

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4662398号  
(P4662398)

(45) 発行日 平成23年3月30日(2011.3.30)

(24) 登録日 平成23年1月14日(2011.1.14)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>DO6C</b>	<b>25/00</b>	<b>(2006.01)</b>	DO6C 25/00 A
<b>DO3D</b>	<b>15/12</b>	<b>(2006.01)</b>	DO3D 15/12 A
<b>DO6M</b>	<b>15/59</b>	<b>(2006.01)</b>	DO6M 15/59
<b>DO6M</b>	<b>23/18</b>	<b>(2006.01)</b>	DO6M 23/18
<b>DO6M</b>	<b>101/00</b>	<b>(2006.01)</b>	DO6M 101:00

請求項の数 1 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2001-8715 (P2001-8715)  
 (22) 出願日 平成13年1月17日(2001.1.17)  
 (65) 公開番号 特開2002-220778 (P2002-220778A)  
 (43) 公開日 平成14年8月9日(2002.8.9)  
 審査請求日 平成20年1月10日(2008.1.10)

(73) 特許権者 309002329  
 旭化成イーマテリアルズ株式会社  
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地  
 (74) 代理人 100103436  
 弁理士 武井 英夫  
 (74) 代理人 100108693  
 弁理士 鳴井 義夫  
 (74) 代理人 100151965  
 弁理士 松井 佳章  
 (72) 発明者 木村 康之  
 滋賀県守山市川田町下替場397番地の4  
 旭シュエーベル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耳止めガラスクロス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

融点が50以上の酸化防止剤を0.1重量%以上5.0重量%以下添加したポリアミド樹脂を、耳止め樹脂として一定幅にガラスクロス端部に有することを特徴とする耳止めガラスクロス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プリント配線基板用途に提供されるほつれ防止を施した耳止めガラスクロスに関する。

【0002】

【従来の技術】

プリント配線基板はガラスクロスに、エポキシ樹脂等の合成樹脂をメチルエチルケトン、メチルセロソルブ、トルエン、ヘキサン、アセトン、ジメチルホルムアミドなどの有機溶剤に溶解させたワニス塗工、乾燥加熱してなるプリプレグを生産し、これを加熱、加圧工程を経て、ガラスクロス補強樹脂銅張り積層板を生産し、更にパターン、スルーホール形成、多層化等の工程を経て製造されている。

【0003】

近年、プリント配線基板の材料となるガラスクロスの製織は、フライシャトル織機などの有拵織機にかわりエアージェット織機などの断片織機が主流となってきた。断片織機で

製織されたガラスクロスは、緯糸が各々独立して一定長で打ち込まれ、クロスの幅より若干長目に切断されるため、両耳部に「房耳」が残存する特徴を有している。このような房耳を有するガラスクロスは、ワニスの塗工工程にそのまま使用した場合、房耳がワニスを過剰に含浸することやプリプレグ表面に切損したガラス繊維が固着するなどコスト面、品質面において問題を生じることになる。

#### 【0004】

従来から、この房耳による弊害を防止するため、ワニスに使用される有機溶剤に対して溶解しにくいポリエステル樹脂（例えば、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等）等の熱可塑性樹脂を耳止め樹脂として使用し、その塩素系溶剤溶液を、ガラス房耳の内側に一定幅塗布し、乾燥後、一定幅の樹脂塗布部を残して切断する耳止め加工が行われている。この方法は、塩化メチレンなどの塩素系溶剤を使用するため、工程環境の悪化、地球環境への悪影響も懸念される。

10

#### 【0005】

さらに近年、プリプレグの生産性向上、プリント基板の性能向上を目的とし、ワニスの有機溶剤配合量の低減、プリプレグ塗工工程の速度、乾燥加熱温度の上昇が行われるようになってきている。ワニスの有機溶剤低減は、ワニス粘度の上昇を伴い、それによる塗工不良を低減するため、ガラスクロス、ワニスの予備加熱が行われることもある。この為、耳止め樹脂には、高粘度ワニス塗工、塗工速度上昇によるワニス塗工時の応力上昇に耐える接着性、予備加熱、プリプレグの乾燥加熱温度の上昇に耐える耐熱接着性が求められるようになっている。従来用いられているポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート樹脂では、このような使用環境の過酷化により、プリプレグ生産工程で耳止め部が解れる現象が生じる。

20

#### 【0006】

この問題を解決すべく、エポキシ系あるいはフェノール系樹脂などの熱硬化性樹脂を耳止め樹脂として使用する試みもなされている（特開平4-19110号公報、特開平6-2277号公報、特開平5-222676号公報、特開平6-192965号公報等）。しかしながら、ガラスクロスへの塗工工程で樹脂が硬化するまでにかなりの時間を要し、設備、生産性の面で問題があり、樹脂を溶解するために有機溶剤が必要となり、塩素系溶剤に比較して多少軽減されるものの、環境への悪影響が懸念され、加えて可燃性であるため作業工程の安全面でも火災の危険性が懸念される。また、ガラスクロスの房耳部あるいは地部をレーザー光線にてガラス糸を熔融接着しながら切断することが試みられた。しかしながら、その接着力は弱く、僅かなしごきによっても容易に接着部分が剥離したり、溶断時に形成されるガラス糸端部の微小な熔融玉がワニス中に落下するなどの欠点を有し実用化には至っていない。

30

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、環境衛生上も好ましく、加えて近年の過酷になるプリプレグ生産工程にも対応可能な耳止め加工を施したガラスクロス、及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、ガラスクロスの耳止め樹脂として、酸化防止剤を配合したポリアミド樹脂が有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

- a) 融点が50 以上の酸化防止剤を0.1重量%以上5.0重量%以下添加したポリアミド樹脂を、耳止め樹脂として一定幅にガラスクロス端部に有することを特徴とする耳止めガラスクロス。また、
- b) ガラスクロスの両耳部、又はその内側に、融点が50 以上の酸化防止剤を添加したポリアミド樹脂が溶媒により溶解、又は分散された耳止め樹脂液を一定幅塗布し、乾燥し

40

50

た後に、両耳部に該耳止め樹脂の一定幅を残してガラスクロスを切断することにより耳止め加工することを特徴とするガラスクロスの製造方法を提供する。さらには、

c) 該酸化防止剤がフェノール化合物からなる酸化防止剤を含んでいる点にも特徴を有する。また、

d) 該ポリアミド樹脂が水溶性である点にも特徴を有する。また、

e) 該ポリアミド樹脂が水分散タイプの樹脂である点にも特徴を有する。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を更に詳細に説明する。

