



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0005280
(43) 공개일자 2021년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29B 15/12 (2006.01) B29C 70/16 (2006.01)
B29C 70/30 (2006.01) D06B 3/10 (2006.01)
D06B 5/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B29B 15/12 (2013.01)
B29C 70/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7035862
(22) 출원일자(국제) 2019년05월23일
심사청구일자 2020년12월14일
(85) 번역문제출일자 2020년12월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/020471
(87) 국제공개번호 WO 2019/235237
국제공개일자 2019년12월12일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-107418 2018년06월05일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌
2조메 1-1
(72) 발명자
오치 타카시
일본국 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자츠츠이
1515 도레이 카부시키가이샤 에히메 코쵸 나이
니시노 소
일본국 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1-1 도레이
카부시키가이샤 시가 지교쵸 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
하영옥

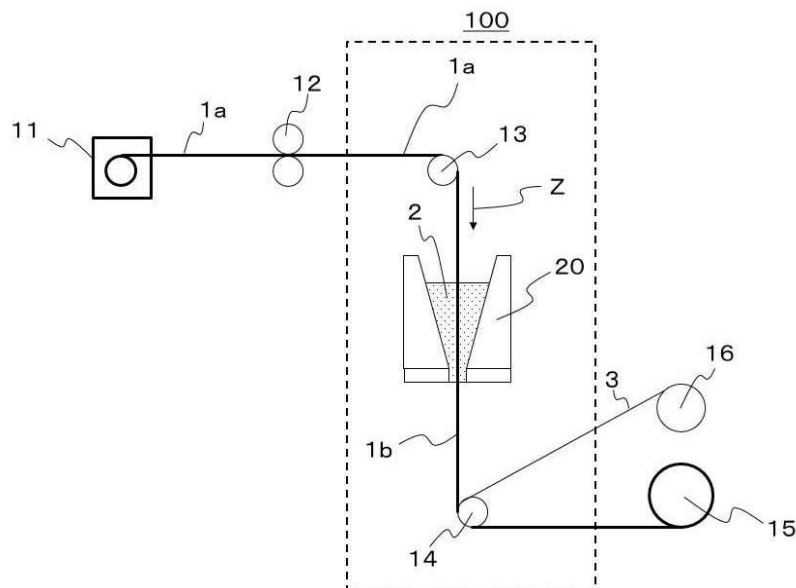
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 도포액 함침 강화 섬유 패브릭, 시트상 일체물, 프리프레그, 프리프레그 테이프 및 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 강화 섬유 패브릭에 도포액을 부여한 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법에 관해서, 주행 속도가 빠른 경우에도 발생한 보풀이 막히는 경우 없이 연속 주행이 가능하고, 또한 강화 섬유 패브릭에 도포액을 효율 좋게 함침시키는 것이 가능한, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 해서 도포 (뒷면에 계속)

대표도



액(2)이 저류된 도포부(20)의 내부에, 강화 섬유 패브릭(1a)을 강화 섬유 패브릭, 실질적으로 연직방향 하향으로 통과시켜 도포액(2)을 강화 섬유 패브릭(1a)에 부여하는 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(1b)의 제조 방법으로, 도포부(20)는 서로 연통된 액 고임부와 협착부를 구비하고, 액 고임부는 강화 섬유 패브릭(1a)의 주행방향을 따라 단면적이 연속적으로 감소하는 부분을 갖고, 협착부는 슬릿상의 단면을 갖고, 또한 액 고임부의 상면보다 작은 단면적을 갖고, 액 고임부에 있어서의 단면적이 연속적으로 감소하는 부분의 연직방향 높이가 10mm 이상인 것을 본지로 한다.

(52) CPC특허분류

B29C 70/30 (2013.01)

D06B 3/10 (2013.01)

D06B 5/08 (2013.01)

(72) 발명자

스즈키 타모츠

일본국 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1-1 도레이

카부시키키가이샤 시가 지교쵸 나이

아오키 준이치

일본국 에히메켄 이요군 마사키쵸 오아자츠츠이

1515 도레이 카부시키키가이샤 에히메 코쵸 나이

명세서

청구범위

청구항 1

도포액이 저류된 도포부의 내부에,

강화 섬유 패브릭을,

실질적으로 연직방향 하향으로 통과시켜 도포액을 강화 섬유 패브릭에 부여하는 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법으로서,

상기 도포부는 서로 연통된 액 고임부와 협착부를 구비하고,

상기 액 고임부는 강화 섬유 패브릭의 주행방향을 따라 단면적이 연속적으로 감소하는 부분을 갖고,

상기 협착부는 슬릿상의 단면을 갖고, 또한 액 고임부 상면보다 작은 단면적을 갖고,

액 고임부에 있어서의 단면적이 연속적으로 감소하는 부분의 연직방향 높이가 10mm 이상인 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

강화 섬유의 배열방향에 있어서의 액 고임부의 하부의 폭(L)과,

협착부의 직하에 있어서의 강화 섬유 패브릭의 폭(W)이,

$$L \leq W + 10(\text{mm})$$

를 충족시키는 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

액 고임부 내에 강화 섬유 패브릭의 폭을 규제하기 위한 폭 규제 기구를 구비하고, 협착부의 직하에 있어서의 강화 섬유 패브릭의 폭(W)과 상기 폭 규제 기구하단에 있어서 폭 규제 기구에 의해 규제되는 폭(L2)의 관계가, $L2 \leq W + 10(\text{mm})$ 를 충족시키는 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 폭 규제 기구가 상기 액 고임부 및 협착부의 전체 영역에 걸쳐 구비되어 있는 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

변형 속도 3.14s^{-1} 로 측정된 도포액의 점도가 $1 \sim 60\text{Pa} \cdot \text{s}$ 인 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

도포액이 열경화성 수지를 포함하는 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리머 입자를 포함한 도포액을 사용하고, 또한 도포부 내에 있어서의 상기 도포액의 온도를 상기 폴리머 입자를 구성하는 수지의 유리전이온도(Tg) 또는 용점(Tm)보다 20℃ 이상 낮은 상태로 도포액을 강화 섬유 패브릭에 부여하는 것을 특징으로 하는 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

강화 섬유 패브릭을 가열한 후, 액 고임부로 안내하는 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법에 의해 도포액 함침 강화 섬유 패브릭을 얻고, 얻어진 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 적어도 편면에 이형 시트를 부여해서 시트상 일체물로 한 후, 시트상 일체물을 인수하는 시트상 일체물의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

시트상 일체물을 형성한 후에 주합침을 행하는 시트상 일체물의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 시트상 일체물이 프리프레그인 시트상 일체물의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 기재된 시트상 일체물의 제조 방법에 의해 프리프레그를 얻고, 그 후 프리프레그를 슬릿하는 프리프레그 테이프의 제조 방법.

청구항 13

제 11 항에 기재된 시트상 일체물의 제조 방법에 의해 프리프레그를 얻고, 그 후 프리프레그를 경화시키는 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법.

청구항 14

제 12 항에 기재된 프리프레그 테이프의 제조 방법에 의해 프리프레그 테이프를 얻고, 그 후 프리프레그 테이프를 경화시키는 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 도포액 함침 강화 섬유 패브릭 및 시트상 일체물의 제조 방법에 관한 것이고, 특히 강화 섬유 패브릭에 도포액을 균일하게 함침하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

열가소성 수지나 열경화성 수지를 포함하는 매트릭스 수지를 강화 섬유로 보강한 섬유 강화 복합 재료(FRP)는 항공·우주용 재료, 자동차 재료, 산업용 재료, 압력 용기, 건축 재료, 하우징, 의료 용도, 스포츠 용도 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. 특히, 높은 역학 특성과 경량성이 필요한 경우에는 탄소 섬유 강화 복합 재료(CFRP)가 폭넓게 바람직하게 사용되고 있다. 한편, 역학 특성이나 경량성보다 비용이 우선되는 경우에는 유리 섬유 강화 복합 재료(GFRP)가 사용되는 경우가 있다. FRP는 강화 섬유속에 매트릭스 수지를 함침해서 중간 기재를 얻고, 이것을 적층, 성형하고, 또한 열경화성 수지를 사용한 경우에는 열경화시켜 FRP로 이루어지는 부재를 제조하고 있다. 상기 용도에서는 평면상 물질이나 그것을 접어 구부린 형태의 것이 많고, FRP의 중간 기재로서

도 1차원의 스트랜드나 로빙상 물질보다, 2차원의 시트상 물질 쪽이 부재를 제작할 때의 적층 효율이나 성형성의 관점에서 폭넓게 사용되고 있다.

[0003] 2차원의 시트상 중간 기재로서는 강화 섬유를 일방향으로 배열시킨 UD 기재나 강화 섬유로 이루어지는 직물 등에 매트릭스 수지를 함침시킨 프리프레그가 폭넓게 사용되고 있다. 특히, FRP의 역학 특성이 우선되는 경우에는 UD 기재가 사용되는 경우가 많다. 한편, 복잡 형상의 FRP를 제작하는 경우에는 부형성이 우수하고, 형상 추종성이 있는 직물이 사용되는 경우가 많다.

[0004] 프리프레그의 제조 방법의 하나인 핫멜트법은 매트릭스 수지를 용융한 후, 이형지 상에 코팅하고, 이것을 UD 기재나 직물 등의 상면, 하면에서 샌드위치한 적층 구조를 제작 후, 열과 압력으로 매트릭스 수지를 UD 기재나 직물의 내부에 함침 하는 것이다. 본 방법은 공정수가 많고, 또한 생산 속도도 올리지 못하고, 고비용이 되는 문제가 있었다.

[0005] 함침의 효율화로서는, 예를 들면 특허문헌 1과 같은 제안이 있었다. 이것은 유리 섬유를 용융 방사하고, 그것을 수렴해서 스트랜드나 로빙상으로 한 것을 열가소성 수지를 충족시킨 원추상의 유로를 갖는 액 고임에 통과시키는 방법이었다.

