



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0141203  
(43) 공개일자 2017년12월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B29C 70/50 (2006.01) B29B 15/12 (2006.01)  
B29C 70/68 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
B29C 70/504 (2013.01)  
B29B 15/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7030254
- (22) 출원일자(국제) 2016년04월27일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년10월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/063263
- (87) 국제공개번호 WO 2016/178399  
국제공개일자 2016년11월10일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2015-094376 2015년05월01일 일본(JP)

- (71) 출원인  
히타치가세이가부시끼가이샤  
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
- (72) 발명자  
도사카, 유지  
일본 1006606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고 히타치가세이가부시끼가이샤 내  
사토, 요시노리  
일본 1006606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고 히타치가세이가부시끼가이샤 내  
사이토, 다케시  
일본 1006606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고 히타치가세이가부시끼가이샤 내
- (74) 대리인  
장수길, 박보현

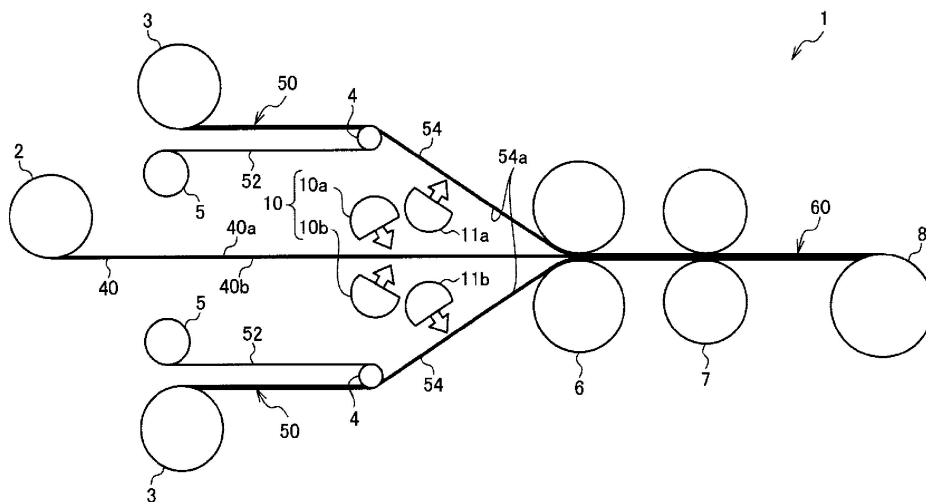
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 FRP 전구체의 제조 방법 및 그의 제조 장치

(57) 요약

상압 하에 있어서, 골재의 부피 공극에 대한 충전성과 단부로부터의 수지 분출 방지를 양립시킨, 생산성이 좋은 FRP 전구체의 제조 방법 및 FRP 전구체의 제조 장치를 제공한다. 시트상의 골재(40)의 양쪽 표면(40a, 40b)에 각각 열경화성 수지의 한 쌍의 필름(44)을 용융 첩부하여 FRP 전구체를 제조하는 FRP 전구체의 제조 방법은, 골재(40)의 양쪽 표면(40a, 40b)인 골재 양표면을 가열하는 골재 표면 가열 공정과, 상압 하에 있어서, 한 쌍의 필름(44)의 골재측 필름 표면(45a)을, 가열된 상기 골재 양표면의 한쪽에 압접시키고, 한 쌍의 필름(44)의 골재측 필름 표면(45a)을, 가열된 골재 양표면의 다른 쪽에 압접시켜 FRP 전구체를 얻는 필름 압접 공정을 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

*B29C 70/683* (2013.01)

*C08J 5/24* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

시트상의 골재의 한쪽 표면에 열경화성 수지의 필름을 용융 첩부하여 FRP 전구체를 제조하는 FRP 전구체의 제조 방법이며,

상기 골재의 한쪽 표면을 가열하는 골재 표면 가열 공정과,

상압 하에 있어서, 상기 필름의 양표면 중, 상기 골재측의 표면인 골재측 필름 표면을, 가열된 상기 골재의 한쪽 표면인 골재 표면에 압접시켜 FRP 전구체를 얻는 필름 압접 공정을 포함하는, FRP 전구체의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 필름 압접 공정이, 상기 필름과 상기 골재를 가열하면서 압접하는 공정이며, 상기 골재 표면 가열 공정에 있어서의, 상기 골재의 한쪽 표면의 가열 온도가, 상기 필름 압접 공정의 가열 온도보다 5℃ 내지 70℃ 고온인, FRP 전구체의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 골재측 필름 표면을, 상기 골재측 필름 표면측으로부터의 복사에 의해 가열하는 필름 예비 가열 공정을 더 포함하는, FRP 전구체의 제조 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 필름 압접 공정이, 상기 필름과 상기 골재를 가열하면서 압접하는 공정이며, 상기 필름 예비 가열 공정에 있어서의, 상기 골재측 필름 표면의 가열 온도가, 상기 필름 압접 공정의 가열 온도보다 5℃ 내지 70℃ 고온인, FRP 전구체의 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 필름 압접 공정을, 상기 열경화성 수지의 필름의 최저 용융 점도 온도의 -40℃에서부터 +20℃의 범위에서 행하는, FRP 전구체의 제조 방법.

#### 청구항 6

시트상의 골재의 양쪽 표면에 각각 열경화성 수지의 한 쌍의 필름을 용융 첩부하여 FRP 전구체를 제조하는 FRP 전구체의 제조 방법이며,

상기 골재의 양쪽 표면인 골재 양표면을 가열하는 골재 표면 가열 공정과,

상압 하에 있어서, 상기 한 쌍의 필름 중 한쪽 필름의 양표면 중, 상기 골재측의 표면인 한쪽의 골재측 필름 표면을, 가열된 상기 골재 양표면의 한쪽 표면에 압접시키고, 상기 한 쌍의 필름 중 다른 쪽 필름의 양표면 중, 상기 골재측의 표면인 다른 쪽의 골재측 필름 표면을, 가열된 상기 골재 양표면의 다른 쪽 표면에 압접시켜 FRP 전구체를 얻는 필름 압접 공정을 포함하는, FRP 전구체의 제조 방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 필름 압접 공정이, 상기 한 쌍의 필름과 상기 골재를 가열하면서 압접하는 공정이며, 상기 골재 표면 가열 공정에 있어서의, 상기 골재 양표면의 가열 온도가, 상기 필름 압접 공정의 가열 온도보다 5℃ 내지 70℃ 고온인, FRP 전구체의 제조 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 한쪽의 골재측 필름 표면을, 상기 한쪽의 골재측 필름 표면측으로부터의 복사에 의해 가열하고, 상기 다른 쪽의 골재측 필름 표면을, 상기 다른 쪽의 골재측 필름 표면측으로부터의 복사에 의해 가열

하는 필름 예비 가열 공정을 더 포함하는, FRP 전구체의 제조 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 필름 압접 공정이, 상기 한 쌍의 필름과 상기 골재를 가열하면서 압접하는 공정이며, 상기 필름 예비 가열 공정에 있어서, 상기 한쪽의 골재측 필름 표면 및 상기 다른 쪽의 골재측 필름 표면의 가열 온도는, 각각 상기 필름 압접 공정의 가열 온도보다 5℃ 내지 70℃ 고온인, FRP 전구체의 제조 방법.

**청구항 10**

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 필름 압접 공정을, 상기 열경화성 수지의 필름의 최저 용융 점도 온도의 -40℃에서부터 +20℃의 범위에서 행하는, FRP 전구체의 제조 방법.

**청구항 11**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법에 사용되는 FRP 전구체의 제조 장치이며, 상기 골재의 한쪽 표면을 가열하는 골재 표면 가열 수단과, 상압 하에 있어서, 상기 필름의 양표면 중, 상기 골재측의 표면인 골재측 필름 표면을, 가열된 상기 골재의 한쪽 표면인 골재 표면에 압접시켜 FRP 전구체를 얻는 필름 압접 수단을 포함하는, FRP 전구체의 제조 장치.