(1) 耳止め樹脂

本発明のガラスクロスに用いられるポリアミド樹脂としては、特に限定されるものではないが、ジカルボン酸とジアミンの重縮合のほか、各種の酸誘導体とアミンの重縮合やラクタムの開環重合をはじめ、N-カルボキシ- -アミノ酸無水物の脱炭酸を伴う開環重合、アクリルアミドの水素移動重合、メリフィールド法による固層ペプチド合成、イソシアネートのアニオン重合、ジニトリルとジエステルとのリッター重合、エチレンイミンと一酸化炭素との共重合などによって得られる樹脂を挙げることができる。特に、環境衛生上、水溶性あるいは水分散性のポリアミド樹脂を、水を溶媒として使用することが好ましい。

【0010】

水溶性、あるいは水分散性のポリアミド樹脂を得るには、一般に不溶性のポリアミド樹脂の水溶化によるものであり、例えば、(ア)ラクタムの開環重合によって得られたポリアミド樹脂(例えば、N-メトキシメチル化ナイロン、N-エトキシメチル化ナイロン、N-ブトキシメチル化ナイロンなどのN-アルコキシメチル化ナイロン)に親水性ポリマー(アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、イタコン酸、アクリルアミド、N-メチロ-ルアミド等)などを、(1:0.3重量比で)グラフト重合させたもの(特公平7-25854号公報)や、(イ)ラクタム(例えば、-カプロラクタムやそれと少量の他のラクタムとの混合物:他のラクタムとしては、2-ピロリドン、-バレロラクラム、エナンラクタム、-ラウロラクタム等)とポリオール(例えば、主にオキシエチレン単位からなる分子量100~3000のポリオール:ポリオールの例としてはポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレン/オキシプロピレングリコール共重合体、ポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、ポリブタジエンジオール及びその水添加物など)との混合物を触媒の存在下にてアニオン重合させたもの(特開昭61-203128号公報)、

【0011】

(ウ)ポリアルキレングリコール(例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等)を共重合させたコポリアミド、3級アミノ基を有する-カプロンアミド、主鎖に3級アミノ基を有するN-アルキルイミノビスプロピルアミンと-カプロラクタムとを縮合して得られる尿素単位を有するコポリアミド、或いは多元共重合ポリアミドのような水溶性化性能を持つポリアミド(特開昭59-78239号公報)、

(エ)主鎖中に3級アミノ基及び/又はオキシエチレン基を有するジアミン〔例えば、N,N'-ビス(-アミノプロピル)ピペラジン、N-( -アミノエチル)ピペラジン等主鎖中に3級アミノ基を含むモノマー、オキシエチレンアルキルアミン等の主鎖中にオキシエチレン基を含むアルキルジアミン〕とジカルボン酸(例えば、アジピン酸、セバシン酸等)を重縮合させたものや更に他の共重成分(例えば、-ピロリドン、-ピペリドン、-カプロラクタム等)をも共重合させたもの(特開平5-4348号公報)などが挙げられる。

【0012】

また、このようにして得られた水溶性ポリアミド樹脂は、一般的にゴム弾性を呈し柔軟であり、架橋反応が進むにつれ耐熱、耐溶剤性が著しく向上する。このようなポリアミド樹脂は、ガラスクロスの切断しようとする箇所に一定幅に塗布される。この場合ポリアミド

10

20

30

40

50

樹脂は、300 Pa・s以下、好ましくは100 Pa・s以下、より好ましくは5 Pa・s ~ 50 Pa・sの粘度に溶媒で希釈されるのが好ましい。ポリアミド樹脂の粘度が300 Pa・s以上だとガラスクロス単系内に十分に含浸しないため、好ましくない。ポリアミド樹脂の粘度を下げるための溶媒としては、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロホルム、トリクロルエチレンなどのハロゲン化低級炭化水素系の溶剤やアルコール類、エーテル類、ケトン類などが用いられるが、人体への影響の緩和、あるいは、環境汚染の防止の点で水が最も望ましい。一方、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂など他の樹脂との併用や、クエン酸、乳酸などの硬化剤やその硬化促進剤と混合しての使用も全く差し支えない。

#### 【0013】

##### (2) 酸化防止剤

酸化防止剤の添加は、耳止め樹脂に使用するポリアミド樹脂の加熱安定性を向上させ、ガラスクロスへの耳止め加工における耳止め樹脂液の塗布乾燥時の加熱、プリプレグ生産工程におけるガラスクロス予備加熱、プリプレグ乾燥加熱における耳止め樹脂の熱劣化を防止する効果がある。この為、過酷な加熱、応力不可にも耐える耳止め加工をガラスクロスに施すことができる。

酸化防止剤としては、融点が50以上、好ましくは60以上250未満、より好ましくは90以上200未満の酸化防止剤であれば配合することができ、単独で使用することも、または各種酸化防止剤を併用することも可能である。融点が50未満の場合、プリプレグ生産時のガラスクロス予備加熱、加熱ワニス塗工時の熱により、酸化防止剤のみが溶融し、耳止め樹脂と分離するため、酸化防止剤の効果が十分に発揮されない。

#### 【0014】

酸化防止剤は、ポリアミド樹脂の合成段階、溶媒希釈段階、溶媒希釈後の樹脂液に直接混合する等々、の方法で添加することができる。また、その添加時に酸化防止剤を常温固体、熱溶融で液状、有機溶剤に予め溶解、水に分散させて添加する等の添加方法などが可能であり、特に限定されるものではない。また、酸化防止剤は単独、又は2種類以上を併用して添加することができ、ポリアミド樹脂への分散性、相溶性を改良するために、融点が50未満の酸化防止剤を、添加する酸化防止剤の全量の25重量%以下であれば、配合することもできる。

#### 【0015】

酸化防止剤としては、ポリアミド樹脂の加熱により発生し劣化を引き起こすラジカルを補足するフェノール化合物からなる酸化防止剤（以下フェノール系酸化防止剤）が特に有効であり、また、その他の酸化防止剤としては、加熱時のラジカル酸化に伴うパ-オキシドを分解する効果のある有機硫黄化合物による酸化防止剤（以下有機硫黄系酸化防止剤）、燐化合物による酸化防止剤（以下燐系酸化防止剤）や、ラクトン構造を有する酸化防止剤（ラクトン系酸化防止剤）等の酸化防止剤を使用することができる。