[0006] 한편, 시트상 물질의 양면에 동시에 도막 형성하는 방법이 특허문헌 2에 기재되어 있지만, 이것은 도막 형성시의 시트상 물질의 흔들림을 방지하기 위해서, 웹 가이드에 시트상 물질을 통과시키고, 그 후 파이프형 닥터로 도포하는 것이다.

[0007] 또한, 특허문헌 3에는 강화 섬유속을 열가소성 수지를 만족시킨 매니폴드를 통과시키고, 다이로부터 뽑아 내는 포트루전법에 있어서 다이를 초음파로 진동시켜 함침성을 높이는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 국제 공개 W02001/028951 팸플릿
(특허문헌 0002) 일본 특허 제3252278호 명세서
(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 평 1-178412호 공보

발명의 내용

[0009] 그러나, 특허문헌 1의 방법에서는 스트랜드나 로빙상 물질밖에 제조할 수 없고, 본 발명이 대상으로 하는 2차원 시트상 중간 기재인 프리프레그의 제조에는 적용할 수 없다. 또한, 특허문헌 1에서는 함침 효율을 향상시키기 위해서, 스트랜드나 로빙상 강화 섬유속 측면에 열가소성 수지의 유체를 맞추고 원추상 유로 내에서 난류를 적극적으로 발생시키고 있다. 이것은 강화 섬유속의 배열을 일부 흐트러뜨려 매트릭스 수지를 유입시키는 것을 의도하고 있다고 생각되지만, 이 사상을 직물에 적용하면, 직물의 평면성이 흐트러지거나 형상이 뒤틀어지거나 해서 프리프레그의 품위가 저하할뿐만 아니라, FRP의 역학 특성이 저하해버린다고 생각된다.

[0010] 또한, 특허문헌 2에 개시되는 기술에서는 수지를 도포하기 전의 웹 가이드에서의 찰과에 의해 보풀이 발생하고, 프리프레그의 품위가 나빠짐과 아울러, 직물의 장시간 주형성에는 한계가 있다고 생각된다. 또한, 특허문헌 2의 기술은 수지의 도공이며, 함침은 의도되어 있지 않다.

[0011] 특허문헌 3의 기술에서도, 수지가 도포되기 전에 직물은 좁은 통로를 지나가기 때문에 보풀이 발생하기 쉽고, 또한 그것이 매니폴드, 다이로 가지고 들어가기 때문에 다이에서 보풀이 막히기 쉬워, 직물의 장시간 주형성에는 한계가 있다고 생각된다.

[0012] 이와 같이, 직물 등 패브릭 형상에의 효율적인 도포액 부여 방법, 특히 2차원 시트상 중간 기재인 프리프레그의 효율적인 제조 방법은 아직 확립되어 있지 않았다.

[0013] 본 발명의 과제는 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법에 관해서, 보풀 발생을 억제하고, 또한 보풀이 막히지 않고 연속 생산이 가능하며, 또한 강화 섬유 패브릭에 도포액을 효율적으로 함침시켜, 생산 속도의 고속화가 가능한 도포액 함침 강화 섬유 패브릭 및 시트상 일체물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

- [0014] 상기의 과제를 해결하는 본 발명의 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법은 도포액이 저류된 도포부의 내부에, 강화 섬유 패브릭을 실질적으로 연직방향 하향으로 통과시켜 도포액을 강화 섬유 패브릭에 부여하는 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법으로서, 상기 도포부는 서로 연통된 액 고임부와 협착부를 구비하고, 상기 액 고임부는 강화 섬유 패브릭의 주행방향을 따라 단면적이 연속적으로 감소하는 부분을 갖고, 상기 협착부는 슬릿상의 단면을 갖고, 또한 액 고임부 상면보다 작은 단면적을 갖고, 액 고임부에 있어서의 단면적이 연속적으로 감소하는 부분의 연직방향 높이가 10mm 이상인 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법이다.
- [0015] 또한, 본 발명의 시트상 일체물의 제조 방법은 상기의 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법에 의해 도포액 함침 강화 섬유 패브릭을 얻고, 얻어진 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 적어도 편면에 이형 시트를 부여해서 시트상 일체물로 한 후, 시트상 일체물을 인수하는 시트상 일체물의 제조 방법이다.
- [0016] 또한, 본 발명의 프리프레그 테이프의 제조 방법은 상기의 프리프레그의 제조 방법에 의해 프리프레그를 얻고, 그 후 프리프레그를 슬릿하는 프리프레그 테이프의 제조 방법이다.
- [0017] 또한, 본 발명의 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법은 상기의 제조 방법에 의해 프리프레그 또는 프리프레그 테이프를 얻고, 그 후 프리프레그 또는 프리프레그 테이프를 경화시키는 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법이다.
- [0018] (발명의 효과)
- [0019] 본 발명의 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법에 의하면, 보풀에 의한 막힘을 대폭 억제, 방지할 수 있다. 또한, 강화 섬유 패브릭을 연속 또한 고속으로 주행시키는 것이 가능해지며, 도포액을 부여한 강화 섬유 패브릭의 생산성이 향상된다.
- [0020] 또한, 균일하게 도포액이 함침한 강화 섬유 패브릭을 얻는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 의한 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법 및 도포 장치를 나타내는 개략 횡단면도이다.
- 도 2는 도 1에 있어서의 도포부(20)의 부분을 확대한 상세 횡단면도이다.
- 도 3은 도 2에 있어서의 도포부(20)를, 도 2의 A의 방향으로부터 본 하면도이다.
- 도 4a는 도 2에 있어서의 도포부(20)를, 도 2의 B의 방향으로부터 본 경우의 도포부 내부의 구조를 설명하는 단면도이다.
- 도 4b는 도 4a에 있어서의 간극(26)에서의 도포액(2)의 흐름을 나타내는 단면도이다.
- 도 5는 폭 규제 기구의 설치예를 나타내는 도이다.
- 도 6은 도 2와는 다른 실시형태의 도포부(20b)의 상세 횡단면도이다.
- 도 7은 도 6과는 다른 실시형태의 도포부(20c)의 상세 횡단면도이다.
- 도 8은 도 6과는 다른 실시형태의 도포부(20d)의 상세 횡단면도이다.
- 도 9는 도 6과는 다른 실시형태의 도포부(20e)의 상세 횡단면도이다.
- 도 10은 본 발명과는 다른 실시형태의 도포부(30)의 상세 횡단면도이다.
- 도 11은 본 발명의 실시형태의 일레인 액 고임부 내에 바를 구비한 형태를 나타내는 도이다.
- 도 12는 본 발명을 사용한 프리프레그 제조 공정·장치의 예를 나타내는 개략도이다.
- 도 13은 본 발명을 사용한 다른 프리프레그 제조 공정·장치의 예의 개략도이다.
- 도 14는 본 발명을 사용한 다른 프리프레그 제조 공정·장치의 예의 개략도이다.
- 도 15는 본 발명을 사용한 다른 프리프레그 제조 공정·장치의 예의 개략도이다.
- 도 16은 본 발명의 일 실시형태에 의한 복수의 도포액 함침 강화 섬유 패브릭을 적층하는 형태의 예를 나타내는 도이다.

도 17은 본 발명의 일 실시형태에 의한 복수의 도포부를 구비하는 형태의 예를 나타내는 도이다.

도 18은 본 발명의 일 실시형태에 의한 복수의 도포부를 구비하는 다른 형태의 예를 나타내는 도이다.

도 19는 본 발명을 사용한 다른 프리프레그 제조 공정·장치의 예의 개략도이다.

도 20은 본 발명을 사용한 다른 프리프레그 제조 공정·장치의 예의 개략도이다.

도 21은 본 발명을 사용한 다른 프리프레그 제조 공정·장치의 개략도이다.

도 22는 본 발명을 사용한 다른 프리프레그 제조 공정·장치의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명의 바람직한 실시형태에 대해서, 도면에 근거해서 설명한다. 또한, 이하의 설명은 발명의 실시형태를 예시하는 것이며, 본 발명은 이것에 한정해서 해석되는 것은 아니고, 본 발명의 목적·효과를 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능하다.

[0023] <도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법 및 도포 장치의 개략>

[0024] 우선, 도 1에 의해 본 발명의 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법의 개략을 설명한다. 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 의한 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 방법 및 장치를 나타내는 개략 단면도이다. 도포 장치(100)에는 강화 섬유 패브릭(1a)을 실질적으로 연직방향 하향(Z)으로 주행시키는 주행 기구인 반송 롤(13, 14)과, 반송 롤(13, 14) 사이에 형성되고, 도포 기구인 도포액(2)이 모아지는 도포부(20)가 구비되어 있다. 또한, 도포 장치(100)의 전후에는 강화 섬유 패브릭(1a)을 권출하는 공급장치(11)와, 강화 섬유 패브릭(1)을 인출하는 닥 롤(12)과 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(1b)의 권취 장치(15)를 구비할 수 있고, 또한 도시하지 않지만 도포 장치(100)에는 도포액의 공급 장치가 구비되어 있다. 또한, 필요에 따라서는, 이형 시트(3)를 공급하는 이형 시트 공급 장치(16)를 구비할 수도 있다.

[0025] <강화 섬유 패브릭>

[0026] 여기에서, 강화 섬유로서는 탄소 섬유, 유리 섬유, 금속 섬유, 금속 산화물 섬유, 금속 질화물 섬유, 유기 섬유(아라미드 섬유, 폴리벤즈옥사졸 섬유, 폴리비닐알콜 섬유, 폴리에틸렌 섬유, 폴리아미드 섬유, 폴리에스테르 섬유, 셀룰로오스 또는 그 유도체로 이루어지는 섬유 등) 등을 예시할 수 있지만, 탄소 섬유를 사용하는 것이 FRP의 역학 특성, 경량성의 관점에서 바람직하다.

