、また、この紙の特性について前記の測定法により評価した諸特性は表5に示す通りであった。更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表5に示す通りであった。

10

【0108】

[実施例9]

実施例8において、破断時の伸度が32.3%の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、単繊維繊維度が2.2デニール、カット長が5mmの短繊維〔テクノーラ; 帝人(株)製〕とを用いた以外は、実施例8と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維紙を得た。この紙の主な製造条件は表3に、また、この紙の特性について前記の測定法により評価した諸特性は表5に示す通りであった。更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表5に示す通りであった。

20

【0109】

[実施例10]

実施例8において、破断時の伸度が13.5%の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、単繊維繊維度が3.0デニール、カット長が5mmの短繊維〔テクノーラ; 帝人(株)製〕とを用いた以外は、実施例8と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維紙を得た。この紙の主な製造条件は表3に、また、この紙の特性について前記の測定法により評価した諸特性は表5に示す通りであった。更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表5に示す通りであった。

30

【0110】

[実施例11]

実施例8において、耐熱性有機高分子重合体からなるフィブリッドとして、平衡水分率が4.1%の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フィブリッド〔帝人(株)製〕: 7.5重量%を用い、更に、水分散性エポキシ樹脂バインダーの水希釈液(固形分濃度: 10重量%)を抄造工程でスプレー方式により、7.5重量%の比率(固形分重量比率)になるように付与した以外は実施例8と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維紙を得た。この紙の主な製造条件は表3に、また、この紙の特性について前記の測定法により評価した諸特性は表5に示す通りであった。更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表5に示す通りであった。

40

【0111】

[比較例41]

実施例8において、芳香族ポリアミド繊維からなる短繊維として、比較例1に示した芳香族ポリアミド繊維からなるカット長: 3mm、平衡水分率: 6.9%の短繊維を使用し

50

た以外は実施例 8 と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維紙を得た。この紙の主な製造条件は表 3 に、また、この紙の特性について前記の測定法により評価した諸特性は表 5 に示す通りであった。更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表 5 に示す通りであった。

【 0 1 1 2 】

[比較例 4 2]

実施例 9 において、芳香族ポリアミド繊維からなる短繊維として、比較例 1 に示した芳香族ポリアミド繊維からなるカット長：3 mm、平衡水分率：6 . 9 %の短繊維及び破断時の伸度が 1 3 . 5 %の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、単繊維繊維度が 3 . 0 デニール、カット長が 5 mmの短繊維〔テクノーラ；帝人（株）製〕とを用いた以外は、実施例 9 と同様に実施して芳香族ポリアミド繊維紙を得た。この紙の主な製造条件は表 3 に、また、この紙の特性について前記の測定法により評価した諸特性は表 5 に示す通りであった。更に当該紙を用い、前記測定法のところで記載した方法により、配合ワニスを含浸させてプリプレグ紙を作成し、これを使用して製作した電気回路板用積層物について変形量と高湿度下での絶縁抵抗値、切削加工性を評価した結果は表 5 に示す通りであった。

【 0 1 1 3 】

【 表 2 】

10

20

	素材の混合比率 (重量%)			ハイカレンダー条件	
	短繊維 A/B	短繊維 C/D/E	バインダー成分 フィブリット [®] / 樹脂	温度 (°C)	線圧 (kg/cm)
比較例 2	98/0	0/0/0	2/0	320	200
比較例 8	6/92	0/0/0	2/0	320	200
比較例 1	94/0	0/0/0	6/0	320	200
比較例 3	6/88	0/0/0	6/0	320	200
比較例 4	15/75	0/0/0	10/0	320	200
比較例 5	20/60	0/0/0	20/0	320	200
比較例 6	20/45	0/0/0	35/0	320	200
比較例 7	45/20	0/0/0	35/0	320	200
比較例 9	15/35	0/0/0	50/0	320	200
比較例 10	98/0	0/0/0	0/2	320	200
比較例 13	6/92	0/0/0	0/2	320	200
実施例 11	15/75	0/0/0	0/10	320	200
実施例 12	20/45	0/0/0	0/35	320	200
比較例 14	45/20	0/0/0	0/50	320	200
比較例 15	15/75	0/0/0	10/0	320	200
比較例 16	15/73	2/0/0	10/0	320	200
実施例 1	15/70	5/0/0	10/0	320	200
実施例 2	15/60	15/0/0	10/0	320	200
実施例 3	15/55	20/0/0	10/0	320	200
実施例 4	5/70	15/0/0	10/0	320	200
実施例 5	30/45	15/0/0	10/0	320	200
実施例 6	55/20	15/0/0	10/0	320	200
比較例 17	15/60	0/0/15	10/0	320	200
比較例 18	15/60	0/0/15	10/0	320	200
比較例 19	15/60	0/0/15	10/0	260	200
比較例 20	15/60	0/0/15	10/0	260	200
比較例 21	15/60	0/0/15	10/0	300	200