#### 【0016】

本発明に使用できるフェノール系酸化防止剤としては、

a) ペンタエリスト-ルテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネ-ト]、

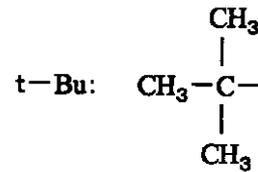
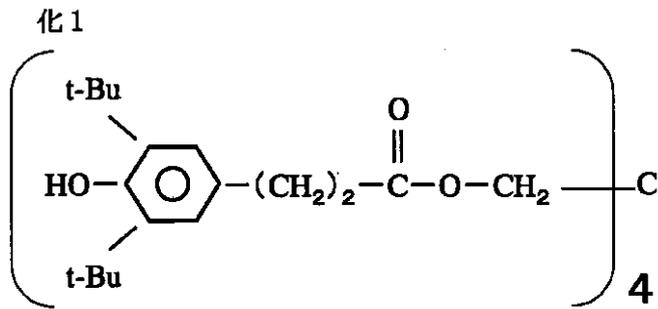
#### 【化1】

10

20

30

40

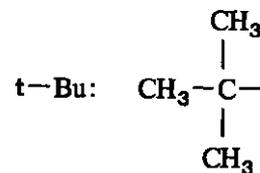
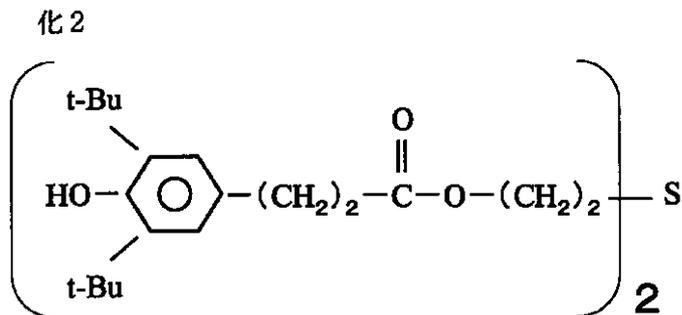


10

【0017】

b) チオジオキシエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネ-ト]、

【化2】



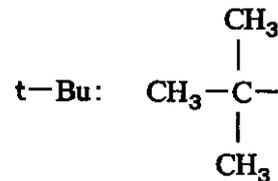
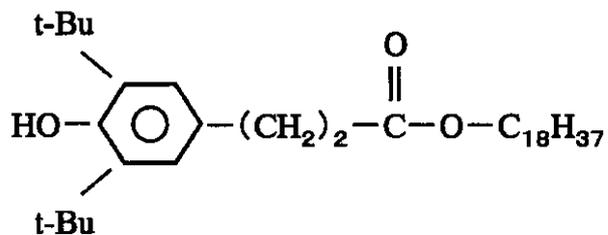
20

【0018】

c) オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネ-ト、

【化3】

化3



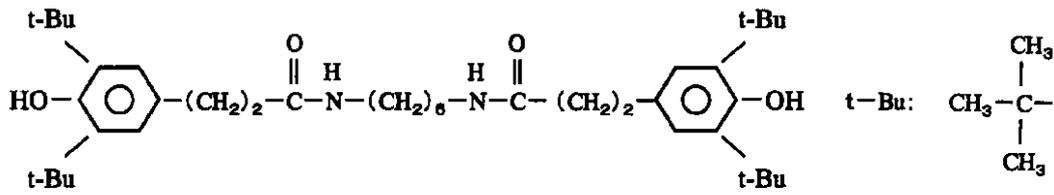
40

【0019】

d) N,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド]、

【化4】

化4



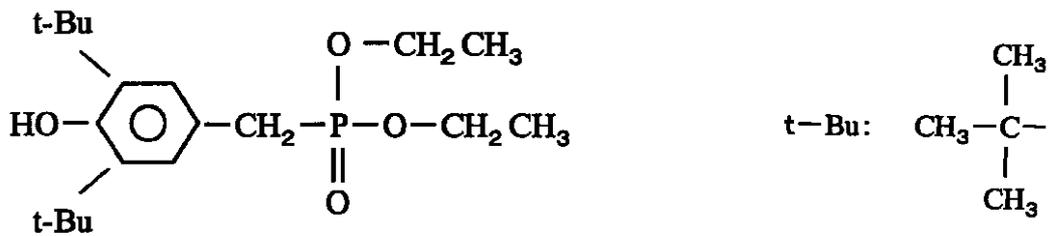
10

【0020】

e) ジエチル [[3, 5 - ビス(1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル]メチル]ホスフォネート、

【化5】

化5



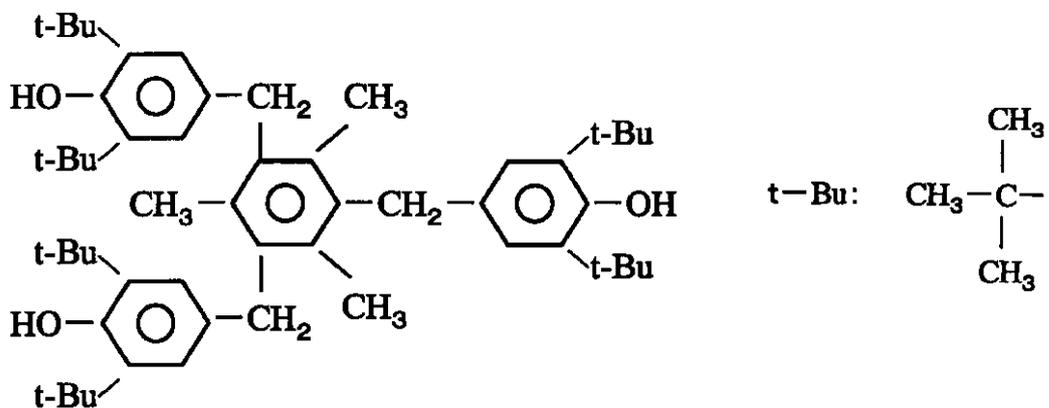
20

【0021】

f) 3, 3', 3'', 5, 5', 5'' - ヘキサ - tert - ブチル - a, a', a'' - (メシチレン - 2, 4, 6 - トリイル)トリ - p - クレゾール、