[0027] 본 발명에서 말하는, 강화 섬유 패브릭이란 강화 섬유를 다축으로 배열시켜서, 또는 랜덤 배치시켜서 시트화한 것이다. 즉, 그 자체로 시트로서의 형상을 가지고 있다. 구체적으로는, 직물이나 편물 등의 것 이외에, 강화 섬유를 2차원으로 다축 배치한 것이나, 부직포나 매트, 종이 등 강화 섬유를 랜덤 배향시킨 것을 들 수 있다. 이 경우, 강화 섬유는 바인더를 사용해서 결합, 또한 교락, 용착, 융착 등의 방법을 이용해서 시트화할 수도 있다. 직물로서는 평직, 능직, 새틴의 기본적인 직조직 이외에, 논 크림프 직물이나 바이어스 구조, 레노 직물, 다축 직물, 다중 직물 등의 형태를 채용할 수 있다. 바이어스 구조와 UD 구조를 조합시킨 직물, 즉 강화 섬유 패브릭의 주행방향으로 배열하는 섬유속과 이것에 대략 선대칭으로 비스듬히 교차하는 2시리즈의 섬유속에 의해 구성된 직물은 UD 구조에 의해 도포·함침 공정에서의 인장으로의 직물의 변형을 억제할뿐만 아니라, 바이어스 구조에 의한 유사 등방성도 겸비하고 있어 바람직한 형태이다. 또한, 다중 직물에서는 직물 상면/하면, 또한 직물 내부의 구조·특성을 각각 설계할 수 있는 이점이 있다. 편물에서는 도포·함침 공정에서의 형태 안정성을 고려하면 경편이 바람직하지만, 통 형상 편물인 블레이드를 사용할 수도 있다.

[0028] 강화 섬유 패브릭의 두께는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 필요로 되는 FRP 성능과 도포 공정의 안정성을 감안해서 결정하면 좋다. 협착부에서의 통과성을 고려하면, 1mm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.3mm 이하이다.

[0029] 강화 섬유 패브릭은 목적에 따라 적절한 것을 시장에서 입수, 제작가능하지만, 그 일례를 이하에 기재한다. 직물로서는, 예를 들면 Toray Industries, Inc.제 "TORAYCA(등록상표)" 크로스(cloths)의 C06142, C06347B, C05642 등, HEXCEL제 "HexForce(등록상표)" Fabrics나 "PrimeTex(등록상표)"의 84, G0801, XAGP282P, 43195, G0939, G0803, 43364, XSGP196P, SGP203CS, XC1400, 48200, 48287, 46150, "Injectex(등록상표)" Fabrics의 GB201, G0986, G0926 등, 탄소 섬유와 유리 섬유의 하이브리드 직물인 G1088, G0874, G0973, 43743 등, 아라미드 섬유 직물인 20796, 21263, Quartz 직물인 610, 593 등을 들 수 있다. 부직포·매트·종이로서는, 예를 들면

Toray Industries, Inc.제 "TORAYCA(등록상표)" 매트 B030, B050, BV03 등이나 Oribest Co., Ltd.제 "Carbolight(등록상표)"의 CEO-030, CBP-030, ZX-020 등을 들 수 있다.

[0030] 또한, 강화 섬유 패브릭의 물을 거는 크릴에는 강화 섬유 패브릭을 인출할 때에 장력 제어 기구가 부여되어 있는 것이 바람직하다.

[0031] <강화 섬유 패브릭의 평활화>

[0032] 본 발명에 있어서는 강화 섬유 패브릭의 표면 평활성을 높게 함으로써, 도포부에서의 도포액의 도포량의 균일성을 향상시킬 수 있다. 이 때문에, 강화 섬유 패브릭을 평활화 처리한 후, 도포부로 안내할 수 있다. 평활화 처리법은 특별히 제한은 없지만, 대향 롤 등 평활한 면을 가진 부재를 물리적으로 압박하는 방법 등을 예시할 수 있다. 평활한 면을 가진 부재를 물리적으로 압박하는 방법은 간편하고 강화 섬유의 배열을 흐트러뜨리기 어렵기 때문에 바람직하다. 보다 구체적으로는 캘린더 가공 등을 사용할 수 있다.

[0033] <강화 섬유 패브릭의 예열>

[0034] 또한, 본 발명에 있어서, 강화 섬유 패브릭을 가열한 후 도포부로 안내하면, 도포액의 온도 저하를 억제하고 도포액의 점도 균일성을 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 강화 섬유 패브릭은 도포액 온도 근방까지 가열되는 것이 바람직하지만, 이를 위한 가열 수단으로서는 공기 가열, 적외선 가열, 원적외선 가열, 레이저 가열, 접촉 가열, 열매 가열(스티프 등) 등 다양한 수단을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 적외선 가열은 장치가 간편하고, 또한 강화 섬유 패브릭을 직접 가열할 수 있기 때문에, 주행 속도가 빨라도 소망의 온도까지 효율적으로 가열이 가능하여 바람직하다.

[0035] <도포액>

[0036] 본 발명에서 사용하는 도포액은 부여하는 목적에 따라 적당히 선택할 수 있지만, 예를 들면 프리프레그의 제조에 적용하는 경우에는 매트릭스 수지의 도포액을 사용할 수 있다. 본 발명에 의해 얻어지는 매트릭스 수지가 도포된 도포액 함침 강화 섬유 패브릭은 강화 섬유 패브릭에 매트릭스 수지가 함침한 상태가 되고, 그대로 시트상 프리프레그로서 적층, 성형해서 FRP로 이루어지는 부재를 얻을 수 있다. 함침도는 도포부의 설계나, 도포 이후의 추(追)함침에 의해 제어할 수 있다. 매트릭스 수지로서는 용도에 따라 적당히 선택가능하지만, 열가소성 수지나 열경화성 수지를 사용하는 것이 일반적이다. 매트릭스 수지는 가열해서 용융시킨 용융 수지이어도 실온에서 액상의 것이어도 좋다. 또한, 용매를 사용해서 용액이나 바니시화한 것이어도 좋다.

[0037] 매트릭스 수지로서는 열가소성 수지나 열경화성 수지, 광경화성 수지 등 FRP에 일반적으로 사용되는 것을 사용할 수 있다. 또한, 이들은 실온에서 액체이면 그대로 사용해도 좋고, 실온에서 고체나 점조 액체이면, 가온해서 저점도화하거나 또는 용융해서 용액으로서 사용해도 좋고, 용매에 용해해서 용액이나 바니시화해서 사용해도 좋다.

[0038] 열가소성 수지로서는 주쇄에, 탄소·탄소 결합, 아미드 결합, 이미드 결합, 에스테르 결합, 에테르 결합, 카보네이트 결합, 우레탄 결합, 요소 결합, 티오에테르 결합, 술폰 결합, 이미다졸 결합, 카르보닐 결합으로부터 선택되는 결합을 갖는 폴리머를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 폴리아크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리아미드(PA), 아라미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트(PC), 폴리페닐렌술폰(PPS), 폴리벤즈이미다졸(PBI), 폴리이미드(PI), 폴리에테리미드(PEI), 폴리술폰(PSU), 폴리에테르술폰(PES), 폴리에테르케톤(PEK), 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리에테르케톤케톤(PEKK), 폴리아릴에테르케톤(PAEC), 폴리아미드이미드(PAI) 등을 예시할 수 있다. 항공기 용도 등의 내열성이 요구되는 분야에서는 PPS, PES, PI, PEI, PSU, PEEK, PEKK, PAEC 등이 바람직하다. 한편, 산업 용도나 자동차 용도 등에서는 성형 효율을 높이기 위해서, 폴리프로필렌(PP) 등의 폴리올레핀이나 PA, 폴리에스테르, PPS 등이 바람직하다. 이들은 폴리머이어도 좋고, 저점도, 저온 도포를 위해, 올리고머나 모노머를 사용해도 좋다. 물론, 이들은 목적에 따라서, 공중합되어 있어도 좋고, 각종을 혼합해서 폴리머 블렌드 또는 폴리머 알로이로서 사용할 수도 있다.

[0039] 열경화성 수지로서는 에폭시 수지, 말레이미드 수지, 폴리이미드 수지, 아세틸렌 말단을 갖는 수지, 비닐 말단을 갖는 수지, 알릴 말단을 갖는 수지, 나딕산 말단을 갖는 수지, 시안산 에스테르 말단을 갖는 수지를 들 수 있다. 이들은 일반적으로 경화제나 경화 촉매와 조합시켜 사용할 수 있다. 또한, 적당히, 이들의 열경화성 수지를 혼합해서 사용하는 것도 가능하다.

[0040] 본 발명에 적합한 열경화성 수지로서 내열성, 내약품성, 역학 특성이 우수한 점에서 에폭시 수지가 바람직하게 사용된다. 특히, 아민류, 페놀류, 탄소·탄소 이중 결합을 갖는 화합물을 전구체로 하는 에폭시 수지가 바람직

하다. 구체적으로는, 아민류를 전구체로 하는 에폭시 수지로서 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄, 트리글리시딜-p-아미노페놀, 트리글리시딜-m-아미노페놀, 트리글리시딜아미노 크레졸의 각종 이성체, 페놀류를 전구체로 하는 에폭시 수지로서, 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 비스페놀S형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 탄소·탄소 이중 결합을 갖는 화합물을 전구체로 하는 에폭시 수지로서는 지환식 에폭시 수지 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되지 않는다. 또한, 이들의 에폭시 수지를 브로모화한 브로모화 에폭시 수지도 사용된다. 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄으로 대표되는 방향족 아민을 전구체로 하는 에폭시 수지는 내열성이 양호하고 강화 섬유와의 접착성이 양호하기 때문에, 본 발명에 가장 적합하다.