**청구항 12**

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법에 사용되는 FRP 전구체의 제조 장치이며, 상기 골재의 양쪽 표면인 골재 양표면을 가열하는 골재 표면 가열 수단과, 상압 하에 있어서, 상기 한 쌍의 필름 중 한쪽 필름의 양표면 중, 상기 골재측의 표면인 한쪽의 골재측 필름 표면을, 가열된 상기 골재 양표면의 한쪽에 압접시키고, 상기 한 쌍의 필름 중 다른 쪽 필름의 양표면 중, 상기 골재측의 표면인 다른 쪽의 골재측 필름 표면을, 가열된 상기 골재 양표면의 다른 쪽에 압접시켜 FRP 전구체를 얻는 필름 압접 수단을 포함하는, FRP 전구체의 제조 장치.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 FRP 전구체 및 그의 제조 장치에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] FRP(Fiber Reinforced Plastics; 섬유 강화 플라스틱)는, 파이버 등의 탄성률이 높은 재료를 골재로 하고, 그 골재를, 플라스틱과 같은 모재(매트릭스) 중에 넣어 강도를 향상시킨 복합 재료이며, 내후성, 내열성, 내약품성, 경량성을 살린, 저렴하면서도 경량이고 내구성이 우수한 복합 재료이다.

[0003] 이들 성능을 살려 FRP는 폭넓은 분야에서 사용되고 있다. 예를 들어, FRP는 조형성 및 높은 강도를 갖는다는 점에서, 주택 기기, 선박, 차량, 항공기 등의 구조재로서 사용되고 있다. 또한, 절연성을 살려 전기 장치, 프린트 배선판 등의 전자 부품 분야에서도 사용되고 있다.

[0004] FRP의 제조 방법으로서, 골재를 전면에 간 맞춤형에 수지를 주입하는 RTM(Resin Transfer Molding, 수지 트랜스퍼 성형)법, 골재를 깔고, 수지를 탈포하면서 다중 적층하는 핸드 레이업법 및 스프레이 업법, 미리 골재와 수지를 혼합한 시트상의 것을 금형에서 압축 성형하는 SMC(Sheet Molding Compound) 프레스법 등을 들 수 있다.

[0005] FRP를 프린트 배선판에 사용하는 경우, 프린트 배선판용 FRP의 두께는, 다른 용도의 FRP의 두께와 비교하여 얇게 할 것이 요구된다. 또한, 프린트 배선판용 FRP에는, FRP를 성형한 후의 두께의 변동의 허용 범위가 좁을 것, 보이드가 없을 것 등 높은 스펙이 요구된다.

[0006] 그 때문에, 프린트 배선판용 FRP의 대부분이, 핸드 레이업(Hand Lay-up; HLU)법으로 제조되고 있다. 핸드 레이업법은, 도공기를 사용하여, 골재에 수지를 용해시킨 바니시를 도포하고, 건조시켜 용제 제거 및 열경화를 행하는 제조 방법이다(특허문헌 1). 핸드 레이업법은, 미리 골재에 열경화성 수지를 도포해 두면, 작업성이 향상되

고, 또한 주변의 환경에 가해지는 부하를 저감시킬 수 있다.

- [0007] 그러나, 골재로서 켈런더 처리가 없는 아라미드 부직포, 얇은 글래스 페이퍼, 얇은 직포 등을 사용하는 경우, 이들은 골재로서의 강도가 낮기 때문에, 바니시를 도포하고, 용제 제거, 건조, 열경화를 행할 때, 자중이 골재의 내하중을 상회하여 끊어져 버리거나, 도포하는 수지량을 조정하기 위해 코터의 갭을 좁게 하였을 때, 끊어져 떨어져 버리거나 하는 등 작업성이 나쁘다.
- [0008] 또한, 프린트 배선판용 FRP에서는, 적층 후의 두께의 고정밀도성과, 내층 회로 패턴에 대한 수지의 충전성(성형성)을 양립시킬 필요가 있다. 이 때문에, 골재에 부착시킨 수지량이 수 질량% 상이한 것, 열경화성 수지의 경화 시간을 바꾼 것, 그것들을 조합한 것 등, 1종류의 골재로 복수 종류의 FRP 전구체를 제조하지 않으면 안되어 번잡하다. 또한, 각각 도공 조건을 바꾸어 제조하기 때문에, 제조에 사용하는 재료의 손실도 크다.
- [0009] 그 때문에, 골재에 열경화성 수지를 직접 도포하는 것이 아니라, 미리 열경화성 수지를 필름상으로 한 수지 필름을 제작해 두고, 골재와 수지 필름을 가열 및 가압하여 접착하고, FRP 전구체로 하는 방법이 있다(특허문헌 2).
- [0010] 그러나, 이 방법에 따르면, 골재의 부피 공극에 대한 수지의 충진을 행하기 위해, 첩부를 진공 중에서 행하면, 트러블 시의 대응성, 작업성 등의 효율이 좋지 않다. 한편, 첩부를 대기 중에서 행하면, 골재에 대한 수지의 충전성이 나쁘고, 보이드가 발생하는 경우가 있다. 또한, 충전성을 높이기 위해, 라미네이트 온도를 높게 하여 수지의 점도를 낮추거나, 가압 압력을 높여 골재에 대한 충전성을 높이거나 하면, 단부로부터 수지가 분출되어 버리거나, 면 내에서 수지의 두께에 변동이 생기거나 해 버려, 양호한 제품을 얻기가 곤란하다.
- [0011] 그래서, 가열 및 가압을 중앙부에서 행하여, 순차적으로 공기를 압출하는 방법(특허문헌 3)이 제안되어 있지만, 이 방법에서는 중앙부와 단부에서 가열 조건이 바뀌기 때문에, 열경화성 수지의 경화도가 면 내에서 상이하게 된다. 또한, 복수회에 걸쳐 롤 라미네이트 처리를 행하므로, 제조 장치에는 다수의 가열 가압 롤을 설치할 필요가 있다.
- [0012] 또한, 상술한 제조 방법은 가열에 의해 수지를 저점도화시키지만, 열원이 가열 가압 롤이기 때문에, 골재에 함침하는 수지의 표면이 열원으로부터 가장 멀어진다. 또한, 가열 가압 롤이 골재와 접촉하면, 가열 가압 롤의 열이 골재에 뺏겨 버리기 때문에, 수지가 저온화하고, 점도의 상승에 의해 유동성(함침성)이 현저하게 악화되어 버리는 경우가 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0013] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평01-272416호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2011-132535호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 평11-114953호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0014] 본 발명의 과제는, 상압 하에 있어서, 골재의 부피 공극에 대한 수지 충전성과 단부로부터의 수지 분출 방지를 양립시킨, 생산성이 좋은 FRP 전구체의 제조 방법 및 FRP 전구체의 제조 장치를 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0015] 본 발명자들은, 정예 연구한 결과, 작업성이 좋은 대기 중(상압 하)에 있어서, 열경화성 수지 필름의 골재에 접촉하는 측에서 가열, 또는 미리 골재를 가열해 덩으르써, 골재의 부피 공극에 대한 수지 충전성과 단부로부터의 수지 분출 방지를 양립시켜, 생산성이 좋은 FRP 전구체의 제조 방법 및 FRP 전구체의 제조 장치를 제공할 수 있음을 밝혀냈다.
- [0016] 즉, 본 발명은 이하와 같다.