【化6】

化6



30

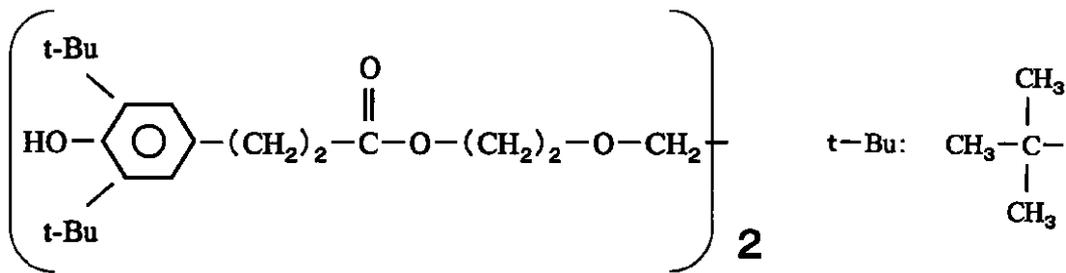
40

【0022】

g) エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、

【化7】

化7

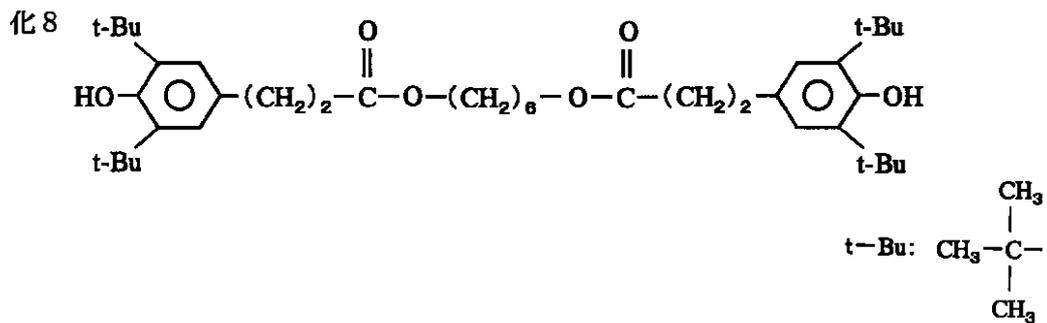


10

【0023】

h) ヘキサメチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネ-ト]、

【化8】



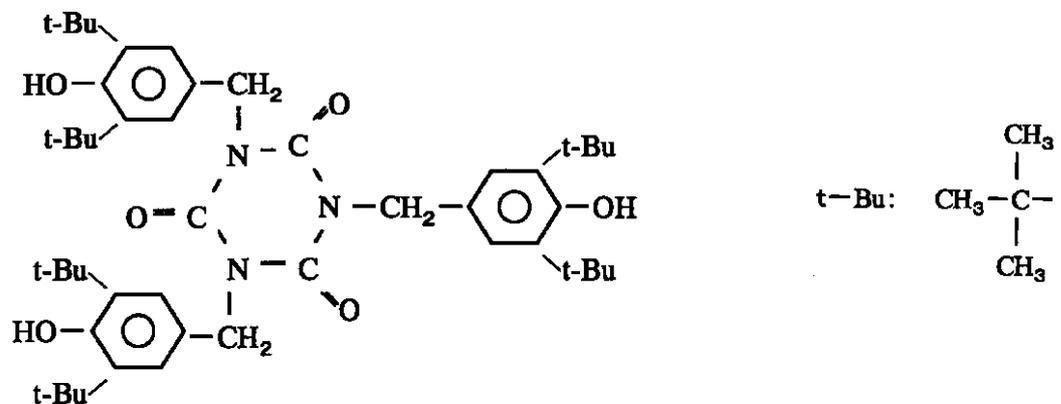
20

【0024】

i) 1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、

【化9】

化9



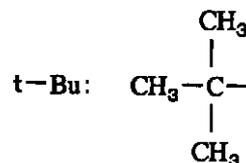
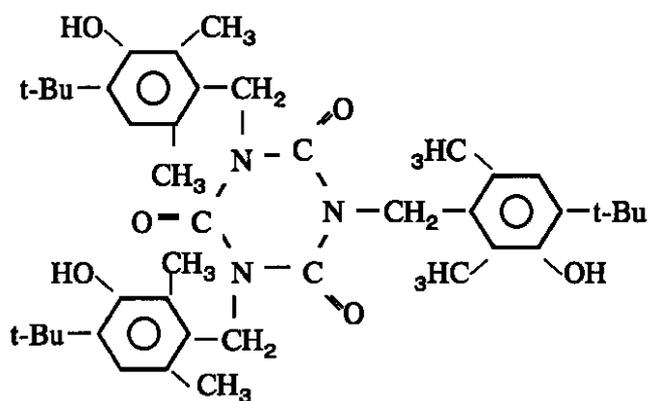
40

【0025】

j) 1,3,5-トリス[(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-キシリル)メチル]-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、

【化10】

化10



10

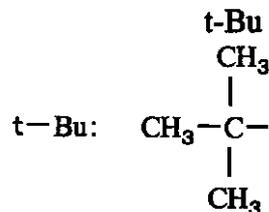
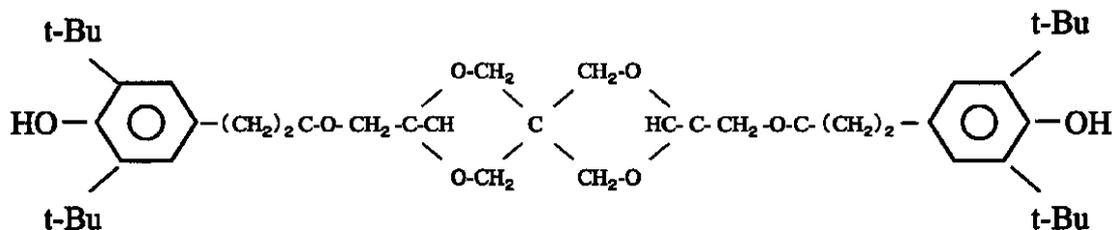
【0026】

k) 3,9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカン

【化11】

20

化11



30

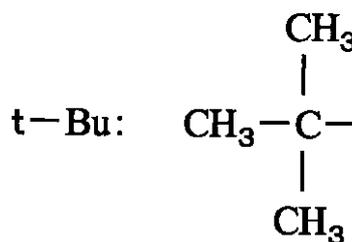
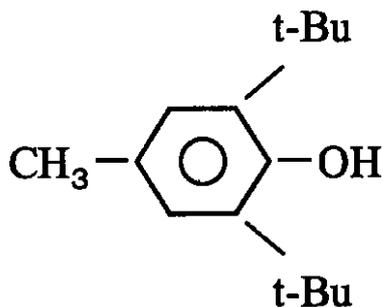
【0027】

l) 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール

【化12】

化12

40

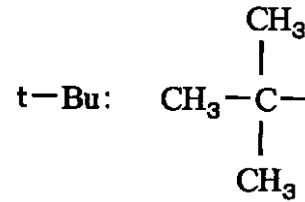
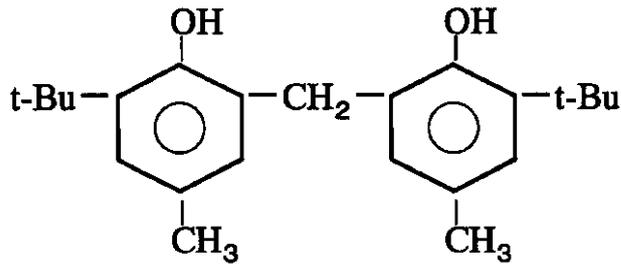