[0041] 열경화성 수지는 경화제와 조합시켜 바람직하게 사용된다. 예를 들면, 에폭시 수지의 경우에는, 경화제는 에폭시기와 반응할 수 있는 활성기를 갖는 화합물이면 이것을 사용할 수 있다. 바람직하게는 아미노기, 산무수물기, 아지도기를 갖는 화합물이 적합하다. 구체적으로는 디시안디아미드, 디아미노디페닐술폰의 각종 이성체, 아미노벤조산 에스테르류가 적합하다. 구체적으로 설명하면, 디시안디아미드는 프리프레그의 보존성이 우수하기 때문에 즐겨 사용된다. 또한, 디아미노디페닐술폰의 각종 이성체는 내열성이 양호한 경화물을 주기 때문에, 본 발명에는 가장 적합하다. 아미노 벤조산 에스테르류로서는 트리메틸렌글리콜디-p-아미노벤조에이트나 네오펜틸글리콜디-p-아미노벤조에이트가 즐겨 사용되고, 디아미노디페닐술폰과 비교해서 내열성이 떨어지지만, 인장 강도가 우수하기 때문에, 용도에 따라 선택해서 사용된다. 또한, 물론 필요에 따라 경화 촉매를 사용하는 것도 가능하다. 또한, 도포액의 가용 시간을 향상시키는 의미에서, 경화제나 경화 촉매와 착체 형성이 가능한 착화제를 병용하는 것도 가능하다.

[0042] 또한, 본 발명에서는 열경화성 수지에 열가소성 수지를 혼합해서 사용하는 것도 바람직하다. 열경화성 수지와 열가소성 수지의 혼합물은 열경화성 수지를 단독으로 사용한 경우보다 양호한 결과를 준다. 이것은 열경화성 수지가 일반적으로 무른 결점을 가지면서 오토클레이브에 의한 저압 성형이 가능한 것에 대해서, 열가소성 수지가 일반적으로 강인한 이점을 가지면서 오토클레이브에 의한 저압 성형이 곤란하다는 이율배반한 특성을 나타내기 때문에, 이들을 혼합해서 사용함으로써 물성과 성형성의 균형을 잡을 수 있기 때문이다. 혼합해서 사용하는 경우는 프리프레그를 경화시켜 이루어지는 FRP의 역학 특성의 관점에서 열경화성 수지를 50질량%보다 많이 포함하는 것이 바람직하다.

[0043] <폴리머 입자>

[0044] 또한, 본 발명에서는 폴리머 입자를 포함한 도포액을 사용하면, 얻어지는 CFRP의 인성이나 내충격성을 향상시킬 수 있어 바람직하다. 이 때, 폴리머 입자의 유리전이온도(Tg) 또는 용점(Tm)은 도포액 온도보다 20℃ 이상 높게 하면, 도포액 중에서 폴리머 입자의 형태를 유지하기 쉬워 바람직하다. 폴리머 입자의 Tg는 온도 변조 DSC를 사용하여, 이하의 조건으로 측정할 수 있다. 온도 변조 DSC 장치로서는 TA Instruments, Inc.제 Q1000 등이 바람직하며, 질소 분위기 하, 고순도 인듐으로 교정해서 사용할 수 있다. 측정 조건은, 승온 속도는 2℃/분, 온도 변조 조건은 주기 60초, 진폭 1도로 할 수 있다. 이것으로 얻어진 전열류로부터 가역 성분을 분리하고, 계단상 시그널의 중점의 온도를 Tg로 할 수 있다.

[0045] 또한, Tm은 통상의 DSC에서 승온 속도 10℃/분으로 측정하고, 용해에 상당하는 피크상 시그널의 피크 톱 온도를 Tm으로 할 수 있다.

[0046] 또한, 폴리머 입자로서는 도포액에 녹지 않는 것이 바람직하고, 이러한 폴리머 입자로서는 예를 들면 W02009/142231 팜플릿 기재 등을 참조하여, 적절한 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 폴리아미드나 폴리아미드를 바람직하게 사용할 수 있고, 우수한 인성 때문에 내충격성을 크게 향상시킬 수 있는 폴리아미드는 가장 바람직하다. 폴리아미드로서는 나일론 12, 나일론 11, 나일론 6, 나일론 66이나 나일론 6/12 공중합체, 일본 특허 공개 평 01-104624호 공보의 실시예 1에 기재된 에폭시 화합물에 의해 세미 IPN(고분자 상호 침입 망목 구조)화된 나일론(세미 IPN 나일론) 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 이 열가소성 수지 입자의 형상으로서의 구상 입자이든 비구상 입자이든, 또한 다공질 입자이든 좋지만, 구상의 쪽이 수지의 유동 특성을 저하시키지 않기 때문에, 본 발명의 제조법에서는 특히 바람직하다. 또한, 구상이면 응력 집중의 기점이 없고, 높은 내충격성을 준다는 점에서도 바람직한 형태이다.

[0047] 폴리아미드 입자의 시판품으로서 SP-500, SP-10, TR-1, TR-2, 842P-48, 842P-80(이상, Toray Industries, Inc.제), "Orgasol(등록상표)" 1002D, 2001UD, 2001EXD, 2002D, 3202D, 3501D, 3502D(이상, Arkema K. K.제), "Grilamid(등록상표)" TR90(Emser Werke, Inc.제), "TROGAMID(등록상표)" CX7323, CX9701, CX9704(Degussa AG 제) 등을 사용할 수 있다. 이들의 폴리아미드 입자는 단독으로 사용해도 복수를 병용해도 좋다.

- [0048] 또한, CFRP의 층간 수지층을 고인성화하기 위해서는 폴리머 입자를 층간 수지층에 유지하게 두는 것이 바람직하다. 그 때문에, 폴리머 입자의 수 평균 입경은 $5\sim 50\mu\text{m}$ 의 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $7\sim 40\mu\text{m}$ 의 범위, 더욱 바람직하게는 $10\sim 30\mu\text{m}$ 의 범위이다. 수 평균 입경을 $5\mu\text{m}$ 이상으로 함으로써, 입자가 강화 섬유의 속에 침입하지 않고, 얻어지는 섬유 강화 복합 재료의 층간 수지층에 유지될 수 있다. 수 평균 입경을 $50\mu\text{m}$ 이하로 함으로써, 프리프레그 표면의 매트릭스 수지층의 두께를 적정화하고, 나아가서는 얻어지는 CFRP에 있어서, 섬유 질량 함유율을 적정화할 수 있다.
- [0049] <도포액 점도>
- [0050] 본 발명에서 사용하는 도포액으로서는 공정 통과성·안정성의 관점에서 최적인 점도를 선택하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 점도를 $1\sim 60\text{Pa}\cdot\text{s}$ 의 범위로 하면, 협착부 출구에서의 액 드립을 억제함과 아울러 강화 섬유 패브릭의 고속 주행성, 안정 주행성을 향상시킬 수 있어 바람직하다. 여기에서, 점도는 변형 속도 3.14s^{-1} 로 액 고임부에서의 도포액 온도에서 측정한 것을 말한다. 측정 장치로서는 평행 원반형이나 콘형 등의 점탄성 측정 장치를 사용할 수 있다. 도포액의 점도는 보다 바람직하게는 $10\sim 30\text{Pa}\cdot\text{s}$ 이다.
- [0051] <도포 공정>
- [0052] 도 1을 참조하여 설명하면, 도포 장치(100)에 있어서의 도포액(2)을 강화 섬유 패브릭(1a)에 부여하는 방법은 강화 섬유 패브릭(1a)을 넘 물(12)에 의해 인출하고, 강화 섬유 패브릭(1a)을 도포부(20)에 실질적으로 연직방향 하향(Z)으로 통과시켜 강화 섬유 패브릭(1a)의 양면에 도포액(2)을 부여하는 것이다. 이것에 의해, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(1b)을 얻을 수 있다.
- [0053] 또한, 필요에 따라서, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(1b)의 적어도 편면에 이형 시트(3)를 부여하고, 권취 장치(15)로 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(1b)과 이형 시트(3)를 동시에 권취해도 좋다. 특히, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(1b)에 부여된 도포액(2)이 반송 물(14)에 이르러도, 도포액(2)의 일부 또는 전부가 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(1b) 표면에 존재하고, 또한 유동성이나 점착성이 높은 경우에는 이형 시트(3)에 의해, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(1b) 표면의 도포액(2)의 일부가 반송 물(14)로 전사되는 것을 막을 수 있다. 또한, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(1b)끼리의 점착도 막을 수 있어, 후공정에서의 취급이 용이해진다. 이형 시트로서는 상기 효과를 나타내는 것이면 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 이형지의 것 이외에, 유기 폴리머 필름 표면에 이형제를 도포한 것 등을 들 수 있다.
- [0054] 다음에, 도 2~4에 의해, 강화 섬유 패브릭(1a)에의 도포액(2)의 부여 공정에 대해서 상술한다. 도 2는 도 1에 있어서의 도포부(20)를 확대한 상세 횡단면도이다. 도포부(20)는 소정의 간극(D)을 두고 대향하는 벽면 부재(21a, 21b)를 구비하고, 벽면 부재(21a, 21b) 사이에는 연직방향 하향(Z)(즉, 강화 섬유 패브릭의 주행방향)으로 단면적이 연속적으로 감소하는 액 고임부(22)와, 액 고임부(22)의 하방(강화 섬유 패브릭(1a)의 반출측)에 위치하고, 액 고임부(22)의 상면(강화 섬유 패브릭(1a)의 도입측)의 단면적보다 작은 단면적을 갖는 슬릿상의 협착부(23)가 형성되어 있다. 도 2에 있어서, 강화 섬유 패브릭(1a)은 지면의 깊이방향으로 배열되어 있다.
- [0055] 도포부(20)에 있어서, 액 고임부(22)에 도입된 강화 섬유 패브릭(1a)은 그 주위의 도포액(2)을 수반하면서, 연직방향 하향(Z)으로 주행한다. 그 때, 액 고임부(22)의 단면적은 연직방향 하향(Z)(강화 섬유 패브릭(1a)의 주행방향)을 향해서 감소하기 때문에, 수반하는 도포액(2)은 서서히 압축되어 액 고임부(22)의 하부를 향함에 따라 도포액(2)의 압력이 증대한다. 액 고임부(22)의 하부의 압력이 높아지면, 상기 수반 액류가 그 이상은 하부로 유동하기 어려워져, 벽면 부재(21a, 21b) 방향으로 흐르고, 그 후 벽면 부재(21a, 21b)에 방해되어 상방으로 흐르게 된다. 결과, 액 고임부(22) 내에서는 강화 섬유 패브릭(1a)의 평면과, 벽면 부재(21a, 21b) 벽면을 따른 순환류(T)를 형성한다. 이것에 의해, 만일 강화 섬유 패브릭(1a)이 보풀을 액 고임부(22)에 가지고 들어온다고 해도 보풀은 순환류(T)를 따라 운동하고, 액압이 큰 액 고임부(22) 하부나 협착부(23)에 접근할 수 없다. 또한, 아래에서 말하는 바와 같이, 기포가 보풀에 부착함으로써 보풀이 순환류(T)로부터 상방으로 이동하고, 액 고임부(22)의 상부 액면 부근을 통과한다. 그 때문에, 보풀이 액 고임부(22)의 하부 및 협착부(23)에 막히는 것이 방지될뿐만 아니라, 체류하는 보풀은 액 고임부(22)의 상부 액면으로부터 용이하게 회수되는 것도 가능해진다. 또한, 강화 섬유 패브릭(1a)을 고속으로 주행시킨 경우, 상기의 액압은 더욱 증대하기 때문에, 보풀의 배제 효과가 보다 높아진다. 그 결과, 강화 섬유 패브릭(1a)에 의해 고속으로 도포액(2)을 부여하는 것이 가능해지며, 생산성이 크게 향상된다.
- [0056] 또한, 상기의 증대한 액압에 의해, 도포액(2)이 강화 섬유 패브릭(1a)의 내부에 함침되기 쉬워지는 효과가 있다. 이것은 강화 섬유속과 같은 다공질체에 도포액이 함침될 때, 그 함침도가 도포액의 압력으로 증대하는 성