- [0017] [1] 시트상의 골재의 한쪽 표면에 열경화성 수지의 필름을 용융 첩부하여 FRP 전구체를 제조하는 FRP 전구체의 제조 방법이며,
- [0018] 상기 골재의 한쪽 표면을 가열하는 골재 표면 가열 공정과,
- [0019] 상압 하에 있어서, 상기 필름의 양표면 중, 상기 골재측의 표면인 골재측 필름 표면을, 가열된 상기 골재의 한쪽 표면인 골재 표면에 압접시켜 FRP 전구체를 얻는 필름 압접 공정을 포함하는, FRP 전구체의 제조 방법.
- [0020] [2] 상기 필름 압접 공정이, 상기 필름과 상기 골재를 가열하면서 압접하는 공정이며, 상기 골재 표면 가열 공정에 있어서의, 상기 골재의 한쪽 표면의 가열 온도가, 상기 필름 압접 공정의 가열 온도보다 5℃ 내지 70℃ 고온인, 상기 [1]에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법.
- [0021] [3] 상기 골재측 필름 표면을, 상기 골재측 필름 표면측으로부터의 복사에 의해 가열하는 필름 예비 가열 공정을 더 포함하는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법.
- [0022] [4] 상기 필름 압접 공정이, 상기 필름과 상기 골재를 가열하면서 압접하는 공정이며, 상기 필름 예비 가열 공정에 있어서의, 상기 골재측 필름 표면의 가열 온도가, 상기 필름 압접 공정의 가열 온도보다 5℃ 내지 70℃ 고온인, 상기 [3]에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법.
- [0023] [5] 상기 필름 압접 공정을, 상기 열경화성 수지의 필름의 최저 용융 점도 온도의 -40℃에서부터 +20℃의 범위에서 행하는, 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법.
- [0024] [6] 시트상의 골재의 양쪽 표면에 각각 열경화성 수지의 한 쌍의 필름을 용융 첩부하여 FRP 전구체를 제조하는 FRP 전구체의 제조 방법이며,
- [0025] 상기 골재의 양쪽 표면인 골재 양표면을 가열하는 골재 표면 가열 공정과,
- [0026] 상압 하에 있어서, 상기 한 쌍의 필름 중 한쪽 필름의 양표면 중, 상기 골재측의 표면인 한쪽의 골재측 필름 표면을, 가열된 상기 골재 양표면의 한쪽 표면에 압접시키고, 상기 한 쌍의 필름 중 다른 쪽 필름의 양표면 중, 상기 골재측의 표면인 다른 쪽의 골재측 필름 표면을, 가열된 상기 골재 양표면의 다른 쪽 표면에 압접시켜 FRP 전구체를 얻는 필름 압접 공정을 포함하는, FRP 전구체의 제조 방법.
- [0027] [7] 상기 필름 압접 공정이, 상기 한 쌍의 필름과 상기 골재를 가열하면서 압접하는 공정이며, 상기 골재 표면 가열 공정에 있어서의, 상기 골재 양표면의 가열 온도가, 상기 필름 압접 공정의 가열 온도보다 5℃ 내지 70℃ 고온인, 상기 [6]에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법.
- [0028] [8] 상기 한쪽의 골재측 필름 표면을, 상기 한쪽의 골재측 필름 표면측으로부터의 복사에 의해 가열하고, 상기 다른 쪽의 골재측 필름 표면을, 상기 다른 쪽의 골재측 필름 표면측으로부터의 복사에 의해 가열하는 필름 예비 가열 공정을 더 포함하는, 상기 [7]에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법.
- [0029] [9] 상기 필름 압접 공정이, 상기 한 쌍의 필름과 상기 골재를 가열하면서 압접하는 공정이며, 상기 필름 예비 가열 공정에 있어서의, 상기 한쪽의 골재측 필름 표면 및 상기 다른 쪽의 골재측 필름 표면의 가열 온도는, 각각 상기 필름 압접 공정의 가열 온도보다 5℃ 내지 70℃ 고온인, 상기 [8]에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법.
- [0030] [10] 상기 필름 압접 공정을, 상기 열경화성 수지의 필름의 최저 용융 점도 온도의 -40℃에서부터 +20℃의 범위에서 행하는, 상기 [6] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법.
- [0031] [11] 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법에 사용되는 FRP 전구체의 제조 장치이며,
- [0032] 상기 골재의 한쪽 표면을 가열하는 골재 표면 가열 수단과,
- [0033] 상압 하에 있어서, 상기 필름의 양표면 중, 상기 골재측의 표면인 골재측 필름 표면을, 가열된 상기 골재의 한쪽 표면인 골재 표면에 압접시켜 FRP 전구체를 얻는 필름 압접 수단을 포함하는, FRP 전구체의 제조 장치.
- [0034] [12] 상기 [6] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법에 사용되는 FRP 전구체의 제조 장치이며,
- [0035] 상기 골재의 양쪽 표면인 골재 양표면을 가열하는 골재 표면 가열 수단과,
- [0036] 상압 하에 있어서, 상기 한 쌍의 필름 중 한쪽 필름의 양표면 중, 상기 골재측의 표면인 한쪽의 골재측 필름 표면을, 가열된 상기 골재 양표면의 한쪽에 압접시키고, 상기 한 쌍의 필름 중 다른 쪽 필름의 양표면 중, 상기

골재층의 표면인 다른 쪽의 골재층 필름 표면을, 가열된 상기 골재 양표면의 다른 쪽에 압접시켜 FRP 전구체를 얻는 필름 압접 수단을 포함하는, FRP 전구체의 제조 장치.

**발명의 효과**

[0037] 본 발명에 따르면, 상압 하에 있어서, 골재의 파괴 공극에 대한 수지 충전성과 단부로부터의 수지 분출 방지를 양립시켜, 생산성이 좋은 FRP 전구체의 제조 방법 및 FRP 전구체의 제조 장치를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0038] 도 1은 본 발명에 관한 FRP 전구체의 제조 방법 및 FRP 전구체의 제조 장치의 개념도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0039] 도 1을 참조하여, 본 발명에 관한 FRP 전구체의 제조 방법 및 FRP 전구체의 제조 장치(1)의 실시 형태를 설명한다. 또한, FRP 전구체의 제조 장치(1)는, 한 쌍의 수지 필름(열경화성 수지의 필름)(54)을, 각각 시트상의 골재(40)의 양면에 용융 첩부하는 장치로서 설명하지만, 하나의 수지 필름(54)을 시트상의 골재(40)의 한쪽 표면에만 용융 첩부하는 장치로 해도 된다. 이 경우, 도 1에 있어서, 골재(40)보다 하측(또는 상측)에 있는, 한쪽의 수지 필름 송출 장치(3), 보호 필름 박리 기구(4), 보호 필름 권취 장치(5), 및 가열체(10a)(또는 10b), 수지 필름 가열 장치(11a)(또는 11b)는 불필요하다.

[0040] FRP 전구체의 제조 장치(1)는, 상압 하에 놓여진다. 본 발명에 관한 FRP 전구체의 제조 방법은, FRP 전구체의 제조 장치(1)에서 행할 수 있다.

[0041] FRP 전구체의 제조 장치(1)는, 골재 송출 장치(2)와, 한 쌍의 수지 필름 송출 장치(3, 3)와, 골재 가열 장치(10)와, 시트 가열 가압 장치(6)와, FRP 전구체 권취 장치(8)를 구비한다. FRP 전구체의 제조 장치(1)는, 또한 시트 가압 냉각 장치(7)와, 한 쌍의 수지 필름 가열 장치(11a, 11b)와, 한 쌍의 보호 필름 박리 기구(4, 4)와, 한 쌍의 보호 필름 권취 장치(5, 5)를 구비하는 것이 바람직하다.

[0042] 골재 송출 장치(2)는, 시트상의 골재(40)가 감긴 롤을 권취 방향과는 반대 방향으로 회전시켜, 롤에 감긴 골재(40)를 송출하는 장치이다. 도 1에 있어서, 골재 송출 장치(2)는, 골재(40)를 롤러의 하측으로부터 시트 가열 가압 장치(6)를 향하여 송출하고 있다.

[0043] 한 쌍의 수지 필름 송출 장치(3 및 3)는, 보호 필름 부착 수지 필름(50)이 감긴 롤과, 송출되는 보호 필름 부착 수지 필름(50)에 소정의 장력을 부여시키면서 롤을 회전 가능하게 지지하는 지지 기구를 갖고, 보호 필름 부착 수지 필름(50)이 감긴 롤을 권취 방향과는 반대 방향으로 회전시켜, 롤에 감긴 보호 필름 부착 수지 필름(50)을 송출하는 장치이다. 후술하는 바와 같이, 보호 필름 부착 수지 필름(50)은, 수지 필름(54)과, 수지 필름(54)의 한쪽의 골재층 필름 표면(수지 필름(54)의 양표면 중, 골재(40)측의 표면)(54a)에 적층된 보호 필름(52)을 포함하는 시트상의 필름이다.

[0044] 한 쌍의 수지 필름 송출 장치(3 및 3)는, 각각, 송출된 골재(40)의 표면(40a)측 및 이면(40b)측에 위치한다.

[0045] 한쪽의 수지 필름 송출 장치(3)는, 송출된 골재(40)의 표면(40a)측에 위치하고, 보호 필름(52)이, 송출된 골재(40)측이 되도록, 한쪽의 보호 필름 부착 수지 필름(50)을 롤러의 하측으로부터 한쪽의 보호 필름 박리 기구(4)를 향하여 송출하는 장치이다.