【0028】

50

m) 2, 2'-メチレンビス(6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)  
【化13】

化13



10

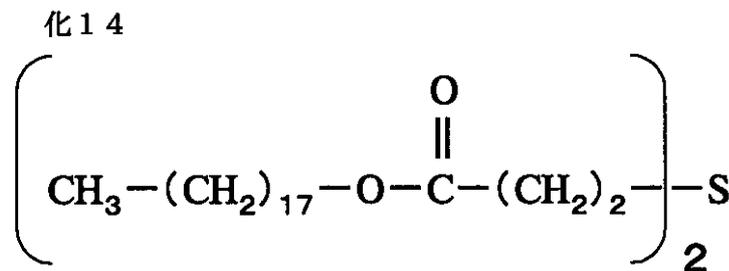
などが、例示される。

【0029】

有機硫黄系酸化防止剤としては、

a) ジステアリル 3, 3'-チオジプロピネート

【化14】



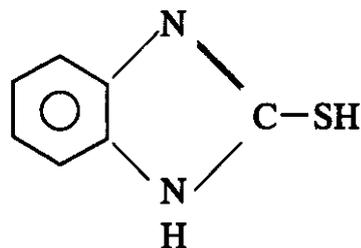
20

【0030】

b) 2-メルカプトベンズイミダゾール

【化15】

化15



30

などが、例示される。

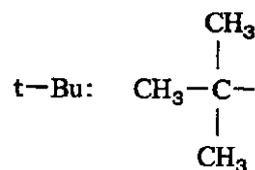
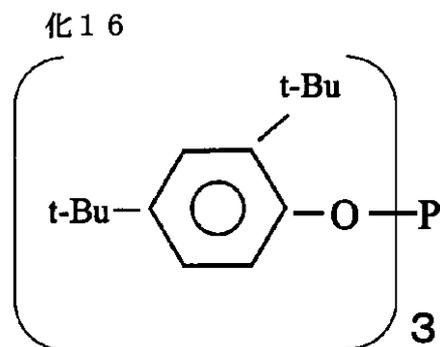
【0031】

燐系酸化防止剤としては、

a) トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト

【化16】

40

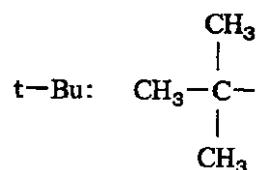
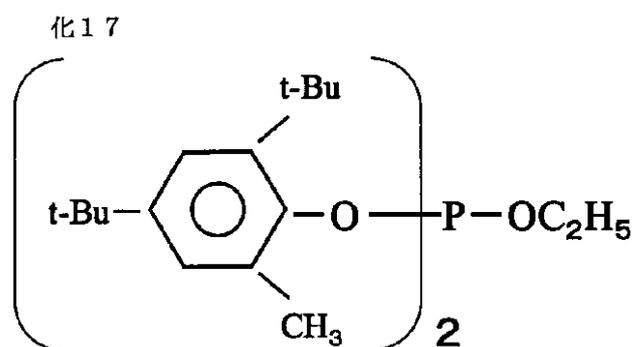


10

【0032】

b) ビス〔2,4-ビス(1,1-ジメチルエチル)-6-メチルフェニル〕エチルエステル垂リン酸

【化17】

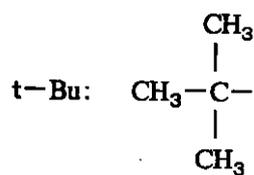
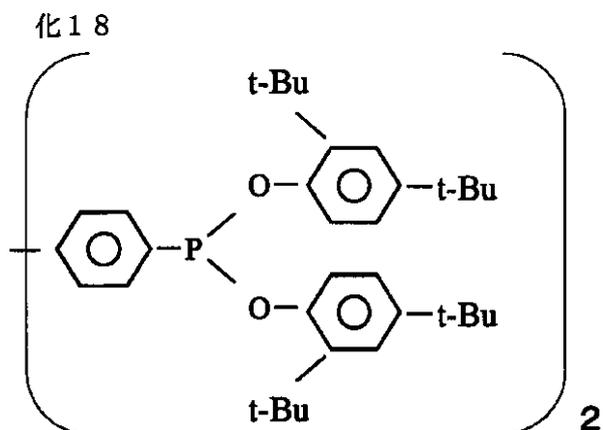


20

【0033】

c) テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)〔1,1-ビフェニル〕-4,4'-ジイルビスホスフォナイト

【化18】



30

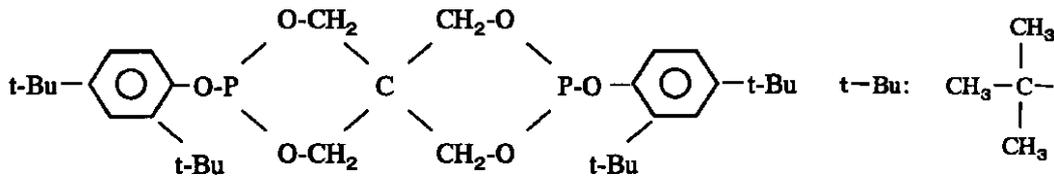
40

【0034】

d) ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスト-ルジホスフォナイト

【化19】

化19



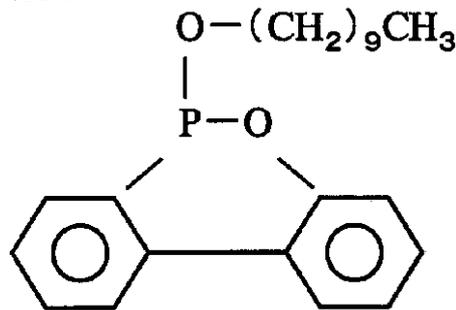
10

【0035】

e) 10 - デシロキシ - 9 , 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファントレン

【化20】

化20



20

などが、例示される。

【0036】

また、酸化防止剤の添加量は、ポリアミド樹脂に対して0.1重量%以上5.0重量%以下であり、好ましくは0.2重量%以上3.0重量%以下である。0.1重量%未満の場合、酸化防止効果が得られず、5.0重量%を超える場合、接着性が低下する。