질(다르시의 법칙)에 근거한다. 이것에 대해서도, 강화 섬유 패브릭(1a)을 보다 고속으로 주행시킨 경우, 액압이 보다 증대함으로써 함침 효과를 보다 높일 수 있다. 또한, 도포액(2)은 강화 섬유 패브릭(1a)의 내부에 잔류하는 기포와 기/액 치환으로 함침되지만, 기포는 상기의 액압과 부력에 의해 강화 섬유 패브릭(1a)의 내부의 간극을 통과해서, 강화 섬유 패브릭의 면에 평행한 방향(연직방향 상향)으로 배출된다. 이 때, 기포는 함침해 오는 도포액(2)을 밀어내지 않고 배출되기 때문에, 함침을 저해하지 않는 효과도 있다. 또한, 기포의 일부는 강화 섬유 패브릭(1a)의 표면으로부터 면외방향(법선방향)으로 배출되지만, 이 기포도 상기의 액압과 부력에 의해 신속하게 연직방향 상향으로 배출되기 때문에, 함침 효과가 높은 액 고임부(22)의 하부에 유지되지 않고, 효율 좋게 기포의 배출이 진행되는 효과도 있다. 이들의 효과에 의해, 강화 섬유 패브릭(1a)에 도포액(2)을 효율적으로 함침시키는 것이 가능해지고, 그 결과 도포액(2)이 균일하게 함침된 고품질의 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(1b)을 얻는 것이 가능해진다.

[0057] 이 때, 단면적이 연속적으로 감소하는 연직방향 높이(H)(도 6~9를 참조)는 10mm 이상으로 한다. 이것에 의해, 강화 섬유 패브릭(1a)에 의해 수반된 도포액(2)이 압축 작용을 받는 구간이다, 액 고임부(22)의 단면적이 연속적으로 감소하는 영역(22a)의 길이가 확보되어, 액 고임부(22)의 하부에서 발생하는 액압을 충분히 증대시킬 수 있다. 그 결과, 액압에 의해 보풀이 협착부(23)에 막히는 것을 방지하고, 또한 액압에 의해 도포액(2)이 강화 섬유 패브릭(1a)에 함침되는 효과를 얻을 수 있다. 또한, 도 2에서는 액 고임부(22) 전체가 단면적이 연속적으로 감소하는 영역으로 되어 있다. 또한, 도 2에 나타난 형태는 순환류(T)의 영역을 크게 취할 수 있기 때문에, 보풀이 협착부를 막는 것을 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 상술한 단면적이 연속적으로 감소하는 연직방향 높이(H)는 바람직하게는 50mm 이상이다. 연직방향 높이(H)의 상한으로서는 특별히 제한은 없지만, 장치 중량이나 장치의 크기의 증대를 고려하면, 200mm 정도 이하로 하는 것이 실용적이다.

[0058] 또한, 상기의 증대한 액압에 의해, 강화 섬유 패브릭(1a)이 간극(D)의 중앙에 자동적으로 조심(調心)되고, 강화 섬유 패브릭(1a)이 액 고임부(22)나 협착부(23)의 벽면에 직접 찰과되지 않아, 여기에서의 보풀 발생을 억제하는 효과도 있다. 이것은 외란 등에 의해 강화 섬유 패브릭(1a)이 간극(D) 중 하나에 접근한 경우, 접근한 측에서는 보다 좁은 간극에 도포액(2)이 압입되어 압축되기 때문에, 접근한 측에서 액압이 보다 증대하여 강화 섬유 패브릭(1a)을 간극(D)의 중앙으로 되돌리기 위해서이다.

[0059] 협착부(23)는 액 고임부(22)의 상면보다 단면적이 작게 설계된다. 도 2나 도 4로부터 이해되는 대로 오로지 강화 섬유 패브릭에 의한 유사 평면의 수선방향의 길이가 작은, 즉 부재 사이의 간격이 좁은 것으로 단면적은 작아진다. 이것은 상기 와 같이 협착부에서 액압을 높게 함으로써, 함침이나 자동 조심 효과를 얻기 위해서이다. 또한, 협착부(23)의 최상부의 면의 단면 형상은 액 고임부(22)의 최하부의 면의 단면 형상과 일치시키는 것이, 강화 섬유 패브릭(1a)의 주행성이나 도포액(2)의 흐름 제어의 관점에서 바람직하지만, 필요에 따라 협착부(23) 쪽을 약간 크게 해도 좋다.

[0060] 여기에서, 도 2의 도포부(20)에서는 강화 섬유 패브릭(1a)이 완전히 연직방향 하향(Z)(수평면으로부터 90°)으로 주행하고 있지만, 이것에 한정되지 않고, 상기의 보풀 회수, 기포의 배출 효과가 얻어지고, 강화 섬유 패브릭(1a)이 안정하게 연속 주행가능한 범위에서, 실질적으로 연직방향 하향이든 좋다.

[0061] 또한, 강화 섬유 패브릭(1a)에 부여되는 도포액(2)의 총량은 협착부(23)의 간극(D)에서 제어가능하며, 예를 들면 강화 섬유 패브릭(1a)에 부여하는 도포액(2)의 총량을 많게 하고 싶은(단위면적당 질량을 많게 하고 싶은) 경우는 간극(D)이 넓어지도록 벽면 부재(21a, 21b)를 설치하면 좋다.

[0062] 도 3은 도포부(20)를 도 2의 A의 방향으로부터 본 하면도이다. 도포부(20)에는 강화 섬유 패브릭(1a)의 배열방향 양단으로부터 도포액(2)이 누설되는 것을 막기 위한 측판 부재(24a, 24b)가 설치되어 있으며, 벽면 부재(21a, 21b)와 측벽 부재(24a, 24b)로 둘러싸인 공간에 협착부(23)의 출구(25)가 형성되어 있다. 여기에서, 출구(25)는 슬릿상을 하고 있고, 단면 에스펙트비(도 3의 Y/D)는 도포액(2)을 부여하고 싶은 강화 섬유 패브릭(1a)의 형상에 맞춰서 설정하면 좋다.

[0063] 도 4a는 도포부(20)를 B의 방향으로부터 본 경우의 도포부 내부의 구조를 설명하는 단면도이다.

[0064] 도 4b는 간극(26)에서의 도포액(2)의 흐름을 나타내고 있다. 간극(26)이 크면 도포액(2)에는 R의 방향으로 맴돌이가 발생한다. 이 맴돌이(R)는 액 고임부(22)의 하부에서는 외측을 향하는 흐름(Ra)이 되기 때문에, 강화 섬유 패브릭의 단부를 변형시켜버리는 경우나 특히 강화 섬유 패브릭이 직물인 경우에는 강화 섬유 사이의 간격을 넓혀버리고, 그 때문에 도포액 함침 강화 섬유 패브릭으로 했을 때에 강화 섬유의 배열 불균일을 발생할 가능성이 있다. 한편, 액 고임부(22)의 상부에서는 내측을 향하는 흐름(Rb)이 되기 때문에, 강화 섬유 패브릭(1a)이 폭방

향으로 압축되어, 그 단부가 접혀져 버리는 경우가 있다.

[0065] 그래서, 본 발명에 있어서는 간극(26)을 작게 하는 폭 규제를 행하여, 단부에서의 땀몰이의 발생을 억제하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 액 고임부(22)의 폭(L), 즉 측판 부재(24a와 24b)의 간격(L)은 협착부(23)의 직하에서 측정한 강화 섬유 패브릭의 폭(W)과 이하의 관계를 충족시키도록 구성하는 것이 바람직하다.

[0066] $L \leq W + 10(\text{mm})$

[0067] 이것에 의해, 단부에서의 땀몰이 발생이 억제되어 강화 섬유 패브릭(1a)의 단부에서의 변형이나 접힘을 억제할 수 있고, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(1b)의 전체 폭(W)에 걸쳐서 균일하게 강화 섬유가 배열된, 고품위로 안정성이 높은 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(1b)을 얻을 수 있다. 또한, 이 기술을 프리프레그에 적용한 경우에는 프리프레그의 품위, 품질을 향상시킬뿐만 아니라, 이것을 사용해서 얻어지는 FRP의 역학 특성이나 품질을 향상시킬 수 있다. L과 W의 관계는 보다 바람직하게는 $L \leq W + 2(\text{mm})$ 으로 하면, 강화 섬유 패브릭의 단부에서의 변형이나 접힘을 더욱 억제할 수 있다.