注：短繊維A→ポリパラフェニレンテレフタルアミド短繊維

：短繊維B→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

：短繊維C→ポリメタフェニレンイソフタルアミド短繊維

：短繊維D→破断時の伸度が8%以上であ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

：短繊維E→上記以外の耐熱性有機高分子からなる短繊維

【 0 1 1 4 】

【 表 3 】

(表2の続き)

	素材の混合比率 (重量%)			ハイカレンダー条件	
	短繊維 A/B	短繊維 C/D/E	バインダー成分 フィブリット [®] /樹脂	温度 (°C)	線圧 (kg/cm)
比較例22	15/60	0/0/15	10/0	300	200
比較例23	15/70	0/0/0	7.5/7.5	320	200
比較例24	15/70	0/0/0	7.5/7.5	320	200
比較例25	15/75	0/0/0	10/0	320	200
比較例26	15/75	0/0/0	10/0	320	200
比較例27	15/75	0/0/0	10/0	240	200
比較例28	15/75	0/0/0	10/0	280	200
比較例29	15/75	0/0/0	10/0	350	200
比較例30	15/75	0/0/0	10/0	380	200
比較例31	15/75	0/0/0	10/0	320	170
比較例32	15/75	0/0/0	10/0	320	240
比較例33	15/75	0/0/0	10/0	180	200
比較例34	15/75	0/0/0	10/0	430	200
比較例35	15/75	0/0/0	10/0	320	120
比較例36	15/75	0/0/0	10/0	320	300
比較例37	15/75	0/0/0	10/0	320	200
比較例38	15/75	0/0/0	10/0	320	200
比較例39	15/75	0/0/0	10/0	320	200
比較例40	15/75	0/0/0	10/0	320	200
実施例7	5/70	0/15/0	10/0	320	200
実施例8	30/45	0/15/0	10/0	320	200
実施例9	55/20	0/15/0	10/0	320	200
実施例10	30/45	0/15/0	10/0	320	200
実施例11	30/45	0/15/0	7.5/7.5	320	200
比較例41	30/45	0/15/0	10/0	320	200
比較例42	55/20	0/15/0	10/0	320	200

注：短繊維A→ポリパラフェニレンテレフタルアミド短繊維

：短繊維B→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

：短繊維C→ポリメタフェニレンイソフタルアミド短繊維

：短繊維D→破断時の伸度が8%以上であ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

：短繊維E→上記以外の耐熱性有機高分子からなる短繊維

【0115】

【表4】

	耐熱性繊維紙の特性						電気回路板用積層物		
	高密度	引張 強力	層間剥 離強力	熱寸法 変化	平衡 水分率	吸脱湿 寸法変化	変形量	切削性	絶縁 抵抗
	g/cm ²	kg/15mm	g/15mm	%	%	μm	mm		Ω/cm
比較例 2	0.29	1.1	9.6	0.09	1.68	16	1.2	×~△	10 ⁹
比較例 8	0.35	1.3	10.2	0.12	1.85	39	1.9	×~△	10 ⁹
比較例 1	0.66	3.4	29.5	0.02	1.73	12	0.8	△~○	10 ¹¹
比較例 3	0.68	3.8	43.2	0.02	1.91	14	0.9	△~○	10 ¹²
比較例 4	0.70	5.8	44.8	0.01	1.94	9	0.6	○	10 ¹³
比較例 5	0.77	6.9	56.3	0.04	2.06	21	1.0	○	10 ¹³
比較例 6	0.82	8.1	62.4	0.06	2.24	25	1.4	○	10 ¹²
比較例 7	0.80	6.2	57.8	0.03	2.19	16	0.9	△~○	10 ¹¹
比較例 9	0.91	10.2	81.1	0.18	2.51	55	2.2	△~○	10 ⁸
比較例 10	0.21	0.8	7.5	0.24	1.71	21	2.6	×~△	10 ⁹
比較例 13	0.29	1.1	9.2	0.36	1.89	44	3.5	×~△	10 ⁹
実施例 11	0.42	2.2	17.8	0.15	2.22	43	1.8	△~○	10 ¹³
実施例 12	0.67	5.2	64.6	0.22	2.68	35	2.6	△~○	10 ¹²
比較例 14	0.77	6.7	66.8	0.29	3.21	31	2.8	△~○	10 ⁸
比較例 15	0.64	4.1	38.8	0.03	2.10	22	0.9	△~○	10 ¹¹
比較例 16	0.72	6.1	45.7	0.02	2.02	10	0.8	△~○	10 ¹³
実施例 1	0.73	6.3	46.2	0.03	2.14	7	0.9	○	10 ¹³
実施例 2	0.75	6.6	47.1	0.05	2.45	5	0.7	○	10 ¹²
実施例 3	0.78	7.1	50.2	0.08	2.62	8	1.4	○	10 ¹¹
実施例 4	0.67	4.5	31.7	0.02	2.46	16	0.7	○	10 ¹²
実施例 5	0.57	4.3	33.6	0.01	2.50	10	0.6	○	10 ¹²
実施例 6	0.49	4.7	41.2	0.00	2.35	3	0.4	○	10 ¹¹
比較例 17	0.69	4.8	32.9	0.02	1.66	4	0.9	○	10 ¹²
比較例 18	0.78	7.2	62.1	0.07	1.67	20	1.2	△~○	10 ¹²
比較例 19	0.76	6.6	42.4	0.37	1.65	46	3.4	△~○	10 ¹⁰
比較例 20	0.75	6.3	42.1	0.28	1.71	42	2.8	△~○	10 ¹¹
比較例 21	0.68	5.7	39.1	0.04	1.71	15	0.9	○	10 ¹³