【0037】

(3) ガラスクロス of 耳止め加工

耳止め樹脂液の塗布方法としては、ダイコーター、スプレイコーター、ロールコーターなどが挙げられる。塗布幅としては、接着強度の許す限り狭い方が良いが、工業的製造ではバラツキを考慮して、4~10mmが望ましい。塗布量としては、ガラスクロス of 塗布部分に対して樹脂固形分が1~10重量%になるように調整することが重要である。この時、1重量%未満では十分なほつれ防止効果が得られず、10重量%を越えると塗布部分が他の部分より厚くなり、耳高などの異常を引き起こす。

30

【0038】

本発明の方法は、ガラスクロス of 両耳部又はその内側に、耳止め樹脂として融点が50以上の酸化防止剤を配合したポリアミド樹脂を塗布し、乾燥した後に、両耳部に前期耳止め樹脂を一定幅を残してガラスクロス of 切断することからなるガラスクロス of 製造方法に関する。

40

本発明の方法においては、耳止め樹脂液が塗布されたガラスクロス of は、更に乾燥器にて乾燥されるが、その条件は耳止め樹脂液中に含まれる溶媒成分が所定時間内に加熱されることなく乾燥すれば特に限定はされないが、例えば100~200、3~30秒間が適当である。

【0039】

ガラスクロス of に塗布された耳止め樹脂液を乾燥するには、何れの加熱方式でもよく、例えば熱風乾燥方式、赤外線乾燥方式、マイクロ波乾燥方式、円筒乾燥方式等を挙げることができるが、耳止め加工以外の部分の加熱をさけた方が望ましいことから、赤外線乾燥方式、マイクロ波乾燥方式が好ましい。また、乾燥後、200~300の溶融工程を加えて

50

も、差し支えない。

乾燥、溶融工程を経た後のガラスクロスは、塗布されたほつれ防止剤のほぼ中央部をスリッターで切断される。切断位置としては、塗布幅の中心を切断することが望ましいが、工業的製造でバラツキを考慮して、塗布幅中心線±塗布幅の20%が望ましい。従って、切断後のガラスクロスは、両耳部に7mm幅以下、好ましくは2～5mm幅の耳止め樹脂を塗布された状態となり、房耳を含む耳部は、クロスから除去される。

#### 【0040】

本発明のガラスクロスは、経糸や緯糸の単位長さ当たりの本数、厚さ、単位面積当たりの重さが、日本工業規格(JIS)R-3414やアメリカ軍用規格(MIL規格)に該当するものが好ましいが、これに限定されるものではなく、いかなるものでも使用できる。例えば、このガラス繊維は、EガラスやCガラスのみならず、Sガラス、Hガラス、Dガラスなど各種の成分組成を有するものでも良い。また、製織に必要な集束剤が付着している段階のガラスクロスや集束剤を除去した段階のガラスクロス、あるいは公知の表面処理法でシランカップリング剤などが既に処理されている段階のガラスクロスのいずれでも良い。また、前記各段階の各段階、またはいずれかの段階で柱状流、高周波等により開織されたガラスクロスであってもよい。

次に、実施例および比較例によって本発明を更に詳細に説明する。

#### 【0041】

##### 【実施例1】

(1) ポリアミド樹脂による耳止め樹脂液作成

水溶性ポリアミド樹脂(トレジンFS-350(登録商標)、帝国化学産業(株)製)を水にて希釈し、10重量%の耳止め樹脂液を調整した。

(2) 酸化防止剤添加

酸化防止剤としてフェノール系酸化防止剤である、ペンタエリストールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製、商品名:IRGANOX1010(登録商標)、融点110～125)をポリアミド樹脂固形分の1.0重量%添加した。

#### 【0042】

(3) 耳止め加工

耳止め樹脂液は、ロールコーターにてガラスクロスの両耳部の内側に経糸に沿って幅10mmで塗布し、その後170で20秒間乾燥した。この時、ほつれ防止剤の付着量は、ガラスクロス(7628、旭シュエーベル(株)製)の塗布部分に対して3重量%であった。更にガラスクロスは、塗布された耳止め樹脂液の塗布部分の中央部をスリッターにて切断し、融点が50以上の酸化防止剤を添加したポリアミド樹脂を耳止め樹脂とした本発明のガラスクロスを得た。

#### 【0043】

##### 【実施例2】

(1) ポリアミド樹脂による耳止め樹脂液作成

水溶性ポリアミド樹脂(トレジンFS-350(登録商標)、帝国化学産業(株)製)を水にて希釈し、10重量%の耳止め樹脂液を調整した。

(2) 酸化防止剤添加

酸化防止剤としてフェノール系酸化防止剤である、N、N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド](チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製、商品名:IRGANOX1098(登録商標)、融点156～161)をポリアミド樹脂固形分の1.0重量%添加した。

(3) 耳止め加工

実施例1と同じ方法で、融点が50以上の酸化防止剤を添加したポリアミド樹脂を耳止め樹脂とした本発明のガラスクロスを得た。

#### 【0044】

##### 【実施例3】

10

20

30

40

50

## (1) ポリアミド樹脂による耳止め樹脂液作成

水溶性ポリアミド樹脂(トレジンFS-350(登録商標)、帝国化学産業(株)製)を水にて希釈し、10重量%の耳止め樹脂液を調整した。

## (2) 酸化防止剤添加

酸化防止剤としてフェノール系酸化防止剤である、3,9-ビス[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン(住友化学工業(株)製、商品名:スミライザ-GA-80(登録商標)、融点110~120)をポリアミド樹脂固形分の1.0重量%添加した。