[0068] 또한, L의 하한은 $W - 5(\text{mm})$ 이상이 되도록 조정하는 것이, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(1b)의 폭방향 치수의 균일성을 향상시키는 관점에서 바람직하다.

[0069] 또한, 이 폭 규제는 액 고임부(22) 하부의 높은 액압에 의한 땀몰이(R) 발생을 억제하는 관점에서, 적어도 액 고임부(22)의 하부(도 4a의 G의 위치)에서 행하는 것이 바람직하다. 또한, 이 폭 규제는 보다 바람직하게는 액 고임부(22)의 전체 영역에서 행하면, 땀몰이(R)의 발생을 거의 완전히 억제할 수 있고, 그 결과 강화 섬유 패브릭의 단부에서의 변형이나 접힘을 거의 완전히 억제하는 것이 가능해진다.

[0070] 또한, 상기 폭 규제는 상기 간극(26)의 땀몰이 억제의 관점에서는 액 고임부(22)만이어도 좋지만, 협착부(23)도 마찬가지로 행하면 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(1b)의 측면에 과잉한 도포액(2)이 부여되는 것을 억제하는 관점에서 바람직하다.

[0071] <폭 규제 기구>

[0072] 상기에서는 폭 규제를 측판 부재(24a, 24b)가 담당하는 경우를 나타냈지만, 도 5에 나타난 바와 같이, 측벽 부재(24a, 24b) 사이에 폭 규제 기구(27a, 27b)를 설치하고, 이러한 기구로 폭 규제를 행할 수도 있다. 이것에 의해, 폭 규제 기구에 의해 규제되는 폭을 자재로 변경 가능함으로써 하나의 도포부에 의해, 다양한 폭의 도포액 함침 강화 섬유 패브릭을 제조할 수 있는 관점에서 바람직하다. 여기에서, 협착부의 직하에 있어서의 강화 섬유 패브릭의 폭(W)과 상기 폭 규제 기구 하단에 있어서 폭 규제 기구에 의해 규제되는 폭(L2)의 관계는 $L2 \leq W + 10(\text{mm})$ 으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $L2 \leq W + 2(\text{mm})$ 이다. 또한, L2의 하한은 $W - 5(\text{mm})$ 이상이 되도록 조정하는 것이, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(1b)의 폭방향 치수의 균일성을 향상시키는 관점에서 바람직하다. 폭 규제 기구의 형상 및 재질에 특별히 제한은 없지만, 판 형상의 부시이면 간편하여 바람직하다. 또한, 상부, 즉 액면에 가까운 장소에서는 벽면 부재(21a, 21b)와의 간격보다 작은 폭(도 5 참조. 「Z방향으로부터 본 도」 중, 폭 규제 기구의 상하방향의 길이를 가리킴)을 가짐으로써, 도포액의 수평방향의 흐름을 방해하지 않도록 할 수 있어 바람직하다. 한편, 폭 규제 기구의 중간부로부터 하부에 걸쳐서는 도포부의 내부 형상에 따른 형상으로 하는 것이 액 고임부에서의 도포액의 체류를 억제할 수 있고, 도포액의 열화를 억제할 수 있음으로써 바람직하다. 이 의미로부터, 폭 규제 기구는 협착부(23)까지 삽입되는 것이 바람직하다. 도 5는 폭 규제 기구로서 판 형상 부시의 예를 나타내고 있지만, 부시의 중간보다 하부가 액 고임부(22)의 테이퍼 형상을 따라 협착부(23)까지 삽입되는 예를 나타내고 있다. 도 5에는 L2이 액면으로부터 출구까지 일정한 예를 나타내고 있지만, 폭 규제 기구의 목적을 달성하는 범위에서 부위에 따라 규제하는 폭을 변경해도 좋다. 폭 규제 기구는 임의의 방법으로 도포부(20)에 고정할 수 있지만, 판 형상 부시의 경우에는 상하방향으로 복수의 부위에 고정함으로써, 고액압에 의한 판 형상 부시의 변형에 의한 규제 폭의 변동을 억제할 수 있다. 예를 들면, 상부는 스테이를 사용하고, 하부는 도포부에 끼워 넣게 되면, 폭 규제 기구에 의한 폭의 규제가 용이하여 바람직하다.

[0073] <액 고임부의 형상>

[0074] 상기에서 상술한 바와 같이, 본 발명에 있어서는 액 고임부(22)에서 강화 섬유 패브릭의 주행방향으로 단면적이 연속적으로 감소함으로써, 강화 섬유 패브릭의 주행방향으로 액압을 증대시키는 것이 중요하지만, 여기에서 강화 섬유 패브릭의 주행방향으로 단면적이 연속적으로 감소한다는 주행방향으로 연속적으로 액압을 증대가능하면, 그 형상에는 특별히 제한은 없다. 액 고임부의 횡단면도에 있어서, 테이퍼 형상(직선 형상)이거나, 나팔 형상 등과 같이 곡선적인 형태를 나타내도 좋다. 또한, 단면적 감소부는 액 고임부 전체 길이에 걸쳐서 연속해도 좋고, 본 발명의 목적, 효과가 얻어지는 범위이면, 일부에 단면적이 감소하지 않는 부분이나 반대

로 확대하는 부분을 포함하고 있어도 좋다. 이들에 대해서, 이하에 도 6~9에서 예를 들어 상술한다.

- [0075] 도 6은 도 2와는 다른 실시형태의 도포부(20b)의 상세 횡단면도이다. 액 고임부(22)를 구성하는 벽면 부재(21c, 21d)의 형상이 상이한 것 이외에는 도 2의 도포부(20)와 같다. 도 6의 도포부(20b)와 같이, 액 고임부(22)가 연직방향 하향(Z)으로 단면적이 연속적으로 감소하는 영역(22a)과, 단면적이 감소하지 않는 영역(22b)으로 나뉘어져 있어도 좋다. 이 때, 상술한 바와 같이, 단면적이 연속적으로 감소하는 연직방향 높이(H)는 10mm 이상이며, 바람직하게는 50mm 이상이면, 보풀 막힘 방지와 함침 효과를 향상시킬 수 있다.
- [0076] 여기에서, 도 2의 도포부(20)나 도 6의 도포부(20b)와 같이, 액 고임부(22)의 단면적이 연속적으로 감소하는 영역(22a)을 테이퍼 형상으로 하는 경우, 테이퍼의 개방 각도(θ)는 작은 쪽이 바람직하고, 구체적으로는 예각(90° 이하)으로 하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 액 고임부(22)의 단면적이 연속적으로 감소하는 영역(22a)(테이퍼부)에서 도포액(2)의 압축 효과를 향상시키고, 높은 액압을 쉽게 얻을 수 있다.
- [0077] 도 7은 도 6과는 다른 실시형태의 도포부(20c)의 상세 횡단면도이다. 액 고임부(22)를 구성하는 벽면 부재(21e, 21f)의 형상이 2단 테이퍼 형상으로 되어 있는 것 이외에는 도 6의 도포부(20b)와 같다. 이와 같이, 액 고임부(22)의 단면적이 연속적으로 감소하는 영역(22a)을 2단 이상의 다단 테이퍼부로 구성해도 좋다. 이 때, 협착부(23)에 가장 가까운 테이퍼부의 개방 각도(θ)를 예각으로 하는 것이, 상기의 압축 효과를 높이는 관점에서 바람직하다. 또한 이 경우에도, 액 고임부(22)의 단면적이 연속적으로 감소하는 영역(22a)의 높이(H)를 10mm 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 바람직한 단면적이 연속적으로 감소하는 연직방향 높이(H)는 50mm 이상이다. 도 7과 같이 액 고임부(22)의 단면적이 연속적으로 감소하는 영역(22a)을 다단의 테이퍼부로 함으로써, 액 고임부(22)에 저류할 수 있는 도포액(2)의 체적을 유지하면서, 협착부(23)에 가장 가까운 테이퍼부의 각도(θ)를 보다 작게 할 수 있다. 이것에 의해 액 고임부(22)의 하부에서 발생하는 액압이 보다 높아져, 보풀의 배제 효과나 도포액(2)의 함침 효과를 더욱 높이는 것이 가능해진다.
- [0078] 도 8은 도 6과는 다른 실시형태의 도포부(20d)의 상세 횡단면도이다. 액 고임부(22)를 구성하는 벽면 부재(21g, 21h)의 형상이 계단상으로 되어 있는 것 이외에는 도 6의 도포부(20b)와 같다. 이와 같이, 액 고임부(22)의 최하부에 단면적이 연속적으로 감소하는 영역(22a)이 있으면, 본 발명의 목적인 액압의 증대 효과가 얻어지기 때문에, 액 고임부(22)의 다른 부분에 단면적이 단속적으로 감소하는 영역(22c)을 포함하고 있어도 좋다. 액 고임부(22)를 도 8과 같은 형상으로 함으로써, 단면적이 연속적으로 감소하는 영역(22a)의 형상을 유지하면서, 액 고임부(22)의 깊이(B)를 확대해서 저류할 수 있는 도포액(2)의 체적을 크게 할 수 있다. 그 결과, 도포부(20d)에 도포액(2)을 연속해서 공급할 수 없는 경우에도, 장시간 강화 섬유 패브릭(1a)에 도포액(2)을 계속해서 부여하는 것이 가능해지고, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(1b)의 생산성이 보다 향상된다.
- [0079] 도 9는 도 6과는 다른 실시형태의 도포부(20e)의 상세 횡단면도이다. 액 고임부(22)를 구성하는 벽면 부재(21i, 21j)의 형상이 나팔 형상(곡선 형상)으로 되어 있는 것 이외에는 도 6의 도포부(20b)와 같다. 도 6의 도포부(20b)에서는 액 고임부(22)의 단면적이 연속적으로 감소하는 영역(22a)은 테이퍼 형상(직선 형상)이지만, 이것에 한정되지 않고, 예를 들면 도 9와 같이 나팔 형상(곡선 형상)이어도 좋다. 단, 액 고임부(22)의 하부와, 협착부(23)의 상부는 매끄럽게 접속하는 것이 바람직하다. 이것은 액 고임부(22)의 하부와, 협착부(23)의 상부의 경계에 단차가 있으면, 강화 섬유 패브릭(1a)이 단차에 걸려서, 이 부분에 보풀이 발생할 우려가 있기 때문이다. 또한, 이와 같이 액 고임부(22)의 단면적이 연속적으로 감소하는 영역을 나팔 형상으로 하는 경우는 액 고임부(22)의 단면적이 연속적으로 감소하는 영역(22a)의 최하부에 있어서의 가상 접선의 개방 각도(θ)를 예각으로 하는 것이 바람직하다.
- [0080] 또한, 상기는 매끄럽게 단면적이 감소하는 예를 들어 설명했지만, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 한, 본 발명에 있어서 액 고임부의 단면적은 반드시 매끄럽게 감소하지 않아도 좋다.
- [0081] 도 10은 본 발명과는 다른 실시형태의 도포부(30)의 상세 횡단면도이다. 본 발명의 실시형태와는 상이하고, 도 10의 액 고임부(32)는 연직방향 하향(Z)으로 단면적이 연속적으로 감소하는 영역을 포함하지 않고, 협착부(23)와의 경계(33)로 단면적이 불연속으로 급격하게 감소하는 구성이다. 이 때문에, 강화 섬유 패브릭(1a)이 막히기 쉽다.
- [0082] 또한, 도포부 내에서 강화 섬유 패브릭을 복수개의 바에 접촉시킴으로써 함침 효과를 향상시키는 것도 가능하다. 도 11에 바(35a, 35b 및 35c)를 3개 사용한 예를 나타내고 있지만, 바는 개수가 많을수록, 강화 섬유 패브릭과 바의 접촉 길이가 길수록, 접촉각이 클수록, 함침도를 향상시킬 수 있다. 도 11의 예에서는 함침도를 90% 이상으로 하는 것이 가능하다. 또한, 관련된 함침 효과의 향상 수단은 복수종을 조합시켜 사용해도 좋다.

