



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0069921
(43) 공개일자 2023년05월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 - B29B 15/10 (2006.01) B29C 63/02 (2006.01)
 - B29C 70/06 (2006.01) B29C 70/30 (2006.01)
 - B29C 70/50 (2018.01) B29C 70/54 (2006.01)
 - C08K 3/013 (2018.01) C08L 101/00 (2006.01)
 - B29K 101/10 (2006.01) B29K 105/08 (2014.01)
- (52) CPC특허분류
 - B29B 15/10 (2013.01)
 - B29B 15/105 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7008337
- (22) 출원일자(국제) 2021년09월10일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년03월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/033402
- (87) 국제공개번호 WO 2022/054928
 국제공개일자 2022년03월17일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2020-153144 2020년09월11일 일본(JP)
- (71) 출원인
 가부시끼가이샤 레조낙
 일본국 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메 13반 9고
- (72) 발명자
 토사카, 유지
 일본 1058518 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메 13반 9고 가부시끼가이샤 레조낙 내
- (74) 대리인
 장수길, 오현식
 (뒷면에 계속)

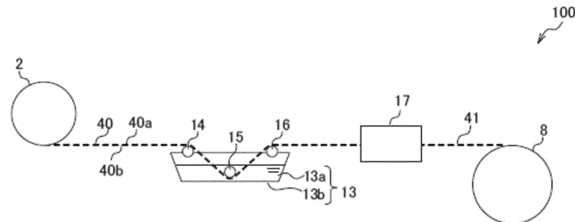
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 FRP 전구체의 제조 방법

(57) 요약

시트상의 골재에, 충전재의 함유량이 고형분 중 5부피% 이하인 수지 바니시를 도포하는 프리 도포 공정, 및 상기 프리 도포 공정 후에, 상기 골재의 양쪽 표면에 각각 충전재의 함유량이 30부피% 이상인 수지 필름 한 쌍을 용융 첩부하는 용융 첩부 공정을 갖는 FRP 전구체의 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B29C 63/02 (2013.01)
B29C 70/06 (2013.01)
B29C 70/30 (2023.05)
B29C 70/506 (2013.01)
B29C 70/54 (2023.05)
C08K 3/013 (2018.01)
C08L 101/00 (2013.01)
B29K 2101/10 (2013.01)
B29K 2105/0872 (2013.01)

(72) 발명자

야마구치, 마사키

일본 1058518 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메
13반 9고 가부시끼가이샤 레조낙 내

이와쿠라, 테츠로

일본 1058518 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메
13반 9고 가부시끼가이샤 레조낙 내

시마야마, 유키치

일본 1058518 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메
13반 9고 가부시끼가이샤 레조낙 내

무라이, 고스케

일본 1058518 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메
13반 9고 가부시끼가이샤 레조낙 내

오지, 마사시

일본 1058518 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메
13반 9고 가부시끼가이샤 레조낙 내

명세서

청구범위

청구항 1

시트상의 골재에, 충전재의 함유량이 고형분 중 5부피% 이하인 수지 바니시를 프리 도포하는 것, 및 상기 프리 도포한 후에, 상기 골재의 양쪽 표면에 각각 충전재의 함유량이 30부피% 이상인 수지 필름 한 쌍을 용융 접부하는 것을 포함하는, FRP 전구체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 프리 도포하는 것에 있어서, 수지 바니시의 사용량이 하기 식 (1)을 충족하는, FRP 전구체의 제조 방법.

$$0.05 \leq \frac{\text{도포한 수지 바니시의 고형분의 부피 (cm}^3\text{)}}{\text{골재의 벌크 부피(cm}^3\text{)} - \text{골재의 진 부피(cm}^3\text{)}} \leq 0.6 \quad (1)$$

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 용융 접부하는 것이, 하기의 필름 압접하는 것을 포함하는, FRP 전구체의 제조 방법.

필름 압접하는 것; 상압 하에서, 상기 한 쌍의 수지 필름 중 한쪽의 수지 필름의 양쪽 표면 중, 상기 골재측의 표면인 한쪽의 골재측 필름 표면을, 상기 골재 양쪽 표면의 한쪽으로 압접시키고, 상기 한 쌍의 수지 필름 중 다른 쪽의 수지 필름의 양쪽 표면 중, 상기 골재측의 표면인 다른 쪽의 골재측 필름 표면을, 상기 골재 양쪽 표면의 다른 쪽으로 압접시켜 FRP 전구체를 얻는 것.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 필름 압접하기 전에, 추가로 상기 수지 필름의 양쪽 표면 중, 상기 골재측 필름 표면을 예비 가열하는 것을 포함하는, FRP 전구체의 제조 방법.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 필름 압접하기 전에, 추가로 상기 골재의 양쪽 표면을 예비 가열하는 것을 포함하는, FRP 전구체의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 골재의 벌크 두께가 30 μ m 이상인, FRP 전구체의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지 바니시가 함유하는 충전재의 평균 입자경이 0.1 내지 10 μ m인, FRP 전구체의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지 필름이 열경화성 수지 필름인, FRP 전구체의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 개시는 FRP 전구체의 제조 방법에 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) 안에 넣어 강도를 향상시킨 복합 재료이다. 당해 FRP는, 내후성, 내열성, 내약품성을 활용한, 저렴하면서 경량이며, 또한 내구성이 우수한 복합 재료이다.

[0003] 이러한 성능을 활용하여 FRP는 폭넓은 분야에서 사용되고 있다. 예를 들어 FRP는, 조형성 및 높은 강도를 갖기 때문에 주택 기기, 선박, 차량 및 항공기 등의 구조재로서 사용되고 있다. 또한, 절연성을 살려 FRP는, 전기 장치 및 반도체 칩 등의 전자 부품 분야에서도 사용되고 있다.

[0004] 반도체 칩 등의 전자 부품에서는 집적 밀도가 매우 높아지고 있어, 실장하는 프린트 배선판에 대해서도 협소화가 진행되고 있다. 반도체 칩은 그 발열량 자체는 작지만, 밀집한 상태에서 실장되기 때문에, 단위 면적당의 열 밀도는 매우 높아지고 있다(예를 들어 비특허문헌 1 참조). 발생한 열을 확산시키기 위하여 냉각 팬 또는 방열 핀에 의해 냉각하는 방법이 채용되지만, 그러한 부품을 설치함으로써, 장치가 대형화되어 버린다고 하는 문제가 있다. 특히 웨어러블 전자 기기에서는 단소경박이 요구되기 때문에, 냉각 팬 또는 방열 핀에 의해 냉각하는 방법을 채용하기가 어렵다. 그래서 본 출원인은, 이전에, 프린트 배선판의 열전도율을 높임으로써, 그 발생한 열을, 프린트 배선판을 통해 기기 전체로 확산시키는 방법을 제안하였다(특허문헌 1 참조).

[0005] 프린트 배선판의 열전도율을 높이기 위해서는, 프리프레그 등의 FRP 전구체에, 수지보다 열전도율이 높은 충전재 등을 고충전하는 방법이 종종 채용된다. 그러나, 충전재 등이 고충전되면, 유리 직포 등의 골재로의 수지 조성물의 함침성이 나빠지기 때문에, 절연 특성 및 내열성이 악화될 우려가 있다. 또한, 수지 조성물의 골재에 대한 도공 시에 충전재가 함침용 용기 내에서 침강되어 버려, 소망량의 충전재를 함유하는 수지 조성물을 골재에 도포할 수 없게 되는 경우도 있다.

[0006] 그 때문에, 사용하는 수지 바니시를 캐리어 필름 상에 도포한 후에 건조시킴으로써 수지 필름을 형성하고, 당해 수지 필름을 골재에 가열 및 가압 조건 하에서 라미네이트하는 방법이 채용되는 경우가 있다(예를 들어 특허문헌 2 참조). 이 방법이면, 라미네이트할 때에 충전재의 침강 등이 발생하기 어려워, 소망량의 충전재를 함유하는 수지 필름을 골재에 라미네이트하는 것이 가능해진다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2008-031405호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2007-176169호 공보

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) 사이언티픽·시스템 연구회, 2006년도 과학 기술 계산 분과회 자료(2006년 10월 5일), 안도 히사시게, 반도체 기술과 컴퓨터 기술의 동향

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 특허문헌 2 등에 기재된 수지 필름을 이용하는 방법에서는, 수지 바니시를 도포하는 방법보다도 유동성이 낮은 것을 다루기 때문에, 수지 필름을 예를 들어 유리 클로스에 라미네이트할 때에 유리 클로스를 구성하고 있는 안의 필라멘트 사이에 수지를 충분히 함침시키도록 주의할 필요가 있다. 그러나, 라미네이트 시에 안이 여과포의 작용 효과를 발현해 버려, 안의 필라멘트 사이에 수지만이 함침되고, 안 표면부에 여과 잔사와 같이 충전재가 응집되어 버리는 경우가 있었다. 그렇게 되었을 경우, 유리 클로스 표면 부근의 수지층의 충전재 비율이 국소

적으로 높아지고 고점도화 및 난유동화되어 적층 시의 성형성이 악화된다는 것이 판명되었다.

[0010] 그래서, 본 개시의 목적은, 수지 필름을 이용하는 방법에 있어서, 골재의 공극부로부터 수지를 함침시키면서도, 국소적으로 충전재 비율이 높아지는 것을 억제하는 FRP 전구체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은, 예의 연구한 결과, 본 개시의 FRP 전구체의 제조 방법에 의해 상기 목적을 달성할 수 있다는 것을 알아내었다.

[0012] 본 개시는, 하기 [1] 내지 [8]의 실시 형태를 포함한다.