[0046] 마찬가지로, 다른 쪽의 수지 필름 송출 장치(3)는, 송출된 골재(40)의 이면(40b)측에 위치하고, 보호 필름(52)이, 송출된 골재(40)측이 되도록, 다른 쪽의 보호 필름 부착 수지 필름(50)을 롤러의 상측으로부터 다른 쪽의 보호 필름 박리 기구(4)를 향하여 송출하는 장치이다.

[0047] 한 쌍의 보호 필름 박리 기구(4 및 4)는, 각각, 송출된 골재(40)의 표면(40a)측 및 이면(40b)측에 위치하는 전향 롤러이다.

[0048] 한쪽의 보호 필름 박리 기구(4)는, 한쪽의 수지 필름 송출 장치(3)로부터 송출되고, 한쪽의 보호 필름 박리 기구(4)를 향하여 진행되는 보호 필름 부착 수지 필름(50)을, 회전하는 전향 롤러의 표면에서 받아, 한쪽의 보호 필름 부착 수지 필름(50) 중 한쪽의 수지 필름(54)을 시트 가열 가압 장치(6)를 향하여 진행시킴과 함께, 한쪽의 보호 필름(52)을 한쪽의 보호 필름 권취 장치(5)를 향하여 진행시킴으로써, 한쪽의 보호 필름 부착 수지 필름(50)으로부터 한쪽의 보호 필름(52)을 박리하는 기구이다. 이에 의해, 한쪽의 수지 필름(54)의 골재층 필름

표면(54a)이 노출된다.

- [0049] 마찬가지로 다른 쪽의 보호 필름 박리 기구(4)는, 다른 쪽의 수지 필름 송출 장치(3)로부터 송출되고, 다른 쪽의 보호 필름 박리 기구(4)를 향하여 진행되는 다른 쪽의 보호 필름 부착 수지 필름(50)을, 회전하는 전향 롤러의 표면에서 받아, 다른 쪽의 보호 필름 부착 수지 필름(50) 중 다른 쪽의 수지 필름(54)을 시트 가열 가압 장치(6)를 향하여 진행시킴과 함께, 다른 쪽의 보호 필름(52)을 다른 쪽의 보호 필름 권취 장치(5)를 향하여 진행시킴으로써, 다른 쪽의 보호 필름 부착 수지 필름(50)으로부터 다른 쪽의 보호 필름(52)을 박리하는 기구이다. 이에 의해, 다른 쪽의 수지 필름(54)의 골재측 필름 표면(54a)이 노출된다.
- [0050] 한 쌍의 보호 필름 권취 장치(5 및 5)는, 각각, 송출된 골재(40)의 표면(40a)측 및 이면(40b)측에 위치하고, 한 쌍의 보호 필름 박리 기구(4 및 4)에서 박리된, 보호 필름(52 및 52)을 권취하는 권취 장치이다.
- [0051] 골재 가열 장치(10)는, 송출된 골재(40)의 표면(40a)측 및 이면(40b)측에 각각 위치하는 가열체(10a 및 10b)를 갖는다. 가열체(10a)는, 상압 하에 있어서, 골재(40)의 표면(40a)을 가열하는 복사형 가열체이며, 가열체(10b)는, 상압 하에 있어서, 골재(40)의 이면(40b)을 가열하는 복사형 가열체이다.
- [0052] 또한, 골재의 가열 방법은 복사, 접촉, 대류 등 여러 가지를 사용할 수 있지만, 후술하는 수지 필름의 가열 방법을 이용하면 간편해져 바람직하다. 가열 위치는, 방랭을 억제한다는 관점에서, 가열 압축 롤러의 앞에서 라인 속도를 계산하여 20초 이내의 위치가 바람직하고, 5초 이내의 위치가 보다 바람직하다.
- [0053] 골재 표면 가열 공정에 있어서의, 골재(40)의 표면(40a) 및 이면(40b)의 가열 온도는, 각각, 후속의 필름 압접 공정의 가열 온도보다 5℃ 내지 70℃ 고온인 것이 바람직하고, 7℃ 내지 60℃ 고온인 것이 보다 바람직하고, 10℃ 내지 50℃ 고온인 것이 더욱 바람직하다.
- [0054] 수지 필름 가열 장치(11a)는, 송출되는 한쪽의 수지 필름(54)의 골재측 필름 표면(54a)을 가열할 수 있도록, 송출된 골재(40)의 표면(40a)과, 한쪽의 수지 필름(54)의 골재측 필름 표면(54a)의 사이에 위치한다.
- [0055] 수지 필름 가열 장치(11b)는, 송출되는 다른 쪽의 수지 필름(54)의 골재측 필름 표면(54a)을 가열할 수 있도록, 송출된 골재(40)의 이면(40b)과, 다른 쪽의 수지 필름(54)의 골재측 필름 표면(54a)의 사이에 위치한다.
- [0056] 한 쌍의 수지 필름 가열 장치(11a 및 11b)는, 각각 상압 하에 있어서, 한쪽 및 다른 쪽의 수지 필름(54 및 54)의 골재측 필름 표면(54a)을 가열하는 가열체이다. 가열체는, 예를 들어 복사형 가열체이다.
- [0057] 상기 복사형 가열체, 적외선 또는 적외선을 포함하는 가시광이 간편하고 행하기 쉽다. 이에 의해, 필름의 요동에 의한 수지면의 변형, 표면의 끈적거림 등을 억제할 수 있다. 가열 위치는, 방랭을 억제한다는 관점에서, 가열 가압 롤의 앞에서 라인 속도를 계산하여 20초 이내의 위치가 바람직하고, 5초 이내가 보다 바람직하다. 또한, 가열하는 온도는 수지의 표면 온도가 열경화성 수지 조성물을 레오미터로 측정된 최저 용융 점도 온도의 -20℃에서부터 +30℃의 범위가 바람직하다.
- [0058] 또한, 필름 예비 가열 공정에 있어서의, 한 쌍의 수지 필름(54 및 54)의 골재측 필름 표면(54a 및 54a)의 가열 온도는, 각각, 후속의 필름 압접 공정의 가열 온도보다 5℃ 내지 70℃ 고온인 것이 바람직하고, 7℃ 내지 60℃ 고온인 것이 보다 바람직하고, 10℃ 내지 50℃ 고온인 것이 더욱 바람직하다.
- [0059] 시트 가열 가압 장치(6)는, 한 쌍의 가열 압축 롤러와, 한 쌍의 가열 압축 롤러에 압축력을 부여하는 압축력 부여 기구(도시하지 않음)를 갖는다. 한 쌍의 가열 압축 롤러는, 소정의 설정된 온도에서 가열이 가능하도록, 내부에 가열체를 갖는다.
- [0060] 시트 가열 가압 장치(6)는, 들어간 골재(40)에 수지 필름(54, 54)을 회전하는 한 쌍의 가열 압축 롤러로 압접시켜 시트상의 FRP 전구체(60)를 형성함(필름 압접 공정)과 함께, FRP 전구체(60)를 시트 가압 냉각 장치(7)를 향하여 송출한다. 구체적으로는, 골재 송출 장치(2)로부터 송출된 골재(40)의 표면(40a) 및 이면(40b)에, 각각, 한 쌍의 보호 필름 박리 기구(4 및 4)로부터 송출된 수지 필름(54 및 54)이 적층되도록, 골재 송출 장치(2)로부터 송출된 골재(40)와, 한 쌍의 보호 필름 박리 기구(4, 4)로부터 각각 송출된 수지 필름(54, 54)이, 한 쌍의 가열 압축 롤러의 사이에 들어간다.
- [0061] 이때, 한쪽의 수지 필름(54)의 골재측 필름 표면(54a)측이 골재(40)의 표면(40a)측에 접촉하도록, 한쪽의 수지 필름(54)이 골재(40)에 적층되고, 또한 다른 쪽의 수지 필름(54)의 골재측 필름 표면(54a)측이 골재(40)의 이면(40b)측에 접촉하도록, 다른 쪽의 수지 필름(54)이 골재(40)에 적층되어 FRP 전구체(60)가 형성된다. 시트 가열 가압 장치(6)로부터 송출된 FRP 전구체(60)는 고온 상태이다.