- [0083] <주행 기구>
- [0084] 강화 섬유 패브릭이나 본 발명의 도포액 함침 강화 섬유 패브릭을 반송하기 위한 주행 기구로서는 공지의 롤러 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 본 발명에서는 강화 섬유 패브릭이 연직 하향으로 반송되기 때문에, 도포부를 사이에 두고 상하로 롤러를 배치하는 것이 바람직하다.
- [0085] 또한, 본 발명에서는 강화 섬유의 배열 흐트러짐이나 보풀 일어남을 억제하기 위해서, 강화 섬유 패브릭의 주행 경로는 될 수 있는 한 직선 형상인 것이 바람직하다. 또한, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭과 이형 시트의 적층 체인 시트상 일체물의 반송 공정에 있어서, 굴곡부를 가지면, 내층과 외층의 둘레 길이 차이에 의한 주름이 발생하는 경우가 있기 때문에, 시트상 일체물의 주행 경로도 될 수 있는 한 직선 형상인 것이 바람직하다. 이 관점에서는 시트상 일체물의 주행 경로 중에서는 닢 물을 사용하는 쪽이 바람직하다.
- [0086] S자 롤과 닢 롤 중 어느 것을 사용하는지는 제조 조건이나 제조물의 특성에 따라, 적당히 선택하는 것이 가능하다.
- [0087] <고장력 인수 장치>
- [0088] 본 발명에서는 도포부로부터 도포액 함침 강화 섬유 패브릭을 인출하기 위한 고장력 인수 장치를 도포부보다 공정 하류에 배치하는 것이 바람직하다. 이것은 도포부에서, 강화 섬유 패브릭과 도포액 사이에서 높은 마찰력, 전단 응력이 발생하기 때문에, 이를 극복하고 도포액 함침 강화 섬유 패브릭을 인출하기 위해서는 공정 하류에서 높은 인수 장력을 발생시키는 것이 바람직하기 때문이다. 고장력 인수 장치로서는 닢 물이나 S자 롤 등을 사용할 수 있지만, 모두 롤과 도포액 함침 강화 섬유 패브릭 사이의 마찰력을 높임으로써, 슬립을 방지하고 안정한 주행을 가능하게 할 수 있다. 이를 위해서는 마찰계수가 높은 재료를 롤 표면에 배치하거나, 닢 압력이나 S자 롤에의 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 압박압을 높게 하는 것이 바람직하다. 슬립을 방지하는 관점에서는 S자 롤 쪽이 롤 직경이나 접촉 길이 등으로 용이하게 마찰력을 제어할 수 있어 바람직하다.
- [0089] <이형 시트 공급 장치, 와인더>
- [0090] 본 발명을 사용해서 프리프레그나 FRP의 제조에 있어서는 적당히 이형 시트 공급 장치나 와인더를 사용할 수 있고, 그러한 것으로서는 공지의 것을 사용할 수 있지만, 모두 권출 또는 권취 장력을 권출 또는 권취 속도로 피드백할 수 있는 기구를 구비하고 있는 것이 시트의 안정 주行的 관점에서 바람직하다.
- [0091] <추함침(追含浸)>
- [0092] 소망의 함침도를 조정하기 위해서, 본 발명에 도포 후에 별도 함침 장치를 사용해서 더욱 함침도를 높이는 수단을 추가로 조합시키는 것도 가능하다. 여기에서는 도포부에서의 함침과 구별하기 위해서, 도포 후에 추가로 함침하는 것을 추함침, 그를 위한 장치를 추함침 장치라고 칭하는 것으로 한다. 추함침 장치로서 사용되는 장치에는 특별히 제한은 없고, 목적에 따라서 공지의 것으로부터 적당히 선택할 수 있다. 예를 들면, 일본 특허 공개 2011-132389호 공보나 W02015/060299 팸플릿 기재와 같이, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭을 열판에서 예열하여 도포액 함침 강화 섬유 패브릭 상의 수지를 충분히 연화시킨 후, 역시 가열된 닢 물로 가압하는 장치를 사용함으로써 함침을 진행시킬 수 있다. 예열을 위한 열판 온도나 닢 물 표면 온도, 닢 물의 선압, 닢 물의 직경·수는 소망의 함침도가 되도록 적당히 선택할 수 있다. 또한, W02010/150022 팸플릿 기재와 같은 프리프레그 시트가 S자형으로 주행하는 "S-랩 롤"을 사용하는 것도 가능하다. 본 발명에서는 "S-랩 롤"을 간단히 "S자 롤"이라고 칭하는 것으로 한다. W02010/150022 팸플릿 도 1에서는 프리프레그 시트가 S자형으로 주행하는 예가 기재되어 있지만, 함침이 가능하면, U자형이나, V형 또는 A형과 같이 시트와 물의 접촉 길이를 조정해도 좋다. 또한, 함침압을 높여 함침도를 올릴 경우에는 대향하는 콘택트 롤을 부가하는 것도 가능하다. 또한 W02015/076981 팸플릿 도 4 기재와 같이, "S-랩 롤"에 대향하여 컨베이어 벨트를 배치함으로써 함침 효율을 향상시키고, 프리프레그의 제조 속도의 고속화를 도모하는 것도 가능하다. 또한, W02017/068159 팸플릿이나 일본 특허 공개 2016-203397호 공보 등에 기재와 같이, 함침 전에 프리프레그에 초음파를 부여하고, 프리프레그를 급속 승온함으로써 함침 효율을 향상시키는 것도 가능하다. 또한, 일본 특허 공개 2017-154330호 공보 기재와 같이, 초음파 발생 장치로 복수의 "스퀴즈 블레이드" 진동시키는 함침 장치를 사용하는 것도 가능하다. 또한, 일본 특허 공개 2013-22868호 공보 기재와 같이 프리프레그를 접어서 함침하는 것도 가능하다.
- [0093] <간이 추함침>
- [0094] 상기에서는 종래의 추함침 장치를 적용하는 예를 나타냈지만, 도포부 직하에서는 아직도 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 온도가 높은 경우가 있고, 그러한 경우에는 도포부를 나온 후, 너무 시간이 지나지 않은 단계에서 추

함침 조작을 가하면, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭을 재송온하기 위한 열판 등의 가열 장치를 생략 또는 간략화하여, 함침 장치를 대폭 간략화·소형화하는 것도 가능하다. 이와 같이 도포부 직하에 위치시키는 함침 장치를 간이 추함침 장치라고 칭하는 것으로 한다. 간이 추함침 장치로서는 가열 닢 롤이나 가열 S자 롤을 사용할 수 있지만, 통 형상의 함침 장치와 비교해서, 롤 직경이나 설정 압력, 프리프레그와 롤의 접촉 길이를 줄일 수 있고, 장치를 소형화할 수 있을 뿐만 아니라 소비 전력 등도 줄일 수 있어 바람직하다.

[0095] 또한, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭이 간이 추함침 장치에 들어가기 전에, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭에 이형 시트를 부여하면, 프리프레그의 주행성이 향상하여 바람직하다. 도 15에 간이 추함침 장치를 조립한 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조 장치의 일례를 나타내고 있다.

[0096] <도포액 함침 강화 섬유 패브릭>

[0097] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 도포액 함침 강화 섬유 패브릭에 있어서 도포액의 함침도는 10% 이상인 것이 바람직하다. 도포액의 함침도는 채취한 도포액 함침 강화 섬유 패브릭을 찢고, 내부를 목시함으로써 함침의 유무를 확인할 수 있다. 보다 정량적으로는, 함침도가 낮은 경우는 박리법(목표로서 함침률 80% 미만)에 의해 평가하고, 함침도가 높은 경우(목표로서 함침률 80% 이상)는 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 흡수율로 평가할 수 있다. 박리법은 채취한 프리프레그를 점착 테이프 사이에 끼우고, 이것을 박리하여 매트릭스 수지가 부착된 강화 섬유와 매트릭스 수지가 부착되어 있지 않은 강화 섬유를 분리한다. 그리고, 투입한 강화 섬유 시트 전체의 질량에 대한 매트릭스 수지가 부착된 강화 섬유의 질량의 비율을 박리법에 의한 매트릭스 수지의 함침률로 한다. 흡수율은 일본 특허 공표 2016-510077호 공보에 기재의 방법에 따라 평가한다.