[0013] [1] 시트상의 골재에, 충전재의 함유량이 고형분 중 5부피% 이하인 수지 바니시를 프리 도포하는 것, 및

[0014] 상기 프리 도포한 후에, 상기 골재의 양쪽 표면에 각각 충전재의 함유량이 30부피% 이상인 수지 필름 한 쌍을 용융 접부하는 것

[0015] 을 포함하는, FRP 전구체의 제조 방법.

[0016] [2] 상기 프리 도포하는 것에 있어서, 수지 바니시의 사용량이 하기 식 (1)을 충족하는, 상기 [1]에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법.

$$0.05 \leq \frac{\text{도포한 수지 바니시의 고형분의 부피 (cm}^3\text{)}}{\text{골재의 벌크 부피 (cm}^3\text{)} - \text{골재의 진 부피 (cm}^3\text{)}} \leq 0.6 \quad (1)$$

[0017]

[0018] [3] 상기 용융 접부하는 것이, 하기의 필름 압접하는 것을 포함하는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법.

[0019] 필름 압접하는 것; 상압 하에서, 상기 한 쌍의 수지 필름 중 한쪽의 수지 필름의 양쪽 표면 중, 상기 골재측의 표면인 한쪽의 골재측 필름 표면을, 상기 골재 양쪽 표면의 한쪽으로 압접시키고, 상기 한 쌍의 수지 필름 중 다른 쪽의 수지 필름의 양쪽 표면 중, 상기 골재측의 표면인 다른 쪽의 골재측 필름 표면을, 상기 골재 양쪽 표면의 다른 쪽으로 압접시켜 FRP 전구체를 얻는 것.

[0020] [4] 상기 필름을 압접하기 전에, 추가로 상기 수지 필름의 양쪽 표면 중, 상기 골재측 필름 표면을 예비 가열하는 것을 포함하는, 상기 [3]에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법.

[0021] [5] 상기 필름을 압접하기 전에, 추가로 상기 골재의 양쪽 표면을 예비 가열하는 것을 포함하는, 상기 [3] 또는 [4]에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법.

[0022] [6] 상기 골재의 벌크 두께가 30 μ m 이상인, 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 것에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법.

[0023] [7] 상기 수지 바니시가 함유하는 충전재의 평균 입자경이 0.1 내지 10 μ m인, 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 것에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법.

[0024] [8] 상기 수지 필름이 열경화성 수지 필름인, 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 것에 기재된 FRP 전구체의 제조 방법.

발명의 효과

[0025] 본 실시 형태의 FRP 전구체의 제조 방법에 의하면, 수지 필름을 이용하면서도, 국소적으로 충전재 비율이 높아지는 것을 억제하면서, 골재의 세부로부터 수지를 함침시킬 수 있다. 그 때문에, 유리 클로스 표면 부근의 수지층 충전재 비율의 국소적인 고조가 없고, 고점도화 및 난유동화되지 않기 때문에, 적층 시의 성형성이 악화되는 것을 억제할 수 있다. 따라서, 충전재에 의한 열전도율의 향상을 도모하면서 성형성도 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 실시 형태에 따른 FRP 전구체의 제조 방법에 있어서의 프리 도포하는 조작에 있어서 사용할 수 있는 장치의 개념도이다.

도 2는 본 실시 형태에 따른 FRP 전구체의 제조 방법에 있어서, 프리 도포하는 것 이후에 사용할 수 있는 장치의 개념도이다.

도 3은 벌크 두께를 설명하기 위한 유리 클로스 단면의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 본 실시 형태는, 시트상의 골재에, 충전재의 함유량이 고형분 중 5부피% 이하인 수지 바니시를 도포하는 프리 도포하는 것(이하, 편의상, 「프리 도포 공정」이라고 하는 경우가 있음) 및
- [0028] 상기 프리 도포한 후에, 상기 골재의 양쪽 표면에 각각 충전재의 함유량이 30부피% 이상인 수지 필름 한 쌍을 용융 첩부하는 용융 첩부하는 것(이하, 편의상, 「용융 첩부 공정」이라고 함)
- [0029] 을 포함하는, FRP 전구체의 제조 방법이다.
- [0030] 여기서, 본 명세서에 있어서, 상기 프리 도포 공정 및 용융 첩부 공정과 같이, 편의상, 소정의 조작에 대하여 「XX 공정」이라고 하는 경우가 있지만, XX 공정은, 본 명세서에 구체적으로 기재된 양태만에 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 이하, 도 1 및 도 2를 참조하면서, 본 실시 형태에 따른 FRP 전구체의 제조 방법의 일 실시 형태에 대하여 설명하지만, 본 실시 형태는 이 실시 형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 구체적으로는, 프리 도포 장치(100)와, 프리 도포 공정 후에 사용하는 FRP 전구체의 제조 장치(200)(이하, 단순히, FRP 전구체의 제조 장치(200)라고 하기도 함)를 사용하여 설명한다. 또한, FRP 전구체의 제조 장치(200)는 한 쌍의 수지 필름(54)을 사용하여, 시트상의 프리 도포 완료 골재(41)의 양면에 첩부하는 장치로서 설명한다.
- [0033] 프리 도포 장치(100) 및 FRP 전구체의 제조 장치(200)는 상압 하에 들어진다. 본 실시 형태는 상압 하에서 실시하기 때문에, 진공 라미네이트를 채용하는 경우와는 달리 제조 트러블이 발생한 경우에도 대응이 용이하다. 본 실시 형태에 따른 FRP 전구체의 제조 방법은, 프리 도포 장치(100)와 FRP 전구체의 제조 장치(200)를 사용하여 실시할 수 있다.
- [0034] 도 1 및 도 2에서는, 프리 도포 장치(100)에 있어서, 프리 도포 완료된 골재(41)를 프리 도포 완료 골재의 권취 장치(8)로 일단 권취하고, 권취한 골재(41)를 프리 도포 공정 후에 사용하는 FRP 전구체의 제조 장치(200)에서 이용하는 「2 단계법」으로 되어 있다. 그러나, 도 1에 나타내는 프리 도포 장치(100)에 있어서 프리 도포 완료된 골재(41)를 프리 도포 완료 골재의 권취 장치(8)로 권취하지 않고, 그대로 도 2에 나타내는 프리 도포 공정 후에 사용하는 FRP 전구체의 제조 장치(200)에서 이용하는 「1 단계법」을 채용해도 된다. 단, 도 1에 나타내는 프리 도포 장치(100)에서는 도포 속도를 높이는 것이 가능하여 골재의 송출 속도를 도 2에 나타내는 FRP 전구체의 제조 장치(200)보다도 높일 수 있다. 그 때문에, 프리 도포 장치(100)와 FRP 전구체의 제조 장치(200)는 독립되어 있는 것이 바람직하고, 즉 상기 2 단계법이 바람직하다. 상기 2 단계법에 있어서는, FRP 전구체의 제조 장치(200)를 복수대 사용함으로써 생산성이 대폭 높아진다.
- [0035] (프리 도포 공정, 프리 도포 장치(100); 도 1)
- [0036] 프리 도포 공정은, 전술한 바와 같이, 시트상의 골재(40)에 충전재의 함유량이 고형분 중 5부피% 이하인 수지 바니시를 도포하는 공정이다. 여기서, 본 명세서에 있어서의 고형분이란, 수분, 후술하는 유기 용매 등의 휘발하는 물질 이외의 조성물 중의 성분임을 의미한다. 즉, 고형분은, 25℃ 부근의 실온에서 액상, 물엿상 및 왁스상의 것도 포함하고, 반드시 고체인 것만을 의미하는 것은 아니다.
- [0037] 당해 프리 도포 공정은, 프리 도포 장치(100)를 사용하여 실시할 수 있다. 프리 도포 장치(100)는 수지 바니시(13a)와, 용기(13b)와, 전향 롤러(14, 15, 16)를 구비한다. 프리 도포 장치(100)는 골재 송출 장치(2)로부터 송출된 골재(40)를 수지 바니시(13a) 내에 가라앉힘으로써 골재(40)에 수지 바니시(13a)를 도포한다. 프리 도포 장치(100)는 수지 바니시(13a)를 도포한 후의 골재(즉, 프리 도포 완료된 골재)(41)를 건조기(17)을 향하여 송출한다.
- [0038] 수지 바니시(13a)는 충전재의 함유량이 고형분 중 5부피% 이하인 수지 바니시이며, 상세에 대해서는 후술한다.
- [0039] 용기(13b)는 수지 바니시(13a)를 저류할 수 있고, 또한 골재(40)의 폭보다 넓은 폭을 갖고 있으면 특별히 한정되지 않는다. 수지 바니시(13a)가 소정량, 용기(13b) 내에 넣어져 있다.
- [0040] 전향 롤러(14, 15, 16)는, 모두, 골재(40)가 진행되는 방향을 전향시키는 롤러이다. 전향 롤러(14 및 16)는 골재(40)가 이들의 상측에서 전향하도록 각각 용기(13b)의 상측에 있어서의, 골재(40)의 송출되는 방향에 있어서, 전방측 및 안측에 위치한다. 전향 롤러(15)는 골재(40)가 이 하측에서 전향하도록, 전향 롤러(15)의 하측이 용

기(13b) 내의 수지 바니시(13a)의 표면보다 하측에 위치하고 있다. 도 1에 있어서, 전향 롤러(15)는 수지 바니시(13a) 내에 가라앉아 있다.