## (3) 耳止め加工

実施例1と同じ方法で、融点が50以上の酸化防止剤を添加したポリアミド樹脂を耳止め樹脂とした本発明のガラスクロスを得た。

【0045】

## 【実施例4】

## (1) ポリアミド樹脂による耳止め樹脂液作成

水溶性ポリアミド樹脂(トレジンFS-350(登録商標)、帝国化学産業(株)製)を水にて希釈し、10重量%の耳止め樹脂液を調整した。

## (2) 酸化防止剤添加

酸化防止剤として有機硫黄系酸化防止剤である、2-メルカプトベンズイミダゾール(住友化学工業(株)製、商品名:スミライザ-MB(登録商標)、融点285以上)をポリアミド樹脂固形分の1.0重量%添加した。

## (3) 耳止め加工

実施例1と同じ方法で、融点が50以上の酸化防止剤を添加したポリアミド樹脂を耳止め樹脂とした本発明のガラスクロスを得た。

【0046】

## 【実施例5】

## (1) ポリアミド樹脂による耳止め樹脂液作成

水溶性ポリアミド樹脂(トレジンFS-350(登録商標)、帝国化学産業(株)製)を水にて希釈し、10重量%の耳止め樹脂液を調整した。

## (2) 酸化防止剤添加

酸化防止剤として燐系酸化防止剤である、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製、商品名:IRGAFOS168(登録商標)、融点183~186)をポリアミド樹脂固形分の1.0重量%添加した。

## (3) 耳止め加工

実施例1と同じ方法で、融点が50以上の酸化防止剤を添加したポリアミド樹脂を耳止め樹脂とした本発明のガラスクロスを得た。

【0047】

## 【実施例6】

## (1) ポリアミド樹脂による耳止め樹脂液作成

水溶性ポリアミド樹脂(トレジンFS-350(登録商標)、帝国化学産業(株)製)を水にて希釈し、10重量%の耳止め樹脂液を調整した。

## (2) 酸化防止剤添加

酸化防止剤として(A)フェノール系酸化防止剤である、ペンタエリスト-ルテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネ-ト](チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製、商品名:IRGANOX1010(登録商標)、融点110~125)と、(B)燐系酸化防止剤である、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製、商品名:IRGAFOS168(登録商標)、融点183~186)を、(A)と(B)を(A):(B)=2:1の重量比で混合した併用酸化防止剤をポリアミド樹脂

10

20

30

40

50

固形分の 1.0 重量% 添加した。

(3) 耳止め加工

実施例 1 と同じ方法で、融点が 50 以上の酸化防止剤を添加したポリアミド樹脂を耳止め樹脂とした本発明のガラスクロスを得た。

【0048】

【実施例 7】

(1) ポリアミド樹脂による耳止め樹脂液作成

水溶性ポリアミド樹脂 (トレジン FS - 350 (登録商標)、帝国化学産業 (株) 製) を水にて希釈し、1.0 重量% の耳止め樹脂液を調整した。

(2) 酸化防止剤添加

酸化防止剤として (A) フェノール系酸化防止剤である、ペンタエリスト - ルテトラキス [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネ - ト] (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ (株) 製、商品名: IRGANOX 1010 (登録商標)、融点 110 ~ 125 ) と、(B) 有機硫黄系酸化防止剤である、2 - メルカプトベンズイミダゾール (住友化学工業 (株) 製、商品名: スミライザ - MB (登録商標)、融点 285 以上) を (A) と (B) を (A) : (B) = 2 : 1 の重量比で混合した併用酸化防止剤をポリアミド樹脂固形分の 1.0 重量% 添加した。

(3) 耳止め加工

実施例 1 と同じ方法で、融点が 50 以上の酸化防止剤を添加したポリアミド樹脂を耳止め樹脂とした本発明のガラスクロスを得た。

【0049】

【実施例 8】

(1) ポリアミド樹脂による耳止め樹脂液作成

水溶性ポリアミド樹脂 (トレジン FS - 350 (登録商標)、帝国化学産業 (株) 製) を水にて希釈し、1.0 重量% の耳止め樹脂液を調整した。

(2) 酸化防止剤添加

酸化防止剤として (A) フェノール系酸化防止剤である、ペンタエリスト - ルテトラキス [3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネ - ト] (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ (株) 製、商品名: IRGANOX 1010 (登録商標)、融点 110 ~ 125 ) と、(B) 有機硫黄系酸化防止剤である、ジラウリル 3, 3' - チオジプロピネ - ト (試薬、融点 38 ) を (A) と (B) を (A) : (B) = 4 : 1 の重量比で混合した併用酸化防止剤をポリアミド樹脂固形分の 1.0 重量% 添加した。

(3) 耳止め加工

実施例 1 と同じ方法で、融点が 50 以上の酸化防止剤と、融点が 50 未満の酸化防止剤を、酸化防止剤全重量中の 20 重量% が融点 50 以下の酸化防止剤となるよう配合し、添加したポリアミド樹脂を耳止め樹脂とした本発明のガラスクロスを得た。

【0050】

【比較例 1】

(1) ポリエステル樹脂による耳止め樹脂液作成

ポリエステル樹脂 (パイロン GA - 1300 (登録商標)、東洋紡績 (株) 製) をトリクロルエチレンにて溶解し、1.0 重量% の耳止め樹脂液を調整した。

(2) 耳止め加工

実施例 1 の (3) と同じ方法で、ポリエステル樹脂を耳止め樹脂としたガラスクロスを得た。

【0051】

【比較例 2】

(1) ポリアミド樹脂による耳止め樹脂液作成

水溶性ポリアミド樹脂 (トレジン FS - 350 (登録商標)、帝国化学産業 (株) 製) を水にて希釈し、1.0 重量% の耳止め樹脂液を調整した。

10

20

30

40

50

## (2) 耳止め加工

実施例1の(3)と同じ方法で、酸化防止剤を添加しないポリアミド樹脂を耳止め樹脂としたガラスクロスを得た。

【0052】

## 【比較例3】

## (1) ポリアミド樹脂による耳止め樹脂液作成

水溶性ポリアミド樹脂(トレジンFS-350(登録商標)、帝国化学産業(株)製)を水にて希釈し、10重量%の耳止め樹脂液を調整した。

## (2) 酸化防止剤添加

酸化防止剤としてフェノール系酸化防止剤である、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール(試薬、融点43)をポリアミド樹脂固形分の1.0重量%添加した。