10

20

30

【 0 1 1 6 】

【 表 5 】

(表4の続き)

	耐熱性繊維紙の特性						電気回路板用積層物		
	高密度 g/cm ²	引張 強力 kg/15mm	層間剥 離強力 g/15mm	熱寸法 変化 %	平衡 水分率 %	吸脱湿 寸法変化 μm	変形量 mm	切削性	絶縁 抵抗 Ω/cm
比較例22	0.59	4.5	37.6	0.06	1.64	18	1.1	△	10 ¹²
比較例23	0.66	5.2	39.2	0.08	2.19	24	1.4	○	10 ¹³
比較例24	0.48	2.9	9.8	0.26	2.17	43	2.6	○	10 ¹³
比較例25	0.67	5.3	40.8	0.06	1.61	24	1.2	△~○	10 ¹²
比較例26	0.65	5.1	38.8	0.03	1.60	15	0.8	○	10 ¹³
比較例27	0.48	2.1	14.5	0.32	1.97	39	3.3	△~○	10 ¹¹
比較例28	0.61	3.7	19.8	0.04	1.96	22	0.9	○	10 ¹³
比較例29	0.78	7.6	44.7	0.01	1.94	31	0.4	○	10 ¹²
比較例30	0.95	8.5	50.1	0.01	1.91	42	0.5	△~○	10 ¹¹
比較例31	0.47	3.1	23.1	0.04	1.97	34	1.1	△~○	10 ¹¹
比較例32	0.53	3.4	30.6	0.02	1.95	41	0.7	○	10 ¹²
比較例33	0.39	1.4	11.2	0.19	2.07	45	2.1	△	10 ⁹
比較例34	0.97	8.8	52.2	0.38	1.81	56	3.5	△	10 ⁸
比較例35	0.41	1.5	18.5	0.05	2.11	37	0.9	△	10 ¹⁰
比較例36	0.61	4.2	38.1	0.08	1.84	53	1.4	△~○	10 ¹¹
比較例37	0.52	3.7	37.8	0.03	2.72	25	0.9	×	10 ⁸
比較例38	0.64	4.8	40.2	0.03	2.39	22	0.9	×	10 ⁹
比較例39	0.68	5.5	41.0	0.00	1.92	4	0.4	×~△	10 ⁸
比較例40	0.66	5.3	40.7	0.00	1.91	3	0.4	×	10 ⁹
実施例7	0.71	6.1	45.9	0.02	2.22	5	0.6	○	10 ¹³
実施例8	0.63	5.7	46.2	0.01	2.57	3	0.5	○	10 ¹³
実施例9	0.55	5.2	44.5	0.00	2.87	2	0.2	○	10 ¹²
実施例10	0.49	4.4	38.8	0.02	2.64	4	0.6	○	10 ¹³
実施例11	0.59	5.4	44.7	0.01	2.57	5	0.8	○	10 ¹³
比較例41	0.65	6.1	47.1	0.05	3.65	19	1.2	×	10 ⁹
比較例42	0.51	4.8	42.4	0.08	4.82	12	0.9	×~△	10 ⁸

10

20

30

フロントページの続き

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 米国特許第03869429(US,A)
特開平08-134233(JP,A)
特開昭58-004812(JP,A)
特開平02-047392(JP,A)
特開平11-181622(JP,A)
特開平11-61679(JP,A)
特開2000-290891(JP,A)
特開2001-49593(JP,A)
特開平9-228289(JP,A)
特開昭61-160500(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
D21H 13/26
D01F6/60,6/80,6/90