[0041] 본 실시 형태의 FRP 전구체의 제조 방법에서는, 미리 골재(40)에 수지 바니시(13a)를 도포함으로써, 골재의 공극부에 미리 수지를 도입하게 된다. 여기서, 골재의 공극부란, 예를 들어 골재가 유리 클로스이면, 유리 클로스를 구성하는 안의 필라멘트 사이를 말한다. 그 때문에, 후술하는 용융 첩부 공정에 있어서 골재에 열경화성 수지 시트를 라미네이트할 때에, 안의 필라멘트 사이에 열경화성 수지 시트 중의 수지만이 함침되어 가는 것이 억제되어, 안 표면부에 여과 잔사와 같이 충전재가 응집하는 것을 피할 수 있다. 그 결과, 유리 클로스 표면 부근의 수지층에 있어서의 충전재 비율의 국소적인 고조가 없고, 고점도화 및 난유동화되지 않기 때문에, 적층 시의 성형성이 악화되는 것을 억제할 수 있다. 따라서, 충전재에 의한 열전도율의 향상을 도모하면서, 성형성도 확보할 수 있다. 나아가, 프리 도포 장치(100)에 의해, 수지 필름과 골재의 밀착성이 향상되는 경향이 있다. 이하, 이들 효과를 「효과 A」라고 하는 경우가 있다.

[0042] 또한, 당해 효과 A는, 특히 골재의 벌크 두께가 30 μ m 이상일 때에 현저해지는 경향이 있다. 골재의 벌크 두께가 클수록, 열경화성 수지 시트의 수지가 골재의 내부로 함침하는 양이 증가하게 되어 열경화성 수지 시트 중의 충전재가 안 표면부에 응집되기 쉬워진다. 그 때문에, 골재의 벌크 두께가 30 μ m 이상일 때, 미리 수지 바니시를 골재에 함침시켜 두는 것에 의한 상기 효과 A가 현저한 것이 된다. 이 관점에서, 골재의 벌크 두께는, 바람직하게는 30 μ m 이상, 보다 바람직하게는 30 내지 250 μ m, 더욱 바람직하게는 35 내지 200 μ m, 특히 바람직하게는 40 내지 180 μ m이다. 또한, 골재의 벌크 두께는, 30 내지 70 μ m이어도 되고 또는 100 내지 250 μ m이어도 되고, 140 내지 250 μ m이어도 된다.

[0043] 또한, 「벌크 두께」란, 도 3에 나타내는 부위의 두께를 나타내지만, 상세하게는, JIS R3420(2013년) 7.10.1(단, 「7.10.1.4 조작」에 있어서 B법을 채용함)에 따라 측정된 두께를 말한다.

[0044] 여기서, 프리 도포 공정에 있어서, 수지 바니시의 사용량은, 하기 식 (1)을 충족하는 것이 바람직하다.

$$0.05 \leq \frac{\text{도포한 수지 바니시의 고형분의 부피}(\text{cm}^3)}{\text{골재의 벌크 부피}(\text{cm}^3) - \text{골재의 진 부피}(\text{cm}^3)} \leq 0.6 \quad (1)$$

[0045]

[0046] 이하, 식 (1) 중의 「도포한 수지 바니시의 고형분의 부피/(골재의 벌크 부피-골재의 진 부피)」를 「고형분 함침률」이라고 하는 경우가 있다. 고형분 함침률의 하한값은, 바람직하게는 0.10, 보다 바람직하게는 0.15이며, 상한값은, 바람직하게는 0.5, 보다 바람직하게는 0.45이다. 이러한 수치는, 상기 식 (1) 중의 하한값 또는 상한값으로서 각각 독립적으로 재기입할 수 있다.

[0047] 수지 바니시의 사용량에 대해서, 고형분 함침률이 0.05 이상이 됨으로써 미리 골재(40)에 수지 바니시(13a)를 도포하는 것에 의한 상기 효과가 충분히 발현하는 경향이 있다. 또한, 고형분 함침률이 0.6 이하가 됨으로써 수지 필름 중의 충전재를 유리 클로스의 안 사이의 간극으로까지 충분히 함침시킬 수 있기 때문에 충전재를 고충전한 FRP 전구체를 제조하기 쉬워짐과 함께, 수지 바니시 중의 수지를 과잉으로 함침시키는 것을 피할 수 있고, 그 결과, 수지 필름의 특성을 유지하기 쉬워지는 경향이 있다.

[0048] 미리 골재(40)에 수지 바니시(13a)를 도포한 후, 건조기(17)로 가열 건조함으로써, 수지 바니시 중의 유기 용매를 제거하고, 골재에 도포된 수지의 경도를 조정한다. 건조기로서는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 열풍식 건조기가 바람직하다. 건조 온도는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 120 내지 200 $^{\circ}$ C의 범위로 조정되는 것이 바람직하고, 150 내지 190 $^{\circ}$ C이어도 되며, 160 내지 185 $^{\circ}$ C이어도 된다.

[0049] 건조기(17)에 의해 수지의 경도가 조정된 프리 도포 완료된 골재(41)는 프리 도포 완료 골재의 권취 장치(8)를 향하여 진행한다.

[0050] (프리 도포 공정 후에 사용할 수 있는 FRP 전구체의 제조 장치(200); 도 2)

[0051] FRP 전구체의 제조 장치(200)는 프리 도포 완료 골재의 송출 장치(2')와, 한 쌍의 수지 필름 송출 장치(3, 3)와, 시트 가열 가압 장치(6)와, FRP 전구체 권취 장치(9)를 구비한다. FRP 전구체의 제조 장치(200)는 추가로 시트 가압 냉각 장치(7)와, 한 쌍의 보호 필름 박리 기구(4, 4)와, 한 쌍의 보호 필름 권취 장치(5, 5)를 구비하는 것이 바람직하다.

[0052] 프리 도포 완료 골재의 송출 장치(2')는, 상기 프리 도포 공정에서 얻은 프리 도포 완료된 골재(41)를 송출하는

장치이며, 프리 도포 완료된 골재(41)가 감긴 물을 감기 방향과는 반대 방향으로 회전시켜 물에 감긴 프리 도포 완료 골재(41)를 송출하는 장치이다. 도 2에 있어서, 프리 도포 완료 골재의 송출 장치(2')는, 프리 도포 완료된 골재(41)를 롤러의 하측으로부터 FRP 전구체 권취 장치(9)를 향하여 송출하고 있다.

- [0053] 각 수지 필름 송출 장치(3)는 보호 필름 구비 수지 필름(50)이 감긴 물과, 송출되는 보호 필름 구비 수지 필름(50)에 소정의 장력을 부여시키면서 물을 회전 가능하게 지지하는 지지 기구를 갖는다.
- [0054] 각 수지 필름 송출 장치(3)는 보호 필름 구비 수지 필름(50)이 감긴 물을 감기 방향과는 반대 방향으로 회전시켜 물에 감긴 보호 필름 구비 수지 필름(50)을 송출하는 장치이다. 후술하는 바와 같이, 보호 필름 구비 수지 필름(50)은 수지 필름(54)과, 수지 필름(54)의 한쪽의 골재측 필름 표면(수지 필름(54)의 양쪽 표면 중, 골재(40) 측의 표면)(54a)에 적층된 보호 필름(52)과, 수지 필름(54)의 보호 필름(52)과는 반대측에 적층된 캐리어 필름(도시하지 않음)을 포함하는 시트상의 필름이다.
- [0055] 한 쌍의 수지 필름 송출 장치(3 및 3)는 각각 송출된 프리 도포 완료 골재(41)의 표면(41a) 측 및 이면(41b) 측에 위치한다.
- [0056] 한쪽의 수지 필름 송출 장치(3)는 송출된 프리 도포 완료 골재(41)의 표면(41a) 측에 위치하고, 보호 필름(52)이 송출된 프리 도포 완료된 골재(41) 측에 위치하도록, 한쪽의 보호 필름 구비 수지 필름(50)을 롤러의 하측으로부터 한쪽의 보호 필름 박리 기구(4)를 향하여 송출하는 장치이다.
- [0057] 마찬가지로, 다른 쪽의 수지 필름 송출 장치(3)는 송출된 프리 도포 완료 골재(41)의 이면(41b) 측에 위치하고, 보호 필름(52)이 송출된 골재(41) 측에 위치하도록, 다른 쪽의 보호 필름 구비 수지 필름(50)을 롤러의 상측으로부터 다른 쪽의 보호 필름 박리 기구(4)를 향하여 송출하는 장치이다.
- [0058] 한 쌍의 보호 필름 박리 기구(4 및 4)는 각각 송출된 프리 도포 완료 골재(41)의 표면(41a) 측 및 이면(41b) 측에 위치하는 전향 롤러이다.
- [0059] 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 구비 수지 필름(50)을 회전하는 전향 롤러의 표면에서 받고, 한쪽의 보호 필름 구비 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 구비 수지 필름(50)으로부터 한쪽의 보호 필름(52)을 박리하는 기구이다. 이에 따라, 한쪽의 수지 필름(54)의 골재측 필름 표면(54a)이 노출된다.
- [0060] 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 구비 수지 필름(50)을 회전하는 전향 롤러의 표면에서 받고, 다른 쪽의 보호 필름 구비 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 구비 수지 필름(50)으로부터 다른 쪽의 보호 필름(52)을 박리하는 기구이다. 이에 따라, 다른 쪽의 수지 필름(54)의 골재측 필름 표면(54a)이 노출된다.
- [0061] 후술하는 필름 압접 공정 전에, 상기 수지 필름(54)의 양쪽 표면 중, 상기 골재측 필름 표면(54a)을 예비 가열 기구(11a, 11b)에 의해 예비 가열하는 것(이하, 「필름 예비 가열 공정 A」라고 함)이 바람직하다. 그것에 따라, 각 수지 필름(54)의 열경화성 수지 용융이 촉진되어 용융이 첩부되기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0062] 마찬가지로의 관점에서, 후술하는 필름 압접 공정 전에 추가로 상기 프리 도포 완료된 골재(41)의 양쪽 표면(표면(41a) 측 및 이면(41b) 측)을 예비 가열 기구(10a, 10b)로 예비 가열하는 것(이하, 「골재 예비 가열 공정 B」라고 함)이 바람직하다.
- [0063] 본 실시 형태는, 상기 필름 예비 가열 공정 A 및 상기 골재 예비 가열 공정 B 중 적어도 한쪽을 갖는 것이 바람직하고, 양쪽을 갖는 것이 보다 바람직하지만, 그것들의 한쪽 또는 양쪽을 갖고 있지 않아도 된다.
- [0064] 상기 필름 예비 가열 공정 A 및 상기 골재 예비 가열 공정 B에 있어서의 가열 온도로서는, 모두 후술하는 필름 압접 공정에서의 가열 온도보다도 5 내지 70℃ 고온인 것이 바람직하고, 7 내지 60℃ 고온인 것이 보다 바람직하고, 10 내지 50℃ 고온인 것이 바람직하다. 당해 가열 온도는, 예비 가열 기구(10a, 10b, 11a, 11b)에 있어서의 가열 온도이며, 각각 수지 필름의 표면 온도, 골재의 표면 온도를 의미한다.
- [0065] 또한, 필름 예비 가열 공정 A에서는, 가열 온도는, 수지 필름의 표면 온도가 당해 수지 필름의 최저 용융 점도