10

## (3) 耳止め加工

実施例1の(3)と同じ方法で、融点50未満の酸化防止剤を添加したポリアミド樹脂を耳止め樹脂としたガラスクロスを得た。

【0053】

## 【比較例4】

## (1) ポリアミド樹脂による耳止め樹脂液作成

水溶性ポリアミド樹脂(トレジンFS-350(登録商標)、帝国化学産業(株)製)を水にて希釈し、10重量%の耳止め樹脂液を調整した。

20

## (2) 酸化防止剤添加

酸化防止剤として燐系酸化防止剤である、トリフェニルホスファイト(試薬、融点15)をポリアミド樹脂固形分の1.0重量%添加した。

## (3) 耳止め加工

実施例1の(3)と同じ方法で、融点50未満の酸化防止剤を配合したポリアミド樹脂を耳止め樹脂としたガラスクロスを得た。

【0054】

## 【比較例5】

## (1) ポリアミド樹脂による耳止め樹脂液作成

水溶性ポリアミド樹脂(トレジンFS-350(登録商標)、帝国化学産業(株)製)を水にて希釈し、10重量%の耳止め樹脂液を調整した。

30

## (2) 酸化防止剤添加

酸化防止剤として有機硫黄系酸化防止剤である、ジラウリル3,3'-チオジプロピネート(試薬、融点38)をポリアミド樹脂固形分の1.0重量%添加した。

## (3) 耳止め加工

実施例1の(3)と同じ方法で、融点50未満の酸化防止剤を添加したポリアミド樹脂を耳止め樹脂としたガラスクロスを得た。

【0055】

## 〔耳止め加工の特性評価〕

(a) ガラスクロスの耳止め最端部にある経糸1本を、経糸に対して垂直に引き剥した時の強さを引張試験機(オートグラフAGS-500D、(株)島津製作所製)にて測定し、常態ガラスクロスの耳止め加工接着力指標となるdry耳強度とした。

40

(b) N,N'-ジメチルホルムアミドに5分間浸漬後、12時間風乾し、dry耳強度評価ガラスクロスと同様に測定し、ガラスクロスの耳止め加工のワニス塗工時の接着力指標となるwet耳強度とした。

【0056】

(c) ガラスクロスを210のオ-ブンで3分加熱した後、dry耳強度評価ガラスクロスと同様に測定し、ガラスクロスの耳止め加工の接着力の耐熱劣化性指標となる加熱後耳強度とした。また、劣化による変色の程度を、目視により観察し耐熱劣化変色性とした。

50

(d) 80 加熱条件下でdry耳強度評価ガラスクロスと同様に測定し、ガラスクロスの耳止め加工の接着力の耐熱性指標となる熱時耳強度とした。

それらの結果を表1に示した。

【0057】

【表1】

表 1

ガラスクロス	耳止め樹脂	主溶媒	酸化防止剤		耳強度[N]				耐熱劣化変色
			種類	融点[°C]	dry	wet	加熱後	熱時	
実施例1	ポリアミド	水	フェノール系	110~125	0.40	0.40	0.40	0.35	変色無し
実施例2	ポリアミド	水	フェノール系	156~161	0.40	0.40	0.40	0.35	変色無し
実施例3	ポリアミド	水	フェノール系	110~120	0.40	0.40	0.40	0.35	変色無し
実施例4	ポリアミド	水	有機硫黄系	285以上	0.40	0.40	0.35	0.35	変色無し
実施例5	ポリアミド	水	燐系	183~186	0.40	0.40	0.35	0.35	変色無し
実施例6	ポリアミド	水	フェノール系 /燐系	110~125 /183~186	0.40	0.40	0.40	0.35	変色無し
実施例7	ポリアミド	水	フェノール系 /有機硫黄系	110~125 /285以上	0.40	0.40	0.40	0.35	変色無し
実施例8	ポリアミド	水	フェノール系 /有機硫黄系	110~125 /38	0.40	0.40	0.35	0.35	変色無し
比較例1	ポリエステル	塩素系 溶剤	配合無し		0.25	0.10	0.15	0.05	変色無し
比較例2	ポリアミド	水	配合無し		0.35	0.35	0.20	0.15	黄変
比較例3	ポリアミド	水	フェノール系	43	0.35	0.35	0.25	0.20	黄変
比較例4	ポリアミド	水	燐系	15	0.35	0.35	0.25	0.20	黄変
比較例5	ポリアミド	水	有機硫黄系	38	0.35	0.35	0.25	0.20	黄変

【0058】

表1に示すように、実施例1~8の本発明のガラスクロス、及びその製造方法による耳止め加工ガラスクロスは、比較例1の従来のポリエステル系樹脂による耳止め加工ガラスクロスに比較して、接着強度、耐溶剤性、耐熱劣化性、耐熱接着性に優れ、塩素系溶剤を使用しないため環境への悪影響が軽減される。

また、実施例1~8の本発明のガラスクロス、及びその製造方法による耳止め加工ガラスクロスは、比較例2の酸化防止剤を添加していないポリアミド樹脂、及び比較例3~4の融点が50未満の酸化防止剤を添加したポリアミド樹脂による耳止め加工ガラスクロスに比較して、耳止め樹脂液塗工乾燥時の熱劣化防止によると考えられる接着強度の向上が

認められ、後加熱による熱劣化防止によると考えられる耐熱劣化性、耐熱劣化変色性の向上も認められる。

【 0 0 5 9 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の耳止めガラスクロスは、従来のポリエステル系樹脂による耳止め加工ガラスクロスに比較して、接着強度、耐溶剤性に優れ、プリプレグ製造工程で耳止め加工部が外れることはない。

さらに、本発明の耳止めガラスクロスは耐熱劣化性、耐熱接着性が優れるため、近年のワニスの有機溶剤配合量の低減、プリプレグ塗工工程の速度、乾燥加熱温度の上昇等の過酷化するプリプレグの製造工程においても、耳止め加工部が外れる等の不良化現象が起こらない。

10

加えて、その耳止め加工工程において、環境に悪影響を及ぼす塩素系溶剤を使用しないため、作業環境、地球環境への悪影響がきわめて少なく、水を溶媒とする事が可能なため、爆発、火災等の危険性も低減される。

---

フロントページの続き

(72)発明者 松出 大祐

滋賀県守山市川田町下替場397番地の4 旭シュエーベル株式会社内

審査官 山本 晋也

(56)参考文献 特開平08-232164(JP,A)  
特開平08-067773(JP,A)  
特開平09-208922(JP,A)  
特開2000-352798(JP,A)  
特表平09-510427(JP,A)  
特開平06-025975(JP,A)  
実開平07-028994(JP,U)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D06C 3/00- 29/00  
D06M 10/00- 23/18  
D03D 1/00- 27/18  
C03C 25/00- 25/70  
C08F 2/00- 2/60