- [0062] 시트 가압 냉각 장치(7)는, 한 쌍의 냉각 압축 롤러와, 한 쌍의 냉각 압축 롤러에 압축력을 부여하는 압축력 부여 기구(도시하지 않음)를 갖는다. 한 쌍의 냉각 압축 롤러는, 시트 가열 가압 장치(6)로부터 송출된, 고온의 FRP 전구체(60)를 회전하는 한 쌍의 냉각 압축 롤러로 압축함과 함께 냉각하고, FRP 전구체 권취 장치(8)로 송출한다.
- [0063] FRP 전구체 권취 장치(8)는, 시트 가압 냉각 장치(7)로부터 송출된 시트상의 FRP 전구체(60)를 권취하는 롤과, 롤을 회전시키는 구동 기구(도시하지 않음)를 갖는다.
- [0064] 또한, FRP 전구체의 제조 장치(1)는, 소위 롤러 라미네이트 방법을 채용하고 있으므로, 골재(40) 및 수지 필름(54)에 대한 가열 온도는, 이들의 폭 방향에서 중앙이 높고, 단부가 낮은 쪽이 바람직하다. 롤러 라미네이트의 가압은 롤러 단부에 압력을 가하고, 롤러의 강직성을 이용하여 전체에 선압을 가하는데, 그 때, 롤러는 미묘하게 공형으로 변형된다. 그 때문에, 동일한 점도이면 공형의 변형을 조장하므로, 수지 필름(54)의 중앙부의 점도를 낮게, 단부의 점도를 높게 함으로써, 중앙부와 단부의 사이의 유동성에 차를 발생시켜, 공형의 변형을 억제하도록 하고 있다.
- [0065] 또한, 폭 방향의 가열 온도에 차를 두면, 폭 방향에 있어서의 용융된 수지의 경화성의 차가 발생해 버리므로, 가열량은 동일하지만 롤러 라미네이트 시의 온도가 상이하도록, 가열체를 V자형으로 배치하여 중앙부와 단부의 롤러까지의 거리를 제어하는 것이 바람직하다. 또한, 롤러 라미네이트 후에는 냉각 압축 롤러로 냉각하여, 불필요한 열의 제거와 제품의 평탄화를 행하는 것이 바람직하다.
- [0066] 이상의 FRP 전구체의 제조 장치(1)는, 이하와 같이 동작한다.
- [0067] 우선, 골재 송출 장치(2)로부터 시트상의 골재(40)를, 시트 가열 가압 장치(6)를 향하여 송출한다. 이때, 골재(40)의 표면(40a) 및 이면(40b)은 노출되어 있다.
- [0068] 이어서, 골재(40)의 표면(40a) 및 이면(40b)을, 각각 상압 하에 있어서, 골재 가열 장치(10)의 가열체(10a 및 10b)로 가열한다(골재 표면 가열 공정).
- [0069] 한편, 보호 필름(52)이, 송출된 골재(40)측이 되도록, 한쪽의 보호 필름 부착 수지 필름(50)을 한쪽의 수지 필름 송출 장치(3)의 롤러의 하측으로부터 한쪽의 보호 필름 박리 기구(4)를 향하여 송출하고 있다. 또한, 보호 필름(52)이, 송출된 골재(40)측이 되도록, 다른 쪽의 보호 필름 부착 수지 필름(50)을 다른 쪽의 수지 필름 송출 장치(3)의 롤러의 상측으로부터 다른 쪽의 보호 필름 박리 기구(4)를 향하여 송출하고 있다.
- [0070] 이어서, 송출된 한쪽의 보호 필름 부착 수지 필름(50)은, 한쪽의 보호 필름 박리 기구(4)인 전향 롤러에 걸어져 전향되었을 때, 골재측 필름 표면(54a)이 노출되도록, 한쪽의 보호 필름 부착 수지 필름(50)으로부터 한쪽의 보호 필름(52)을 박리하여 한쪽의 수지 필름(54)을 시트 가열 가압 장치(6)를 향하여 진행시킨다. 이에 의해, 한쪽의 수지 필름(54)의 골재측 필름 표면(54a)이 노출된다. 마찬가지로, 송출된 다른 쪽의 보호 필름 부착 수지 필름(50)은, 다른 쪽의 보호 필름 박리 기구(4)인 전향 롤러에 걸어져 전향되었을 때, 골재측 필름 표면(54a)이 노출되도록, 다른 쪽의 보호 필름 부착 수지 필름(50)으로부터 다른 쪽의 보호 필름(52)을 박리하여 다른 쪽의 수지 필름(54)을 시트 가열 가압 장치(6)를 향하여 진행시킨다. 이에 의해, 다른 쪽의 수지 필름(54)의 골재측 필름 표면(54a)이 노출된다.
- [0071] 박리된 한 쌍의 보호 필름(52 및 52)은, 각각, 한 쌍의 보호 필름 권취 장치(5 및 5)에서 권취된다.
- [0072] 골재측 필름 표면(54a)이 노출된 한쪽 및 다른 쪽의 수지 필름(54 및 54)이 시트 가열 가압 장치(6)에 도달하기 전에, 한쪽 및 다른 쪽의 수지 필름(54 및 54)을, 각각, 한 쌍의 수지 필름 가열 장치(11a 및 11b)에서, 한쪽 및 다른 쪽의 수지 필름(54 및 54)의 골재측 필름 표면(54a 및 54a)측으로부터 복사에 의해 가열한다(필름 예비 가열 공정). 이에 의해, 한쪽 및 다른 쪽의 수지 필름(54 및 54)의 골재측 필름 표면(54a 및 54a)이 용융된다.
- [0073] 골재 송출 장치(2)로부터 송출되고, 표면(40a) 및 이면(40b)이 가열된 골재(40)에, 각각, 골재측 필름 표면(54a 및 54a)이 용융된 수지 필름(54 및 54)이 적층되도록, 골재 송출 장치(2)로부터 송출된 골재(40)와, 한 쌍의 보호 필름 박리 기구(4 및 4)로부터 각각 송출된 수지 필름(54 및 54)이 한 쌍의 가열 압축 롤러(6)의 사이에 들어간다. 또한, 상압 하에 있어서, 한 쌍의 수지 필름(54 및 54)의 골재측 필름 표면(54a 및 54a)을, 각각, 표면(40a) 및 이면(40b)이 가열된 골재(40)에, 시트 가열 가압 장치(6)로 압접시켜 FRP 전구체(60)를 얻는다(필름 압접 공정). 이때, 한 쌍의 가열 압축 롤러의 내부에 어떠한 가열체의 온도 제어를 행함으로써, 한 쌍의 가열 압축 롤러를 소정의 온도로 유지하고, 필름 압접 공정을 행할 때 가열하면서 가압을 행한다.
- [0074] 골재에 열경화성 수지의 필름을 가열 가압 접착할 때, 가열 압축 롤러의 온도는 사용하는 열경화성 수지 조성물

을 레오미터로 측정된 최저 용융 점도 온도의  $-40^{\circ}\text{C}$ 에서부터  $+20^{\circ}\text{C}$ 의 범위가 바람직하다. 압력은 임의의 선압 이어도 되지만, IPC-TM-650의 No.2.3.17.1의 시험 방법으로 가열 가압을 롤 라미네이트로 실시하고, 1.6mm의 펀치 구멍의 스머나움이  $50\mu\text{m}$  이상이고 6.4mm의 펀치 구멍의 스머나움이  $1200\mu\text{m}$  이하가 바람직하고, 1.6mm의 펀치 구멍의 스머나움이  $100\mu\text{m}$  이상이고 6.4mm의 펀치 구멍의 스머나움이  $500\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하다.