온도인 마이너스 20℃에서 플러스 30℃까지의 범위가 되도록 설정하는 것이 보다 바람직하고, 당해 수지 필름의 최저 용융 점도 온도인 마이너스 10℃에서 플러스 25℃까지의 범위가 되도록 설정하는 것이 더욱 바람직하고, 당해 수지 필름의 최저 용융 점도 온도인 마이너스 5℃에서 플러스 15℃까지의 범위가 되도록 설정하는 것이 특히 바람직하고, 당해 수지 필름의 최저 용융 점도 온도인 플러스 2℃에서 플러스 15℃까지의 범위가 되도록 설정하는 것이 가장 바람직하다. 여기서, 본 명세서에 있어서, 최저 용융 점도 온도는, 레오미터에 의해 측정된 온도이며, 보다 상세하게는 실시예에 기재된 방법에 따라서 측정된 온도이다.

- [0066] 또한, 골재 예비 가열 공정 B에서는, 가열 온도는, 골재 중에 함유된 수지의 표면 온도가 당해 수지의 최저 용융 점도 온도인 마이너스 20℃에서 플러스 30℃까지의 범위가 되도록 설정하는 것이 보다 바람직하고, 당해 수지의 최저 용융 점도 온도인 마이너스 5℃에서 플러스 30℃까지의 범위가 되도록 설정하는 것이 더욱 바람직하고, 당해 수지의 최저 용융 점도 온도인 플러스 5℃에서 플러스 25℃까지의 범위가 되도록 설정하는 것이 특히 바람직하고, 당해 수지의 최저 용융 점도 온도인 플러스 8℃에서 플러스 17℃까지의 범위가 되도록 설정하는 것이 가장 바람직하다. 필름 예비 가열 공정 A, 골재 예비 가열 공정 B에 있어서의 가열 온도가 너무 낮으면, 수지 필름 및 골재 중의 수지의 연화 정도가 작아 수지 필름과 골재의 혼화가 작아지는 경향이 있다. 예비 가열 온도가 너무 높으면, 열경화가 너무 진행되어 수지 필름 및 골재 중의 수지가 경화되어 버려, 역시 수지 필름과 골재의 혼화가 작아지는 경향이 있다.
- [0067] 필름 예비 가열 공정 A 및 골재 예비 가열 공정 B에 있어서의 가열 방법에 특별히 제한은 없고, 복사, 접촉 및 대류 등, 다양한 방법을 사용할 수 있다. 이것들 중에서도, 복사가 바람직하다. 복사형의 가열체로서는, 적외선 또는 적외선을 포함하는 가시광을 사용할 수 있다. 이러한 가열체를 사용함으로써, 필름의 「요동」에 의한 수지면의 변형 및 필름 표면의 끈적거림 등을 억제할 수 있다. 상기 필름 예비 가열 공정 A 및 골재 예비 가열 공정 B에 있어서, 가열 위치는, 방랭을 억제하는 관점에서, 가열 가압 롤의 전방에서, 라인 속도×20초 이내의 위치가 바람직하고, 라인 속도×5초 이내의 위치가 보다 바람직하다.
- [0068] 한 쌍의 보호 필름 권취 장치(5 및 5)는 각각 송출된 프리 도포 완료 골재(41)의 표면(41a) 측 및 이면(41b) 측에 위치하고, 한 쌍의 보호 필름 박리 기구(4 및 4)로 박리된, 보호 필름(52 및 52)을 권취하는 권취 장치이다.
- [0069] (용융 첩부 공정; 도 2)
- [0070] 용융 첩부 공정은, 전술한 바와 같이, 상기 프리 도포 공정 후에, 상기 골재의 양쪽 표면에 각각 충전재의 함유량이 30부피% 이상인 수지 필름 한 쌍을 용융 첩부하는 공정이다.
- [0071] 당해 용융 첩부 공정은, 시트 가열 가압 장치(6)를 사용하여 실시할 수 있다. 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 가열을 할 수 있도록, 내부에 가열체를 갖는다.
- [0072] 시트 가열 가압 장치(6)는 들어간 프리 도포 완료된 골재(41)에 수지 필름(54, 54)을 회전하는 한 쌍의 가열 압축 롤러로 압접시켜 시트상의 FRP 전구체(60)를 형성(필름 압접 공정)함과 함께, FRP 전구체(60)를 시트 가압 냉각 장치(7)를 향하여 송출한다.
- [0073] 상기 필름 압접 공정은, 상세하게는, 상압 하에 있어서, 상기 한 쌍의 수지 필름 중 한쪽의 수지 필름의 양쪽 표면 중, 상기 골재측의 표면인 한쪽의 골재측 필름 표면을, 상기 골재 양쪽 표면의 한쪽으로 압접시키고, 상기 한 쌍의 수지 필름 중 다른 쪽의 수지 필름의 양쪽 표면 중, 상기 골재측의 표면인 다른 쪽의 골재측 필름 표면을, 상기 골재 양쪽 표면의 다른 쪽으로 압접시켜 FRP 전구체를 얻는 필름 압접 공정이다.
- [0074] 구체적으로는, 프리 도포 완료 골재의 송출 장치(2')로부터 송출된 프리 도포 완료 골재(41)의 표면(41a) 및 이면(41b)에, 각각 한 쌍의 보호 필름 박리 기구(4 및 4)로부터 송출된 수지 필름(54 및 54)을 적층한 상태에서, 프리 도포 완료된 골재(41)와, 한 쌍의 보호 필름 박리 기구(4 및 4)로부터 각각 송출된 수지 필름(54 및 54)이 한 쌍의 가열 압축 롤러 사이에 들어간다.
- [0075] 프리 도포 완료된 골재(41)에 수지 필름(54)을 가열 가압 접착할 때, 가열 압축 롤러의 온도는, 수지 필름(54)의 최저 용융 점도 온도인 마이너스 40℃에서 플러스 20℃까지의 범위가 바람직하고, 수지 필름(54)의 최저 용융 점도 온도인 마이너스 30℃에서 플러스 10℃까지의 범위가 보다 바람직하고, 수지 필름(54)의 최저 용융 점도 온도인 마이너스 20℃에서 플러스 5℃까지의 범위가 더욱 바람직하고, 수지 필름(54)의 최저 용융 점도 온도인 마이너스 20℃에서 마이너스 5℃까지의 범위가 가장 바람직하다. 압력은 임의의 선압(線壓)이 좋지만, IPC-TM-650의 No.2.3.17.1B의 시험 방법에 의해 가열 가압을 롤 라미네이트로 실시했을 때에 6.4mm의 펀치 구멍을

통한 스며나움이 50 내지 1,200 μm 이 되는 선압이 바람직하고, 100 내지 1,000 μm 이 되는 선압인 것이 보다 바람직하다.

- [0076] 이때, 한쪽의 수지 필름(54)의 골재측 필름 표면(54a) 측이 프리 도포 완료 골재(41)의 표면(41a) 측에 접한 상태에서, 한쪽의 수지 필름(54)이 프리 도포 완료된 골재(41)에 적층된다. 또한, 다른 쪽의 수지 필름(54)의 골재측 필름 표면(54a) 측이 프리 도포 완료 골재(41)의 이면(41b) 측에 접한 상태에서, 다른 쪽의 수지 필름(54)이 프리 도포 완료된 골재(41)에 적층된다. 이렇게 해서, FRP 전구체(60)가 형성된다. 시트 가열 가압 장치(6)로부터 송출된 FRP 전구체(60)는 고온 상태이다.
- [0077] 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 냉각하여 FRP 전구체 권취 장치(9)로 송출한다.
- [0078] FRP 전구체 권취 장치(9)는 시트 가압 냉각 장치(7)로부터 송출된 시트상의 FRP 전구체(60)를 권취하는 롤과, 롤을 회전시키는 구동 기구(도시하지 않음)를 갖는다.
- [0079] 이어서, FRP 전구체의 제조 방법에 사용하는 골재, 상기 수지 바니시 및 상기 수지 필름에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0080] (골재)
- [0081] 상기 골재로서는, 유리, 카본 등의 무기 섬유 기재; 아라미드, 셀룰로오스 등의 유기 섬유 기재; 철, 구리, 알루미늄, 이것들 금속의 합금 등으로 이루어지는 금속 섬유 기재 등을 단체로 사용하거나 또는 2종 이상을 병용하여 형성된, 직포, 부직포 등을 들 수 있다. 골재로서는, 절연성 및 도전성 등의 목적에 맞춰서 적절히 선택하면 된다. 골재로서, 유리 클로스(유리 직포)를 선택할 수 있다.
- [0082] 골재는, 1m²당의 골재의 공극이 15cm³ 이상인 경우에 상기 효과 A가 현저해지는 경향이 있다. 이것은, 공극이 많으면, 수지 필름 중의 수지가 그 공극에 침입하기 쉬운 한편, 충전재는 그 공극부에 침입하기 어렵고, 공극이 적은 경우에는 수지 필름 중의 수지가 그 공극에 침입하는 양이 적기 때문에, 충전재가 골재 표면부(유리 클로스이면 안 표면부)에 여과 잔사와 같이 응집하는 정도가 작기 때문이다.
- [0083] 1m²당의 골재 공극은, 상기 관점에서, 15 내지 100cm³이어도 되고, 20 내지 85cm³이어도 되고, 23 내지 75cm³이어도 된다. 또한, 공극은, 벌크 부피로부터 진 부피를 차감함으로써 구할 수 있다.
- [0084] 또한, 골재가 예를 들어 유리 클로스 등의 직포인 경우에는, 안을 구성하는 필라멘트의 개수가 50개 이상이면 직포가 수지 필름에 대하여 여과포로서 기능하기 쉬운 경향이 있기 때문에, 그러한 골재의 경우에는 상기 효과 A가 현저하게 발현되기 쉽다. 안을 구성하는 필라멘트의 개수는, 50 내지 500개이어도 되며, 50 내지 450개이어도 되며, 100 내지 450개이어도 되며, 100 내지 300개이어도 된다. 또는, 안을 구성하는 필라멘트의 개수는 300 내지 500개이어도 된다.
- [0085] (수지 바니시)
- [0086] 프리 도포 공정에서 사용하는 수지 바니시는, 전술한 바와 같이, 충전재의 함유량이 고형분 중 5부피% 이하인 수지 바니시이며, 고형분 이외에는 유기 용매 등의 휘발 성분이다. 당해 수지 바니시 중의 충전재의 함유량은, 고형분 중, 바람직하게는 3부피% 이하, 보다 바람직하게는 2.5부피% 이하, 더욱 바람직하게는 2.0부피% 이하이다. 당해 수지 바니시 중의 이러한 소량의 충전재는, 수지 바니시의 유동성이 너무 높아지지 않도록 하기 위하여 사용되는 것이며, 예를 들어 보다 점도가 높은 수지를 사용한 경우에는, 충전재를 함유하고 있지 않아도 된다. 즉, 프리 도포 공정에서 사용하는 수지 바니시에 있어서, 충전재의 함유량의 하한값으로서는, 고형분 중 0부피%이어도 되고, 고형분 중 0.2부피%이어도 되고, 고형분 중 0.5부피%이어도 되고, 고형분 중 1.0부피%이어도 되고, 고형분 중 1.3부피%이어도 된다.
- [0087] 수지 바니시가 함유하는 충전재의 평균 입자경은, 바람직하게는 0.1 내지 10 μm , 보다 바람직하게는 0.3 내지 7 μm , 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5 μm 이다. 수지 바니시가 함유하는 충전재의 평균 입자경이 상기 범위이면, 수지 바니시의 유동성이 적당한 것이 되기 쉽다.
- [0088] 수지 바니시가 함유할 수 있는 충전재로서는, 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어 실리카, 산화 알루미늄, 지르코니아, 밀라이트, 마그네시아 등의 산화물; 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 히드로탈사이트 등의 수산

화물; 질화 알루미늄, 질화 규소, 질화 붕소 등의 질화계 세라믹스; 티타늄산 바륨, 티타늄산 칼슘 등의 티타늄 산염 등의 난용성 염; 탈크, 몬모릴로나이트, 사포나이트, 히드로탈사이트 등의 천연 또는 합성 점토 광물; 금속 입자, 카본 입자 등을 들 수 있다. 수지 바니시가 함유할 수 있는 충전재로서는, 절연성 및 유동성 조정의 관점에서, 무기 충전재가 바람직하고, 산화물, 수산화물이 보다 바람직하고, 가격, 절연성, 저열 팽창성, 난연성, 기계적 마모성 등의 관점에서, 실리카, 수산화 알루미늄이 더욱 바람직하다.

[0089] 수지 바니시의 고형분 농도는, 수지를 골재의 공극부(예를 들어 유리 클로스이면, 안의 필라멘트 사이)로까지 함침시키는 관점에서, 바람직하게는 5 내지 55질량%이며, 5 내지 50질량%이어도 되며, 5 내지 45질량%이어도 되며, 15 내지 45질량%이어도 되며, 25 내지 45질량%이어도 되며, 35 내지 45질량%이어도 된다.

[0090] 수지 바니시가 함유하는 유기 용매로서는, 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 4-메틸-2-펜타논 등의 케톤계 용매; 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌 등의 방향족계 용매; 아세트산 에틸에스테르, γ -부티로락톤 등의 에스테르계 용매; 테트라히드로푸란 등의 에테르계 용매; 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올계 용매; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 질소 원자 함유 용매; 디메틸술폰 등의 황 원자 함유 용매 등을 들 수 있다. 이들의 유기 용매는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0091] 또한, 수지 바니시가 함유하는 기타의 성분 에 대해서는, 후술하는 수지 필름이 함유하는 성분의 설명과 마찬가지로 설명된다.

[0092] (수지 필름)

[0093] 수지 필름으로서, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 열경화성 수지 필름인 것이 바람직하다. 본 명세서에서는, 수지 필름의 설명은 열경화성 수지 필름의 설명으로서 읽을 수 있다.

[0094] 골재에 대한 용융 침투에 사용하는 상기 수지 필름은, 충전재의 함유량이 30부피% 이상인 수지 조성물(바람직하게는 열경화성 수지 조성물)을 필름상으로 하고 나서 건조시킨 것으로서, 특히 열경화성 수지 조성물의 경우에는 필름상으로 하고 나서 건조시켜 B-스테이지화한 것이다. 여기서, B-스테이지화란, JIS K6900(1994년)에서 정의되는 B-스테이지의 상태로 만드는 것이며, 반경화라고도 한다. 건조 조건에 특별히 제한은 없지만, 80 내지 180°C에서 1 내지 5분간 가열 건조한다는 조건을 채용할 수 있다.

[0095] 상기 열경화성 수지 필름은 열경화성 수지, 충전재 및 필요에 따라서 그 밖의 성분을 함유하여 이루어지는 것이다. 이하, 상기 열경화성 수지 필름이 함유할 수 있는 각 성분 에 대하여 상세하게 설명한다.

[0096] 상기 열경화성 수지로서는, 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어 페놀 수지, 요소 수지, 푸란 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지 등을 들 수 있다. 특히, 작업성, 취급성 및 가격의 관점에서, 에폭시 수지가 바람직하다.

[0097] 에폭시 수지로서는, 2관능 이상의 에폭시 수지가 바람직하다. 2관능 이상의 에폭시 수지로서는, 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지 등의 비스페놀형 에폭시 수지; 지환식 에폭시 수지; 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 아르알킬 노볼락형 에폭시 수지 등의 노볼락형 에폭시 수지; 다관능 페놀의 디글리시딜에테르화물; 이것들의 수소 첨가물 등을 들 수 있다. 이것들의 에폭시 수지는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 특별히 제한되는 것은 아니지만, 에폭시 수지는, 비스페놀형 에폭시 수지 및 노볼락형 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고 있는 것이 바람직하고, 노볼락형 에폭시 수지를 포함하고 있는 것이 보다 바람직하다.

[0098] FRP 전구체에 난연성이 필요하게 되는 경우에는, 할로겐화 에폭시 수지를 배합해도 된다. 또한, 할로겐화 에폭시 수지를 첨가하지 않고 난연성을 증진시키기 위해서, 테트라브로모비스페놀 A, 데카브로모디페닐에테르, 산화 안티몬, 테트라페닐포스핀, 유기 인 화합물, 산화 아연 등의, 일반적으로 난연제 또는 난연 보조제라고 하는 화합물을 첨가해도 된다.

[0099] 열경화성 수지로서 에폭시 수지를 사용하는 경우, 에폭시 수지 경화제를 사용해도 된다.

[0100] 에폭시 수지 경화제로서는, 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어 페놀 수지, 아민 화합물, 산 무수물, 3불화 붕소 모노에틸아민, 이소시아네이트, 디시안디아미드, 우레아 수지 등을 들 수 있다.