- [0075] 또한, 열경화성 수지 조성물의 최저 용융 점도 온도는, FRP 전구체의 생산성의 관점에서,  $60^{\circ}\text{C}$  내지  $150^{\circ}\text{C}$ 가 바람직하고,  $80^{\circ}\text{C}$  내지  $140^{\circ}\text{C}$ 가 보다 바람직하고,  $100^{\circ}\text{C}$  내지  $130^{\circ}\text{C}$ 가 더욱 바람직하다.
- [0076] 필름 압접 공정에서는, 작업성이 좋은 대기 중에서 골재(40)에 수지 필름(54)을 접착한다. 그 때, 시트 가열 가압 장치(6)의 가열 압축 롤러에 의한 캐리어 필름 너머의 골재측 필름 표면(54a)에 대한 가온에 의해 수지 필름(54)을 용융시켜 유동시키는 것이 아니라, 수지 필름(54)의 골재(40)에 접착하는 측에서 가열, 또는 미리 골재(40)를 가열한다. 이에 의해, 골재(40)의 표면(40a) 및 이면(40b)에서 용융된 수지의 온도가 저하하지 않으므로, 수지를 고온화하여 저점도화에 의한 함침성의 향상이 언어짐과 함께, 시트 가열 가압 장치(6)의 가열 가압 롤로부터의 과잉의 가열에 의한 골재(40)에 대한 충전에 관여하지 않는 부분의 수지 점도의 저하를 억제하고, 골재(40)의 부피 공극에 대한 수지 충전성과 단부로부터의 수지 분출 방지를 양립시켜, FRP 전구체(60)의 생산성을 좋게 할 수 있다.
- [0077] 시트 가열 가압 장치(6)로부터 송출된 FRP 전구체(60)를, 시트 가압 냉각 장치(7)에 의해 더 가압하고, 또한 냉각한다.
- [0078] 시트 가압 냉각 장치(7)로부터 송출된 FRP 전구체(60)를, FRP 전구체 권취 장치(8)에 의해 권취한다.
- [0079] FRP 전구체의 제조 장치(1)에서 제조되는 FRP 전구체에 대하여 설명한다.
- [0080] 제조하는 FRP 전구체의 골재로서는, 유리, 카본 등의 무기 섬유 기재; 아라미드, 셀룰로오스 등의 유기 섬유 기재; 철, 구리, 알루미늄, 이들 금속의 합금 등을 포함하는 금속 섬유 기재 등을, 단체로 또는 혼합하여 사용한다. 직포, 부직포 등을 들 수 있다.
- [0081] 본 발명의 제조 방법에 사용하는 열경화성 수지의 필름은, 열경화성 수지를 포함하는 필름이며, 열경화성 수지를 포함하는 조성물(이하, 「열경화성 수지 조성물」이라고도 함)을 필름상으로 한 것이다.
- [0082] 열경화성 수지로서는, 페놀 수지, 요소 수지, 푸란 수지, 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 특히, 작업성, 취급성, 가격의 점에서 에폭시 수지가 바람직하다.
- [0083] 에폭시 수지로서는, 2관능 이상의 에폭시 수지가 바람직하다. 2관능 이상의 에폭시 수지로서는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지 등의 비스페놀형 에폭시 수지; 지환식 에폭시 수지; 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 아르알킬노볼락형 에폭시 수지 등의 노볼락형 에폭시 수지; 다관능 페놀의 디글리시딜에테르화물; 이들의 수소 첨가물 등을 들 수 있다. 이들 에폭시 수지는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0084] 난연성이 필요한 경우에는, 할로겐화 에폭시 수지를 배합해도 된다. 또한, 할로겐화 에폭시 수지를 첨가하지 않고 난연성을 만족시키기 위해 테트라브로모 비스페놀 A, 데카브로모디페닐에테르, 산화안티몬, 테트라페닐포스핀, 유기 인 화합물, 산화아연 등의 일반적으로 난연제, 난연 보조제라고 칭해지는 화합물을 첨가해도 된다.
- [0085] 열경화성 수지로서 에폭시 수지를 사용하는 경우, 에폭시 수지 경화제를 사용해도 된다.
- [0086] 에폭시 수지 경화제로서는, 페놀 수지, 아민 화합물, 산 무수물, 삼불화붕소모노에틸아민, 이소시아네이트, 디시안디아미드, 우레아 수지 등을 들 수 있다.
- [0087] 페놀 수지로서는, 페놀노볼락 수지, 크레졸노볼락 수지 등의 노볼락형 페놀 수지; 나프탈렌형 페놀 수지, 하이오르토펜형 노볼락페놀 수지, 테르펜 변성 페놀 수지, 테르펜페놀 변성 페놀 수지, 아르알킬형 페놀 수지, 디시클로펜타디엔형 페놀 수지, 살리실알데히드형 페놀 수지, 벤즈알데히드형 페놀 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 페놀노볼락 수지, 크레졸노볼락 수지, 일부 수식된 아미노트리아진노볼락 수지가 바람직하다.
- [0088] 아민 화합물로서는, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 디에틸아미노 프로필아민 등의 지방족 아민; 메타페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄 등의 방향족 아민 등을 들 수 있다.
- [0089] 산 무수물로서는, 무수 프탈산, 메틸테트라히드로 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산 등을 들 수 있다. 이들 에폭시 수지 경화제는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

- [0090] 에폭시 수지 경화제의 배합량은, 에폭시 수지의 에폭시 당량 1에 대하여, 경화제의 반응기 당량비가 0.3 내지 1.5당량이 되는 양이 바람직하다. 에폭시 수지 경화제의 배합량이 상기 범위 내이면, 경화도의 제어가 용이하고, 생산성이 양호해진다.
- [0091] 열경화성 수지 조성물은, 추가로 경화 촉진제를 함유하고 있어도 된다.
- [0092] 경화 촉진제로서는, 이미다졸 화합물, 유기 인 화합물, 제3급 아민, 제4급 암모늄염 등을 들 수 있다. 이미다졸 화합물은, 이미다졸의 2급 아미노기를 아크릴로니트릴, 이소시아네이트, 멜라민, 아크릴레이트 등으로 마스크화하여 잠재성을 갖게 한 이미다졸 화합물이어도 된다. 여기서 사용되는 이미다졸 화합물로서는, 이미다졸, 2-메틸이미다졸, 4-에틸-2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-운데실이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 4,5-디페닐이미다졸, 2-메틸이미다졸린, 2-에틸-4-메틸이미다졸린, 2-운데실이미다졸린, 2-페닐-4-메틸이미다졸린 등을 들 수 있다.
- [0093] 또한, 광분해에 의해 라디칼, 음이온 또는 양이온을 생성하고 경화 개시하는 광개시제를 사용해도 된다.
- [0094] 이들 경화 촉진제는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0095] 경화 촉진제의 배합량은 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 0.01 내지 20질량부가 바람직하다. 0.01질량부 이상이면, 충분한 경화 촉진 효과가 얻어지고, 20질량부 이하이면, 열경화성 수지 조성물의 보존성 및 경화물의 물성이 우수하고, 경제성도 우수하다.
- [0096] 열경화성 수지 조성물은, 추가로 불투과성 및 내마모성의 향상, 그리고 증량을 위해, 충전제를 함유하고 있어도 된다.
- [0097] 충전제로서는, 실리카, 산화알루미늄, 지르코니아, 밀라이트, 마그네시아 등의 산화물; 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 하이드로탈사이트 등의 수산화물; 질화알루미늄, 질화규소, 질화붕소 등의 질화계 세라믹스; 탈크, 몬모릴로나이트, 사포나이트 등의 천연 광물; 금속 입자, 카본 입자 등을 들 수 있다.
- [0098] 충전제는 수지와 비교하여 비중이 작은 것에서부터 큰 것까지 폭넓기 때문에, 충전제의 첨가량은 질량부가 아니라 부피율로 고려하는 것이 바람직하다.
- [0099] 충전제의 배합량은 첨가 목적에 따라 크게 상이하지만, 열경화성 수지 조성물의 고형분 부피 중, 0.1 내지 65부피% 범위가 바람직하다. 0.1부피% 이상이면, 착색 및 불투명화 목적으로 첨가하는 경우에 충분히 효과를 발휘한다. 또한, 65부피% 이하이면, 점도의 증가를 억제하고, 작업성 및 접착성을 악화시키지 않고 증량할 수 있다.
- [0100] 여기서, 본 명세서에 있어서의 고형분이란, 수분, 후술하는 유기 용제 등의 휘발하는 물질 이외의 조성물 중의 성분을 말한다. 즉, 고형분은, 25℃ 부근의 실온에서 액상, 물엿상 및 왁스상인 것도 포함하며, 반드시 고체인 것을 의미하는 것은 아니다.
- [0101] 상기 성분 이외에도 필요에 따라 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 다른 화합물을 혼합하는 것도 가능하다. 예를 들어, 수지 경화물에 수지의 점착성을 부여하고, 접착 시의 밀착성을 좋게 하기 위해, 가요성 재료를 첨가해도 된다.
- [0102] 가요성 재료로서는, 폴리스티렌, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 아크릴 수지, 아크릴니트릴 고무, 폴리비닐알코올, 그것들을 경화계 내에 도입하기 위해 에폭시 또는 카르복시기 등으로 변형시킨 것, 에폭시 수지를 미리 반응시켜 대분자화한 폐녹시 등을 들 수 있다. 이들 가요성 재료는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0103] 가요성 재료의 배합량은, 열경화 수지 조성물의 고형분에 대하여, 3 내지 200질량부가 바람직하다. 3질량부 이상이면, 가요성을 충분히 부여할 수 있고, 200질량부 이하이면, 경화물의 탄성률을 양호하게 유지할 수 있다. 단, 탄성률의 저하가 목적의 사양에 영향을 주지 않는 경우에는, 상기 범위에 한하지 않고, 목적에 따라 적절히 상한값을 결정하면 된다.
- [0104] 열경화성 수지 조성물은, 균일화를 도모하기 위해, 유기 용제에 용해 및/또는 분산시킨 바니시의 형태로 하는 것이 바람직하다.
- [0105] 유기 용제로서는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 톨루엔, 크실렌, 시클로헥사논, 4-메틸-2-펜타논, 아세트산에틸, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 트리프로필렌글리