- [0101] 페놀 수지로서는, 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어 레졸형 페놀 수지; 페놀노볼락 수지, 크레졸노볼락 수지 등의 노볼락형 페놀 수지; 나프탈렌형 페놀 수지, 하이오르토형 노볼락 페놀 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, 크레졸 노볼락 수지, 일부 수식된 아미노트리아진노볼락 수지가 바람직하다.
- [0102] 아민 화합물로서는, 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 디에틸 아미노프로필아민 등의 지방족 아민; 메타페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄 등의 방향족 아민 등을 들 수 있다.
- [0103] 산 무수물로서는, 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어 무수 프탈산, 메틸테트라히드로 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 핵사히드로 무수 프탈산 등을 들 수 있다. 이들의 에폭시 수지 경화제는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0104] 에폭시 수지 경화제의 함유량은, 에폭시 수지의 에폭시 당량 1에 대하여 경화제의 반응기 당량비가 0.3 내지 1.5당량이 되는 양이 바람직하다. 에폭시 수지 경화제의 함유량이 상기 범위 내이면, 경화도의 제어가 용이하여 생산성이 양호해지는 경향이 있다.
- [0105] 열경화성 수지 필름은 추가로 경화 촉진제를 함유하여 이루어지는 것이어도 된다.
- [0106] 경화 촉진제로서는, 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어 이미다졸 화합물, 유기 인 화합물, 제3급 아민, 제4급 암모늄염 등을 들 수 있다. 이미다졸 화합물은, 이미다졸의 제 2 급 아미노기를 아크릴로니트릴, 이소시아네이트, 멜라민, 아크릴레이트 등으로 마스킹화하여 잠재성을 갖게 한 이미다졸 화합물이어도 된다. 여기에 사용되는 이미다졸 화합물로서는, 예를 들어 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-메틸 이미다졸린, 2-운데실이미다졸린, 2-페닐-4-메틸이미다졸린 등을 들 수 있다. 특별히 제한되는 것은 아니지만, 경화 촉진제는, 이미다졸 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0107] 또한, 열경화성 수지 필름은, 광 개시제를 함유하여 이루어지는 것이어도 된다. 당해 광 개시제는, 광분해에 의해 라디칼, 음이온 또는 양이온을 생성함으로써 경화 개시시키는 기능을 갖는 것이다.
- [0108] 이러한 경화 촉진제는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0109] 경화 촉진제의 함유량은, 열경화성 수지 100질량부에 대하여 0.01 내지 20질량부가 바람직하다. 경화 촉진제의 함유량이 열경화성 수지 100질량부에 대하여 0.01질량부 이상이면 충분한 경화 촉진 효과가 얻어지는 경향이 있고, 20질량부 이하이면, 열경화성 수지 필름의 보존성 및 경화물의 물성이 우수한 경향이 있고 또한 경제성도 우수한 경향이 있다.
- [0110] 열경화성 수지 필름은, 광불투명성, 내마모성, 저열 팽창성, 유전 특성, 열전도성의 관점 및 투자성(透磁性) 저감의 관점 그리고 함유 성분을 증량하는 관점에서, 소정량의 충전제를 함유하는 것이다.
- [0111] 충전제로서는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 실리카, 산화 알루미늄, 지르코니아, 밀라이트, 마그네시아 등의 산화물; 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 히드로탈사이트 등의 수산화물; 질화 알루미늄, 질화 규소, 질화 붕소 등의 질화계 세라믹스; 티타늄산 바륨, 티타늄산 칼슘 등의 난용성 염; 탈크, 몬모릴로나이트, 사포나이트, 히드로탈사이트 등의 천연 또는 합성 점토 광물; 금속 입자, 카본 입자; 페라이트 등의 자성 재료 등을 들 수 있다. 열경화성 수지 필름이 함유하는 충전제로서는, 절연성의 관점에서 무기 충전제가 바람직하고, 가격 및 저열 팽창성의 관점에서 실리카가 보다 바람직하다.
- [0112] 충전제는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0113] 충전제는 수지와 비교하여 비중이 작은 것으로부터 큰 것까지 폭넓기 때문에, 충전제의 첨가량은 질량부가 아니고 부피율로 생각하는 것이 바람직하다.
- [0114] 충전제의 함유량은, 열전도율이 높은 충전제 등을 고충전하는 관점에서 열경화성 수지 필름 중, 30부피% 이상이며, 30 내지 65부피%가 바람직하고, 30 내지 55부피%가 보다 바람직하고, 35 내지 45부피%가 더욱 바람직하다. 충전제의 함유량이 열경화성 수지 필름 중, 30부피% 이상임으로써, 충전제가 고충전된 상태라고 할 수 있기 때문에 FRP 전구체의 열전도율 및 저열 팽창성을 충분히 높일 수 있다. 또한, 충전제의 함유량이 열경화성 수지 필름 중, 65부피% 이하이면 수지 점도의 대폭적인 증가를 억제할 수 있어, 골체에 용융 첨부할 때의

작업성 및 접착성을 악화시키지 않는 경향이 있다.

- [0115] 상기 성분 이외에도, 필요에 따라, 본 실시 형태의 효과를 저해하지 않는 범위에서 다른 성분을 함유시키는 것도 가능하다.
- [0116] 예를 들어 충전재의 분산성의 향상 및 골재 또는 대상물에 대한 밀착성 향상을 도모하기 위하여 커플링제를 함유한 것이어도 된다. 커플링제로서는, 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어 비닐트리클로로실란, 비닐트리에톡시실란 등의 비닐기를 갖는 실란 커플링제; 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란 등의 에폭시기를 갖는 실란 커플링제; 3-아미노프로필 트리에톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란 등의 아미노기를 갖는 실란 커플링제; 티타네이트계 커플링제 등을 들 수 있다. 이러한 커플링제는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0117] 커플링제의 함유량은, 열경화성 수지 필름 중, 0.01 내지 5질량%가 바람직하다. 커플링제의 함유량이 열경화성 수지 필름 중, 0.01질량% 이상이면, 골재의 표면 및 충전재의 표면을 충분히 피복할 수 있는 경향이 있고, 5질량% 이하이면 잉여의 커플링제의 발생을 억제할 수 있는 경향이 있다.
- [0118] 상기 성분을 함유하는 열경화성 수지 조성물을 캐리어 필름에 도포하고, 불필요한 유기 용매를 제거하고, 가열 건조시킴으로써 열경화성 수지 필름을 얻을 수 있다.
- [0119] 캐리어 필름으로서는, 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 2축 연신 폴리프로필렌(OPP), 폴리에틸렌, 폴리비닐플루오라이드, 폴리이미드 등의 유기 필름; 구리, 알루미늄, 이것들 금속의 합금 필름; 이것들의 유기 필름 또는 금속 필름의 표면에 이형제로 이형 처리를 행한 필름 등을 들 수 있다.
- [0120] 본 실시 형태의 제조 방법에 의해 얻어지는 FRP 전구체로서는, 프리프레그 등을 바람직하게 들 수 있다. 상기 수지 필름으로서 열경화성 수지 필름을 사용하는 경우에는, 얻어지는 FRP 전구체를 충분히 열경화, 즉 C-스테이지화시킴으로써 FRP가 제조된다. 여기서, C-스테이지화란, JIS K6900(1994년)에서 정의되는 C-스테이지의 상태로 만드는 것을 의미한다.
- [0121] 이렇게 하여 얻어지는 FRP는, 충전재가 고충전되어 있기 때문에 열전도율이 높은 데다가, 내열성도 우수하고 또한 불균일(FRP 전구체의 성형성 지표)이 효과적으로 억제된다. 또한, 충전재가 무기 충전재인 경우, 저열 팽창성도 우수하다.
- [0122] 또한, 본 실시 형태에서 얻어지는 FRP 전구체 한 장을 준비하거나 또는 2 내지 20장을 중첩하여 그 편면 또는 양면에 금속박을 배치한 구성으로 적층 성형함으로써 금속 피복 적층판을 제조할 수 있다. 금속박은, 예를 들어 전기 절연 재료용 적층판으로 사용되는 것을 사용할 수 있다. 금속 피복 적층판의 구성은, 상기한 적층체의 구성의 편면 또는 양면에 금속박을 갖는 구성이 된다.
- [0123] 금속박의 금속으로서는 구리, 금, 은, 니켈, 백금, 몰리브덴, 루테튬, 알루미늄, 텅스텐, 철, 티타늄, 크롬, 또는 이러한 금속 원소 중 적어도 1종을 함유하는 합금인 것이 바람직하고, 구리가 보다 바람직하다.
- [0124] 적층 성형 조건은, 예를 들어 다단 프레스, 다단 진공 프레스, 연속 성형, 오토클레이브 성형기 등을 사용하고, 온도 100 내지 250℃, 압력 0.2 내지 10MPa, 가열 시간 0.1 내지 5시간의 조건에서 성형할 수 있다.
- [0125] 실시예
- [0126] 이어서, 하기의 실시예에 의해 본 실시 형태에 대하여 더욱 상세하게 설명하지만, 이들 실시예는 본 개시를 제한하는 것은 아니다.
- [0127] [실시예 1]
- [0128] <프리 도포 공정용의 수지 바니시 1의 조제>
- [0129] 페놀노볼락형 에폭시 수지(N-660; DIC 가부시키가이샤 제조) 100질량부, 크레졸 노볼락 수지(KA-1165; DIC 가부시키가이샤 제조) 60질량부에, 시클로헥산 30질량부, 메틸에틸케톤 200질량부를 첨가하여 잘 교반함으로써 용해하였다. 거기에, 충전재로서 부정형 실리카(AEROSIL200; AEROSIL 가부시키가이샤 제조) 5질량부, 커플링제(A-187; 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈사 제조) 1질량부, 경화 촉진제로서 이소시아네이트마스쿠이미다졸(G8009L; 다이이찌 고교 세야꾸 가부시키가이샤 제조) 1.4질량부를 첨가하고 교반함으로써 용해 및 분산을 행하여 고형분 농도 42질량%의 수지 바니시 1을 조제하였다.
- [0130] <열경화성 수지 필름 A의 제작>

- [0131] 페놀노볼락형 에폭시 수지(N-660; DIC 가부시키가이샤 제조) 100질량부, 크레졸 노볼락 수지(KA-1165; DIC 가부시키가이샤 제조) 60질량부에, 시클로헥산 15질량부, 메틸에틸케톤 130질량부를 첨가하여 잘 교반함으로써 용해하였다. 거기에, 충전재로서 수산화 알루미늄(CL-303; 스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 제조) 180질량부, 커플링제(A-187; 모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈사 제조) 1질량부, 경화 촉진제로서 이소시아네이트마스크이미다졸(G8009L; 다이이찌 고교 세야꾸 가부시키가이샤 제조) 2.5질량부를 첨가하고, 교반함으로써 용해 및 분산을 행하여 고형분 농도 70질량%의 열경화성 수지 바니시 A를 얻었다.
- [0132] 이 열경화성 수지 바니시 A를, 580mm 폭의 PET 필름(G-2; 데이진 듀퐁 필름 가부시키가이샤 제조)에, 도포 폭 525mm, 건조 후의 두께가 50 μ m가 되도록 도포한 후, 130 $^{\circ}$ C에서 건조시킴으로써 열경화성 수지 필름 A를 제작하였다.
- [0133] 또한, 제작한 열경화성 수지 필름 A의 최저 용융 점도 온도를, 레오미터(AR-200ex; 티에이 인스트루먼트 재팬가부시키가이샤 제조, ϕ 20mm 지그)를 사용하여 승온 속도 3 $^{\circ}$ C/분의 조건에서 측정했더니, 124 $^{\circ}$ C였다.
- [0134] (프리 도포 공정)
- [0135] 이어서, 상기 수지 바니시 1을 메틸에틸케톤과 시클로헥사논의 혼합 용제(메틸에틸케톤: 시클로헥사논=10:1(질량비))로 희석하고 나서, 골재인 유리 클로스(평균 209g/m², IPC#7628, 기재 폭 530mm: 난야 플라스틱사 제조)에 도포하고 나서, 열풍식 건조기로 175 $^{\circ}$ C에서 건조시킴으로써 용매를 제거하고, 고형분 8질량%의 하도 유리 클로스 α 를 얻었다. 또한, 하도 유리 클로스 α 에 포함되는 고형분의 질량은, 하도 유리 클로스 α 의 질량과 골재인 유리 클로스의 질량 차분으로부터 구할 수 있다.
- [0136] 또한, 제작한 하도 유리 클로스 α 중에 함침된 수지의 최저 용융 점도 온도를, 레오미터(AR-200ex; 티에이 인스트루먼트 재팬가부시키가이샤 제조, ϕ 20mm 지그)를 사용하여 승온 속도 3 $^{\circ}$ C/분의 조건에서 측정했더니, 133 $^{\circ}$ C였다.
- [0137] (필름 압접 공정)
- [0138] 하도 유리 클로스 α 를 열경화성 수지 필름 A 사이에 끼우고, 물 온도 110 $^{\circ}$ C, 선압 0.2MPa, 속도 1.0m/분에서 가압 가열 물을 사용하여 골재에 열경화성 수지 필름 A를 가압 함침시켰다. 단, 가압 가열 물로부터 30mm 앞(가열면의 중심부 기준)에서, 할로겐 히터에 의해 열경화성 수지 필름 A의 골재와 접하는 측의 면을 표면 온도 130 $^{\circ}$ C가 되도록 예비 가열하고, 또한 골재를 표면 온도 145 $^{\circ}$ C가 되도록 예비 가열하고 나서 상기 가압 함침을 실시하였다.
- [0139] 그 후, 냉각 롤로 냉각하고, 권취를 행하여 소위 프리프레그인 FRP 전구체 A를 제작하였다.
- [0140] [실시예 2]
- [0141] 실시예 1에 있어서, 하기 점을 변경한 것 이외에는 마찬가지로의 조작을 행하여 소위 프리프레그인 FRP 전구체 B를 제작하였다.
- [0142] (변경점)
- [0143] · 건조 후의 두께 50 μ m의 열경화성 수지 필름 A를 제작하는 대신, 건조 후의 두께가 40 μ m가 되도록 하여 열경화성 수지 필름(이것을 「열경화성 수지 필름 B」라고 한다. 최저 용융 점도: 131 $^{\circ}$ C)을 제작하고, 이것을 열경화성 수지 필름 A 대신에 사용하였다.
- [0144] · 유리 클로스(평균 209g/m², IPC#7628, 기재 폭 530mm: 난야 플라스틱사 제조)를 유리 클로스(평균 48g/m², IPC#1080, 기재 폭 530mm: 닛토 보세키 가부시키가이샤 제조)로 변경하였다.
- [0145] · 고형분 8질량%의 하도 유리 클로스 α 를 얻는 대신, 고형분 25질량%가 되도록 조정하여 하도 유리 클로스(이것을 「하도 유리 클로스 β 」라고 한다. 하도 유리 클로스 β 중의 수지의 최저 용융 점도: 138 $^{\circ}$ C)를 제작하고, 이것을 하도 유리 클로스 α 대신에 사용하였다.
- [0146] · 예비 가열에 있어서, 열경화성 수지 필름 B의 표면 온도가 120 $^{\circ}$ C, 골재의 표면 온도가 130 $^{\circ}$ C가 되도록 조정하였다.
- [0147] [실시예 3]
- [0148] 실시예 1에 있어서, 하기 점을 변경한 것 이외에는 마찬가지로의 조작을 행하여 소위 프리프레그인 FRP 전구체 C

를 제작하였다.

[0149] (변경점)

[0150] · 건조 후의 두께 50 μ m의 열경화성 수지 필름 A를 제작하는 대신, 건조 후의 두께가 20 μ m가 되도록 하여 열경화성 수지 필름(이것을 「열경화성 수지 필름 C」라고 한다. 최저 용융 점도 127 $^{\circ}$ C)을 제작하고, 이것을 열경화성 수지 필름 A 대신에 사용하였다.

[0151] · 고형분 8질량%의 하도 유리 클로스 α 를 얻는 대신, 고형분 33질량%가 되도록 조정하여 하도 유리 클로스(하도 유리 클로스 γ 라고 한다. 하도 유리 클로스 γ 중의 수지의 최저 용융 점도: 126 $^{\circ}$ C)를 제작하고, 이것을 하도 유리 클로스 α 대신에 사용하였다.

[0152] [비교예 1]

[0153] 실시예 1에 있어서, 프리 도포 공정을 거치지 않은[즉, 하도 유리 클로스 α 대신에 유리 클로스(평균 209g/m², IPC#7628, 기재 폭 530mm: 난야 플라스틱사 제조)를 그대로 사용하였다] 것 이외에는 마찬가지로의 조작을 행하여 FRP 전구체 W를 제작하였다.

[0154] [비교예 2]

[0155] 실시예 2에 있어서, 프리 도포 공정을 거치지 않은[즉, 하도 유리 클로스 β 대신에 유리 클로스(평균 48g/m², IPC#1080, 기재 폭 530mm: 닛토 보세키 가부시키가이샤 제조)를 그대로 사용하였다] 것 이외에는 마찬가지로의 조작을 행하여 FRP 전구체 X를 제작하였다.

[0156] [참고예 1]

[0157] 실시예 2에 있어서, 건조 후의 두께 40 μ m의 열경화성 수지 필름 B를 제작하는 대신, 건조 후의 두께가 45 μ m가 되도록 하여 열경화성 수지 필름(이것을 「열경화성 수지 필름 1」이라고 한다. 최저 용융 점도 130 $^{\circ}$ C)을 사용하고, 또한 유리 클로스(평균 48g/m², IPC#1080, 기재 폭 530mm: 닛토 보세키 가부시키가이샤 제조) 대신에 유리 클로스(평균 24g/m², IPC#1037, 기재 폭 530mm: 닛토 보세키 가부시키가이샤 제조)를 사용하고, 프리 도포 공정을 거치지 않은 것 이외에는 마찬가지로의 조작을 행하여 FRP 전구체 Y를 제작하였다.

[0158] 상기 수지 바니시 1 및 전체 열경화성 수지 필름에 관하여 하기 표 1에 정리하고, 각 예에서 사용한 유리 클로스에 대하여 표 2에 정리하고 또한 각 예에 있어서의 FRP 전구체의 제작 조건에 대하여 하기 표 3에 정리한다.

[0159] 또한, 각 예에서 제작한 FRP 전구체의 표면으로부터 수지를 채취하고, 레오미터(AR-200ex; 티에이 인스트루먼트 재팬가부시키가이샤 제조, ϕ 20mm 지그)를 사용하여 승온 속도 3 $^{\circ}$ C/분의 조건에서 측정된 최저 용융 점도를 표 4에 정리한다.

표 1

	고형분 비중	충전재의 부피 비율(%)
수지 바니시 1(프리 도포 공정용)	1.32	1.8
전체 열경화성 수지 필름	1.72	37.3

[0160]

표 2

유리 클로스의 종류

	사용한 유리 클로스	하나의 안을 구성하는 필라멘트 수(개)	중량 (g/m ²)	벌크 두께 (μm)	1m ² 당의 벌크 부피 (cm ³)	1m ² 당의 진 부피 (cm ³)	1m ² 당의 공극 (cm ³)
실시예 1	#7628	400	209	167	167.0	96.8	70.2
실시예 2	#1080	200	47	47	47.0	21.8	25.2
실시예 3	#7628	400	209	167	167.0	96.8	70.2
비교예 1	#7628	400	209	167	167.0	96.8	70.2
비교예 2	#1080	200	47	47	47.0	21.8	25.2
참고예 1	#1037	100	24	24	24.0	11.1	12.9

[0161]

표 3

식 (1)에 대하여

	하도 유리 클로스의 고형분(질량%)	A: 도포한 수지 바니시의 고형분의 부피 (cm ³)	B: 골체의 벌크 부피(cm ³)	C: 골체의 진 부피 (cm ³)	A/(B-C) [고형분 함침률]
실시예 1	8.0	13.83	167.0	96.8	0.16
실시예 2	25.0	11.93	47.0	21.8	0.41
실시예 3	33.0	78.28	167.0	96.8	0.90
비교예 1	0	0	167.0	96.8	0
비교예 2	0	0	47.0	21.8	0
참고예 1	0	0	24.0	11.1	0

[0162]

표 4

	FRP 전구체	FRP 전구체의 표면 수지의 최저 용융 점도(Pa·s)
실시예 1	A	3.8×10^2
실시예 2	B	1.8×10^3
실시예 3	C	2.1×10^2
비교예 1	W	2.5×10^5
비교예 2	X	3.3×10^4
참고예 1	1	4.1×10^3

[0163]

[0164] [평가 방법]

[0165] 각 예에서 얻어진 FRP 전구체에 대해서, 이하의 측정 및 평가를 행하였다.