콜모노메틸에테르, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등을 들 수 있다. 이들 유기 용제는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 또한, 특성상 문제가 없다면, 상기 재료를 분말상으로 하여 혼합하는 분체 혼합을 행해도 되고, 감탁화 등에 의해 수용액화해도 된다. 또한, 열경화성 수지의 경화가 현저하게 진행되지 않는 온도, 또한 열경화성 수지가 액상화하는 온도 하에 있어서 직접 교반하여 혼합하여 균일화를 도모해도 된다.

- [0106] 충전재의 분산성의 향상, 및 골재 또는 대상물에 대한 밀착성 향상을 도모하기 위해 커플링제를 첨가해도 된다. 커플링제로서는, 비닐트리클로로실란, 비닐트리에톡시실란 등의 비닐기를 갖는 실란 커플링제; 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 에폭시기를 갖는 실란 커플링제; 3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란 등의 아미노기를 갖는 실란 커플링제; 티타네이트계 커플링제 등을 들 수 있다. 이들 커플링제는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0107] 커플링제의 첨가량은, 열경화성 수지 조성물의 고형분에 대하여, 0.01 내지 5질량부가 바람직하다. 0.01질량부 이상이면, 골재의 표면 및 충전재의 표면을 충분히 피복할 수 있고, 5질량부 이하이면, 잉여의 커플링제의 발생을 억제할 수 있다.
- [0108] 이어서, 상기 배합으로 얻어진 열경화성 수지 조성물을 캐리어 필름에 도포하고, 불필요한 유기 용제를 제거하고, 열경화시켜, 열경화성 수지의 필름을 얻을 수 있다. 또한, 여기서의 열경화는, 열경화성 수지 조성물을 소위 반경화(B 스테이지화) 상태로 하는 것을 목적으로 하는 것이며, 라미네이트의 작업성이 좋은 점도가 되도록, 열경화성 수지 조성물을 반경화시키는 것이 바람직하다.
- [0109] 캐리어 필름으로서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 2축 연신 폴리프로필렌(OPP), 폴리에틸렌, 폴리비닐플루오라이드, 폴리이미드 등의 유기 필름; 구리, 알루미늄, 이들 금속의 합금의 필름; 이들 유기 필름 또는 금속 필름의 표면에 이형체로 이형 처리를 행한 필름 등을 들 수 있다.
- [0110] 또한, 열경화성 수지 조성물을 도포하고 반경화시킨 면에 캐리어 필름을 적층하여 열경화성 수지 조성물을 사이에 끼워 권취하면 작업성이 좋다.
- [0111] 열경화성 수지의 필름과 골재를 라미네이트할 때, 사용하는 열경화성 수지의 필름의 두께는 임의이며, 골재의 두께보다 얇은 열경화성 수지의 필름을 사용하는 경우에는, 열경화성 수지의 필름을 골재에 라미네이트한 것에 대하여, 다시 열경화성 수지의 필름의 라미네이트를 행해도 된다.
- [0112] 또한, 열경화성 수지의 필름을 복수매 사용하는 경우, 열경화성 수지의 필름의 열경화도, 배합 조성 등이 상이한 것을 조합하여 사용해도 된다.
- [0113] 골재에 열경화성 수지의 필름을 라미네이트한 FRP 전구체를 얻을 때, 이것을 임의의 크기로 절단하여 소정의 것과 접착, 열경화를 행해도 된다. 또한, 롤 투 롤로 사용해도 된다.
- [0114] **실시예**
- [0115] 이어서, 하기의 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 이들 실시예는 본 발명을 제한하는 것은 아니다.
- [0116] [FRP 전구체의 제조]
- [0117] (실시예 1)
- [0118] 페놀노블락형 에폭시 수지(N-660; DIC 가부시키가이샤제) 100질량부, 크레졸노블락 수지(KA-1165; DIC 가부시키가이샤제) 60질량부에, 시클로헥산 15질량부, 메틸에틸케톤 130질량부를 첨가하고, 잘 교반하여 용해시켰다. 여기에, 충전재로서 수산화알루미늄(CL-303; 스미토모 가가쿠 가부시키가이샤제) 180질량부, 커플링제(A-187; 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈사제) 1질량부, 경화 촉진제로서 이소시아네이트마스크이미다졸(G8009L; 다이이치 고교 세야쿠 가부시키가이샤제) 2.5질량부를 첨가하고, 교반하여 용해 및 분산을 행하여, 불휘발분 70질량%의 열경화성 수지 바니시 A를 얻었다.
- [0119] 이 열경화성 수지 바니시 A를, 580mm 폭의 PET 필름(G-2; 데이진 듀폰 필름 가부시키가이샤제)에, 도포 폭 525mm, 건조 후의 두께가 20 $\mu$ m가 되도록 도포하여 열경화성 수지 필름 A를 제작하였다.
- [0120] 제작한 열경화성 수지 필름 A의 최저 용융 점도 온도를, 레오미터(AR-200ex; TA 인스트루먼트 재팬 가부시키가

이샤제,  $\phi 20\text{mm}$  지그)를 사용하여 승온 속도  $3^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 조건에서 측정한다, 최저 용융 점도 온도는  $128^\circ\text{C}$ 였다.