[0166] 또한, 실시예 1 및 3 그리고 비교예 1의 측정 및 평가 방법과, 실시예 2, 비교예 2 및 참고예 1의 측정 및 평가 방법이 다르기 때문에, 그것들에 대하여 차례로 설명한다.

[0167] (1. 실시예 1 및 3 그리고 비교예 1의 측정 및 평가 방법)

[0168] 먼저, 실시예 1 및 3 그리고 비교예 1 각각에서 제작한 각 FRP 전구체를 길이 530mm로 절단하고, 각각 4장 겹친 것의 양측에 구리박(GTS-MP-18, 후루카와 덴키 고교 가부시카가이샤 제조)을 적층하여 SUS제 경판 사이에 끼워, 제품 압력 3.0MPa, 제품 온도 185℃에서 70분 유지함으로써 가열 성형하여 두께 0.8mm의 평가용 동장 적층판을

제작하고, 하기 방법에 따라서 각 측정 및 평가를 행하였다.

- [0169] (1-1) 땀납 내열성의 평가
- [0170] 평가용 동장 적층판을 사용하여 JIS C6481(1996년) 5.5에 따라 땀납 내열성의 시험을 행하고, 땀납 처리 후 샘플의 외관을 눈으로 봐서 관찰하여 하기 기준에 따라 평가하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0171] A: 팽창이 발생하였다.
- [0172] C: 팽창이 발생하지 않았다.
- [0173] (1-2) 성형성의 평가
- [0174] 평가용 동장 적층판의 양면의 구리박을 염산 산성의 염화철 용액으로 에칭하고, 에칭 후의 적층체의 표면의 외관을 눈으로 봐서 관찰하여 하기 기준에 따라 평가하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0175] A: 불균일이 눈에 띄지 않는다.
- [0176] C: 불균일이 관찰된다.
- [0177] (1-3) 열전도율의 측정
- [0178] 상기 「(1-2) 성형성의 평가」에서 제작한 에칭 후의 적층체에 대해서, JIS R1611(2010년) 6.2 플래시법에 따라 열전도율을 측정하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0179] (2. 실시예 2, 비교예 2 및 참고예 1의 측정 및 평가 방법)
- [0180] 이어서, 실시예 2, 비교예 2 및 참고예 1 각각에서 제작한 각 FRP 전구체를 길이 530mm로 절단하였다.
- [0181] 그리고 나서, 한 변이 510mm인 정사각형의 동장 적층판(MCL-E-679FG, 두께 0.2mm, 양면에 두께 35 μ m 구리박, 쇼와 덴코 머티리얼즈 가부시키가이샤 제조)에 JPCA-UB-017.5.5에 기재된 도 6.4-19의 내층 패턴을 형성한 후, 구리 표면의 조화 처리(CZ-8101, 에칭양(중량법) 1.5 μ m, 맥크 가부시키가이샤 제조)를 행하여, 내층 기판을 제작하였다.
- [0182] 상기 내층 기판의 양면에, 길이 530mm로 절단한 상기 FRP 전구체를 1매씩 배치하고, 그 외측에 구리박(GTS-MP-12: 후루카와 덴키 고교 가부시키가이샤 제조)을 배치한 후, SUS제 경관 사이에 끼우고, 제품 압력 2.5MPa, 최고 온도 185 $^{\circ}$ C에서 90분 유지를 행함으로써, 두께 0.4mm의 4층 동장 적층판을 제작하였다. 외층에도 JPCA-UB-01 7.5.5에 기재된 도 6.4-19의 패턴을 형성하여 다층 프린트 배선판(4층판)을 얻었다.
- [0183] (2-1) 땀납 내열성의 평가
- [0184] 다층 프린트 배선판(4층판)을 JPCA-UB-01 7.5.5.1에 따라, 땀납욕 온도 288 $^{\circ}$ C에서 시험을 행하고, 시험 종료 후의 샘플 외관을 눈으로 봐서 관찰하여 하기 기준에 따라서 평가하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0185] A: 팽창이 발생하였다.
- [0186] C: 팽창이 발생하지 않았다.
- [0187] (2-2) 성형성의 평가
- [0188] 다층 프린트 배선판(4층판)의 최외층의 구리박을 염산 산성의 염화철 용액으로 제거하고, FRP 전구체에 있어서의 내층 패턴의 매립성(성형성)을 눈으로 봐서 관찰하여 하기 기준에 따라 평가하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.
- [0189] A: 불균일이 눈에 띄지 않는다.
- [0190] C: 불균일이 관찰된다.

표 5

	FRP 전구체	측정 및 평가 결과		
		뿔납 내열성	성형성	열전도율 (W/m·K)
실시예 1	A	A	A	0.89
실시예 2	B	A	A	—
실시예 3	C	A	A	0.64
비교예 1	W	C	C	0.76
비교예 2	X	C	C	—
참고예 1	1	A	A	—

[0191]

[0192]

[0193]

[0194]

[0195]

표 5에 있어서, 실시예 1 및 3과 비교예 1이 대비 가능하고, 실시예 2와 비교예 2와 참고예 1이 대비 가능하다.

실시예 1 내지 3의 제조 방법에서 얻은 FRP 전구체는, 뿔납 내열성 및 성형성이 우수하다. 이것은, 유리 클로스 표면 부근의 수지층의 충전재 비율의 국소적인 고조가 없고, 고점도화 및 난유동화되지 않기 때문에, 적층시의 성형성이 악화되는 것을 억제할 수 있었던 결과라고 추정한다.

한편, 비교예 1의 제조 방법에서 얻은 FRP 전구체는, 실시예 1 및 3의 제조 방법에서 얻은 FRP 전구체에 비하여, 뿔납 내열성 및 성형성이 불충분하였다(표 5 참조). 또한, 비교예 2의 제조 방법에서 얻은 FRP 전구체는, 실시예 2의 제조 방법에서 얻은 FRP 전구체에 비하여, 뿔납 내열성 및 성형성이 불충분하였다(표 5 참조).

그런데, 참고예 1의 제조 방법에서 얻은 FRP 전구체는 뿔납 내열성 및 성형성이 우수하지만, 이 결과는, 표 2에 나타내는 바와 같이, 골재의 벌크 두께가 작은 경우에는, 원래 뿔납 내열성 및 성형성의 저하가 보이지 않는 경향이 있고, 골재의 벌크 두께가 큰 경우에 본 실시 형태의 효과가 보이기 쉽다는 것을 나타내고 있다.

부호의 설명

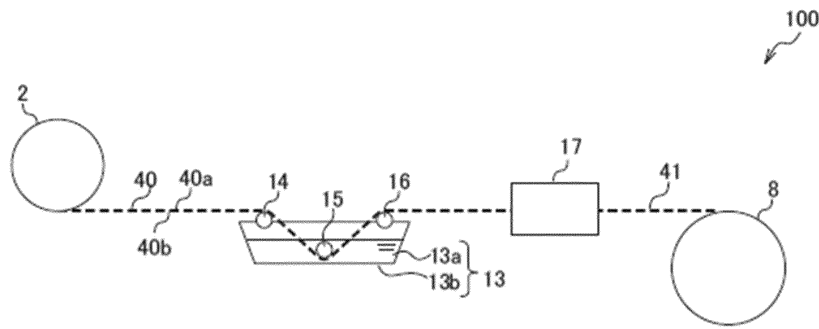
[0196]

- 100: 프리 도포 장치
- 200: 프리 도포 공정 후에 사용하는 FRP 전구체의 제조 장치
- 2: 골재 송출 장치
- 2': 프리 도포 완료 골재의 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: 프리 도포 완료 골재의 권취 장치
- 9: FRP 전구체 권취 장치
- 10a: 예비 가열 기구
- 10b: 예비 가열 기구
- 11a: 예비 가열 기구
- 11b: 예비 가열 기구
- 17: 건조기

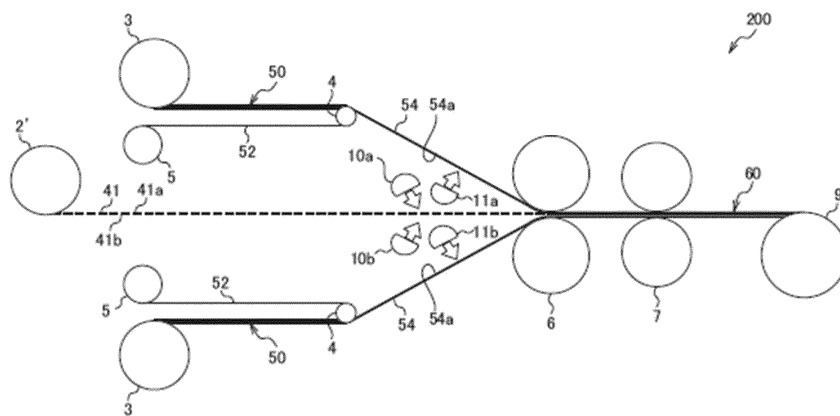
- 40: 골재
- 40a: 골재의 한쪽의 표면(골재의 양쪽 표면의 한쪽)
- 40b: 골재의 다른 쪽 표면(골재의 양쪽 표면의 다른 쪽)
- 41: 프리 도포 완료된 골재
- 41a: 프리 도포 완료 골재의 한쪽의 표면(골재의 양쪽 표면의 한쪽)
- 41b: 프리 도포 완료 골재의 다른 쪽 표면(골재의 양쪽 표면의 다른 쪽)
- 50: 보호 필름 구비 수지 필름
- 52: 보호 필름
- 54: 수지 필름
- 54a: 골재측 필름 표면
- 60: FRP 전구체

도면

도면1



도면2



도면3