- [0121] 이어서, 미리 따뜻하게 한 열경화성 수지 필름 A를 미리 따뜻하게 한 골재인 유리 직포(평량  $48\text{g}/\text{m}^2$ , IPC#1080, 기재 폭  $530\text{mm}$ : 닛토 보세키 가부시킴이샤제)에 양면에서 대고, 가열 가압 롤 사이에 끼워 넣어 골재에 열경화성 수지를 가압 함침시키고, 그 후, 냉각 롤로 냉각하고, 권취를 행하여 FRP 전구체 A를 제작하였다.
- [0122] 라미네이트의 가압 롤 조건은, 롤 온도  $100^\circ\text{C}$ , 선압  $0.2\text{MPa}$ , 속도  $2.0\text{m}/\text{분}$ 으로 하였다.
- [0123] 열경화성 수지 필름 A의 골재측 필름 표면에 대한 가열(필름 예비 가열 공정)은 할로겐 히터(UH-USF-CL-700; 우시오 텐키 가부시킴이샤제)를 사용하여 행하였다. 가열 위치는 할로겐 히터의 가열면 중심부가 가압 롤로부터  $30\text{mm}$  앞이 되는 위치로 하고, 가열 온도는 가열면 중심에서 표면 온도가  $135^\circ\text{C}$ 가 되도록 조정하였다.
- [0124] 골재의 표면의 가열(골재 표면 가열 공정)도 상기와 마찬가지로 할로겐 히터를 사용하여 행하고, 골재의 표면 온도가  $140^\circ\text{C}$ 가 되도록 조정하였다.
- [0125] (실시에 2)
- [0126] 실시예 1의 열경화성 수지 바니시 A를,  $580\text{mm}$  폭의 PET 필름에, 도포 폭  $525\text{mm}$ , 건조 후의 두께가  $50\mu\text{m}$ 가 되도록 도포하여 열경화성 수지 필름 B를 제작하였다. 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 측정된 열경화성 수지 필름 B의 최저 용융 점도 온도는  $122^\circ\text{C}$ 였다.
- [0127] 이어서, 실시예 1에 있어서, 열경화성 수지 필름 A 대신에, 열경화성 수지 필름 B를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해, FRP 전구체 B를 제작하였다.
- [0128] (실시에 3)
- [0129] 실시예 1의 열경화성 수지 바니시 A를,  $580\text{mm}$  폭의 PET 필름에, 도포 폭  $525\text{mm}$ , 건조 후의 두께가  $80\mu\text{m}$ 가 되도록 도포하여 열경화성 수지 필름 C를 제작하였다. 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 측정된 열경화성 수지 필름 C의 최저 용융 점도 온도는  $117^\circ\text{C}$ 였다.
- [0130] 이어서, 골재로서 유리 직포(평량  $209\text{g}/\text{m}^2$ , IPC#7628, 기재 폭  $530\text{mm}$ : 닛토 보세키 가부시킴이샤제)를 사용하고, 열경화성 수지 필름 A 대신에, 열경화성 수지 필름 C를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해, FRP 전구체 C를 제작하였다.
- [0131] (실시에 4)
- [0132] 실시예 1의 열경화성 수지 바니시 A를,  $580\text{mm}$  폭의 PET 필름에, 도포 폭  $525\text{mm}$ , 건조 후의 두께가  $40\mu\text{m}$ 가 되도록 도포하여 열경화성 수지 필름 D를 제작하였다. 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 측정된 열경화성 수지 필름 D의 최저 용융 점도 온도는  $108^\circ\text{C}$ 였다.
- [0133] 이어서, 미리 따뜻하게 한 열경화성 수지 필름 D를, 미리 따뜻하게 한 골재인 아라미드 페이퍼(노벡스 411, 공칭 두께  $0.18\text{mm}$ , 평량  $175\text{g}/\text{m}^2$ , 듀폰 데이진 어드밴스드 페이퍼 가부시킴이샤제)에 양면에서 대고, 가열 가압 롤 사이에 끼워 넣어 골재에 열경화성 수지를 가압 함침시키고, 그 후, 냉각 롤로 냉각하고 권취를 행하여, FRP 전구체 D를 제작하였다.
- [0134] 라미네이트의 가압 롤 조건은, 롤 온도  $80^\circ\text{C}$ , 선압  $0.2\text{MPa}$ , 속도  $2.0\text{m}/\text{분}$ 으로 하였다.
- [0135] 열경화성 수지 필름 D의 골재측 필름 표면에 대한 가열(필름 예비 가열 공정)은 실시예 1과 마찬가지로의 할로겐 히터로 행하고, 가열 위치는 히터의 가열면 중심부가 가압 롤로부터  $50\text{mm}$  앞이 되는 위치로 하고, 가열 온도는 가열면 중심에서 표면 온도가  $120^\circ\text{C}$ 가 되도록 조정하였다.
- [0136] 골재의 표면의 가열(골재 표면 가열 공정)도 상기와 마찬가지로의 할로겐 히터를 사용하여 행하고, 골재의 표면 온도가  $140^\circ\text{C}$ 가 되도록 조정하였다.
- [0137] (비교예 1)
- [0138] 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 열경화성 수지 필름 A를 제작하고, 골재인 유리 직포(평량  $48\text{g}/\text{m}^2$ , IPC#1080, 기재 폭  $530\text{mm}$ : 닛토 보세키 가부시킴이샤제)의 양면에 라미네이트하였다. 라미네이트 전에 있어서의 열경화성 수지 필름 A 및 골재의 가열은 행하지 않았다. 라미네이트의 가압 롤 조건은, 롤 온도  $100^\circ\text{C}$ , 선압  $0.2\text{MPa}$ , 속도  $2.0\text{m}/\text{분}$ 으로 하였다.
- [0139] (비교예 2)

- [0140] 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 열경화성 수지 필름 A를 제작하고, 골재인 유리 직포(평균 48g/m<sup>2</sup>, IPC#1080, 기재 폭 530mm: 닛토 보세키 가부시키가이샤제)의 양면에 라미네이트하였다. 라미네이트 전에 있어서의 열경화성 수지 필름 A 및 골재의 가열은 행하지 않았다. 라미네이트의 가압 롤 조건은, 롤 온도 150℃, 선압 0.3MPa, 속도 1.5m/분으로 하였다.
- [0141] (비교예 3)
- [0142] 실시예 1의 열경화성 수지 바니시 A를 제작하고, 해당 열경화성 수지 바니시 A를, 골재인 유리 직포(평균 48g/m<sup>2</sup>, IPC#1080: 닛토 보세키 가부시키가이샤제)에 도공기를 사용하여 도포한 후, 건조시켜 용제 제거 및 열경화시켰다. 도포 중량의 조정은 스퀴즈 롤법으로 행하고, 부착 수지량은 실시예 2 상당량을 목표로 도공하였다.
- [0143] (비교예 4)
- [0144] 실시예 3과 마찬가지로 방법으로 열경화성 수지 필름 C를 제작하고, 골재인 유리 직포(평균 209g/m<sup>2</sup>, IPC#7628: 닛토 보세키 가부시키가이샤제)의 양면에 라미네이트하였다. 라미네이트 전에 있어서의 열경화성 수지 필름 C 및 골재의 가열은 행하지 않았다. 라미네이트의 가압 롤 조건은, 롤 온도 150℃, 선압 0.3MPa, 속도 1.2m/분으로 하였다.
- [0145] [평가 방법]
- [0146] 실시예 및 비교예에서 얻어진 FRP 전구체에 대하여, 이하의 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0147] (1) 두께의 변동
- [0148] 각 예에서 얻어진 FRP 전구체의 폭 방향의 중심으로부터 50mm 단위로 폭 방향으로 총 11점, 상기 11점을 각각 기점으로 하여 길이 방향으로 50mm 단위로 10점(즉, 11점×10점=110점)의 두께를, 업라이트 게이지를 사용하여 0.001mm 단위로 측정하고, 그의 최댓값과 최솟값의 사이의 차를 구하여, 두께의 변동으로 하였다.
- [0149] (2) 단부로부터의 수지의 스며나옴
- [0150] 단부로부터의 수지의 스며나옴은, IPC-TM-650 No.2.3.17.1의 시험 방법에 의해 측정하였다.
- [0151] (3) 골재에 대한 함침성
- [0152] FRP 전구체를 액체 질소로 냉각한 후, 절단하고, 실온(25℃)으로 되돌린 후, 광학 현미경에 의해 파단면을 관찰하고, 하기 기준에 따라 평가하였다.
- [0153] A: 미충전 부분의 존재가 확인되지 않았다.
- [0154] B: 미충전 부분의 존재가 확인되었다.

표 1

		실시예				비교예			
		1	2	3	4	1	2	3	4
FRP 전구체 중의 수지 조성물의 함유량*	질량%	59	78	56	52	59	59	74	56
(1)두께의 변동	μm	±2	±3.6	±0.21	±3.3	±1.6	±5.8	도포의 상한, 수지가 표면을 늘이지게 하는 것같이 됨	±5.6
(2)단부로부터의 수지의 스며나옴	mm	0.4	1.2	1.1	0.8	0.6	3.5		4.3
(3)골재에 대한 함침성	-	A	A	A	A	B	A		B

\*:수지 조성물의 함유량은 충전제의 함유량도 포함함.

- [0155]
- [0156] 표 1로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 FRP 전구체는, 골재의 부피 공극에 대한 수지 충전성이 우수하고, 단부로부터의 수지 분출 방지가 달성되고 있음을 알 수 있다.

부호의 설명

[0157]

- 1: FRP 전구체의 제조 장치
- 2: 골재 송출 장치
- 3: 수지 필름 송출 장치
- 4: 보호 필름 박리 기구
- 5: 보호 필름 권취 장치
- 6: 시트 가열 가압 장치(필름 압접 수단)
- 7: 시트 가압 냉각 장치
- 8: FRP 전구체 권취 장치
- 10: 골재 가열 장치(골재 표면 가열 수단)
- 11a, 11b: 수지 필름 가열 장치
- 40: 골재
- 40a: 골재의 표면(골재의 한쪽 표면, 골재 양표면의 한쪽)
- 40b: 골재의 이면(골재의 다른 쪽 표면, 골재 양표면의 다른 쪽)
- 50: 보호 필름 부착 수지 필름
- 52: 보호 필름
- 54: 수지 필름(필름)
- 54a: 수지 필름의 골재측의 표면(골재측 필름 표면)
- 60: FRP 전구체

도면  
도면1