[0098] <프리프레그 폭>

[0099] FRP의 전구체의 일종인 프리프레그는 본 발명에서 얻어지는 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 일 형태이기 때문에, 본 발명을 FRP 용도에 적용하는 경우로서, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭을 프리프레그라고 칭하고 이하 설명한다.

[0100] 프리프레그의 폭에는 특별히 제한은 없고, 폭이 수십cm~2m 정도의 광폭이어도 좋고, 폭 수mm~수십mm의 테이프 형상이어도 좋고, 용도에 따라 폭을 선택할 수 있다. 최근에서는 프리프레그의 적층 공정을 효율화하기 위해서, 세폭(細幅) 프리프레그나 프리프레그 테이프를 자동 적층해 나가는 ATL(Automated Tape Laying)이나 AFP(Automated Fiber Placement)라고 불리는 장치가 널리 사용될 수 있도록 되어 있으며, 이것에 적합한 폭으로 하는 것도 바람직하다. ATL에서는 폭이 약 7.5cm, 약 15cm, 약 30cm 정도의 세폭 프리프레그가 사용되고 있는 것이 많고, AFP에서는 약 3mm~약 25mm 정도의 프리프레그 테이프가 사용되는 것이 많다.

[0101] 소망의 폭의 프리프레그를 얻는 방법에는 특별히 제한은 없고, 폭 1m~2m 정도의 광폭 프리프레그를 세폭으로 슬릿하는 방법을 사용할 수 있다. 또한, 슬릿 공정을 간략화 또는 생략하기 위해서, 최초부터 소망의 폭이 되도록 본 발명에서 사용하는 도포부의 폭을 조정할 수도 있다. 예를 들면, ATL용으로 30cm 폭의 세폭 프리프레그를 제조하는 경우에는 도포부 출구의 폭을 그것에 따라 조정하면 좋다. 또한, 이것을 효율적으로 제조하기 위해서는 제품 폭을 30cm로 해서 제조하는 것이 바람직하고, 관련된 제조 장치를 복수개 병렬시키면, 동일한 주행 장치·반송 장치, 각종 롤, 와인더를 사용해서 복수 라인의 프리프레그를 제조할 수 있다. 도 17에는 일례로서, 도포부를 5개 병렬 방향으로 연결한 예를 나타내고 있다. 이 때, 5장의 강화 섬유 패브릭(416)은 각각 독립한 5개의 강화 섬유 예열 장치(420), 도포부(430)를 통과하고, 5장의 프리프레그(471)가 얻어지도록 해도 좋고, 강화 섬유 예열 장치(420), 도포부(430)는 병렬 방향으로 일체화되어 있어도 좋다. 이 경우에는 도포부(430) 중에서 폭 규제 기구, 도포부 출구 폭을 독립적으로 5개 구비하면 좋다.

[0102] <슬릿>

[0103] 프리프레그의 슬릿 방법에도 특별히 제한은 없고, 공지의 슬릿 장치를 사용할 수 있다. 프리프레그를 일단 권취한 후, 다시 슬릿 장치에 설치하여 슬릿을 행해도 좋고, 효율화를 위해 프리프레그 일단 권취 없이 프리프레그 제작 공정으로부터 연속해서 슬릿 공정을 배치해도 좋다. 또한, 슬릿 공정은 1m 이상의 광폭 프리프레그를 직접, 소망의 폭으로 슬릿해도 좋고, 일단 30cm 정도의 세폭 프리프레그로 컷·소분한 후, 이것을 다시 소망의 폭으로 슬릿해도 좋다.

[0104] 또한, 상기의 세폭 프리프레그, 프리프레그 테이프를 복수의 도포부를 병렬시킨 경우에는 각각 독립적으로 이형 시트를 공급해도 좋고, 1장의 광폭 이형 시트를 공급하고, 이것에 복수장의 프리프레그를 적층시켜도 좋다. 이와 같이 하여 얻어지는 프리프레그의 폭방향의 단부를 잘라 내어, ATL이나 AFP의 장치에 공급할 수 있다. 이 경우에는 잘라 내는 단부의 대부분이 이형 시트가 되기 때문에, 슬릿 커터 칼날에 부착되는 도포액 성분(CFRP의

경우에는 수지 성분)을 줄일 수 있어, 슬릿 커터 칼날의 청소 주기를 연장시킬 수 있다는 메리트도 있다.

[0105] <본 발명의 변형 형태(베리에이션) 및 응용 형태>

[0106] 본 발명에 있어서는 도포부를 복수개 사용하여, 제조 공정의 효율화나 고기능화를 더욱 도모할 수 있다.

[0107] 예를 들면, 복수장의 도포액 함침 강화 섬유 패브릭을 적층시키도록 복수의 도포부를 배치할 수 있다. 도 16에는 일례로서, 2개의 도포부를 사용해서 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 적층을 행하는 형태의 예를 나타내고 있다. 제 1 도포부(431)와 제 2 도포부(432)로부터 인출된 2장의 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(471)은 방향 전환 롤(445)을 거쳐서, 그 하방의 적층 롤(447)에서 이형 시트(446)와 함께 적층된다. 도포액 함침 강화 섬유 패브릭과 방향 전환 롤 사이에 이형 시트를 위치시키면, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭이 닢 롤에 붙여지는 것을 억제하고, 주행을 안정화할 수 있어 바람직하다. 도 16에서는 2개의 방향 전환 롤(445)에 이형 시트(446)를 서킷 주행시키고 있는 장치를 예시하고 있다. 또한, 방향 전환 롤은 이형 처리가 실시된 방향 전환 가이드 등으로 대응하는 것도 가능하다. 도 16에서는 고장력 인수 장치(444)는 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(471)의 적층 후에 배치되어 있지만, 적층 전에 배치하는 것도 물론 가능하다.

[0108] 이러한 적층형의 도포액 함침 강화 섬유 패브릭으로 함으로써, 프리프레그 적층의 효율화를 도모할 수 있고, 예를 들면 두꺼운 FRP를 제작하는 경우에 유효하다. 또한, 얇은 프리프레그를 다층 적층함으로써, FRP의 인성이나 내충격성이 향상되는 것을 기대할 수 있고, 본 제조 방법을 적용함으로써 얇은 다층 적층 프리프레그를 효율적으로 얻을 수 있다. 또한, 상이한 종류의 프리프레그를 용이하게 적층함으로써, 기능성을 부가한 헤테로 결합 프리프레그를 용이하게 얻을 수 있다. 이 경우, 강화 섬유의 종류나 섬도, 필라멘트수, 역학 물성, 섬유 표면 특성 등을 변경하는 것이 가능하다. 또한, 도포액(프리프레그의 경우는 수지)도 상이한 것을 사용하는 것이 가능하다. 예를 들면, 두께가 상이한 프리프레그나 역학 물성이 상이한 것을 적층한 헤테로 결합 프리프레그로 할 수 있다. 또한, 제 1 도포부에서 역학 물성이 우수한 수지를 부여하고, 제 2 도포부에서 택성이 우수한 수지를 부여하고, 이들을 적층함으로써 역학 물성과 택성을 양립할 수 있는 프리프레그를 용이하게 얻을 수 있다. 또한, 반대로 표면에 택성이 없는 수지를 배치하는 것도 가능하다. 또한, 제 1 도포부에서 입자 없는 수지를 부여하고, 제 2 도포부에서 입자 함유 수지를 부여함으로써, 표면에 입자를 갖는 프리프레그를 용이하게 얻을 수 있다.

[0109] 다른 양태로서는, 도 17에서 예시하여 상기한 바와 같이, 도포부를 강화 섬유 패브릭의 주행방향에 대해서 복수개 병렬시키는, 즉 복수개의 도포부를 강화 섬유 패브릭의 폭방향으로 병렬시킬 수 있다. 이것에 의해, 세폭이나 테이프 형상의 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제조를 효율화할 수 있다. 또한, 도포부마다, 강화 섬유나 도포액을 변경하면 폭방향으로 성질이 상이한 도포액 함침 강화 섬유 패브릭을 얻을 수도 있다.

[0110] 또한, 다른 양태로서는 강화 섬유 패브릭의 주행방향에 대해서 도포부를 직렬로 복수개 배치시킬 수 있다. 도 18에는 일례로서, 2개의 도포부를 직렬로 배치시킨 예를 나타내고 있다. 제 1 도포부(431)와 제 2 도포부(432) 사이에는 고장력 인수 장치(448)를 배치시키면 강화 섬유 패브릭(416)의 주행을 안정화시키는 관점에서 바람직하지만, 도포 조건, 공정 하류의 인수 조건에 따라서는 생략하는 것도 가능하다. 또한, 도포부로부터 인출한 도포액 함침 강화 섬유 패브릭과 고장력 인수 장치 사이에 이형 시트를 위치시키면, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭이 닢 롤에 붙여지는 것을 억제하고, 주행을 안정화할 수 있어 바람직하다. 도 18에서는 고장력 인수 장치(448)를 닢 롤로 하고, 또한 2개의 롤에 이형 시트(446)를 서킷 주행시키고 있는 장치를 예시하고 있다.

[0111] 이러한 직렬형 배치로 함으로써, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 두께방향으로 도포액 종류를 바꿀 수 있다. 또한, 같은 종류의 도포액이어도, 도포부에 의해 도포조건을 바꿈으로써, 주행 안정성이나 고속 주행성 등을 향상시킬 수도 있다. 예를 들면, 제 1 도포부에서 역학 물성이 우수한 수지를 부여하고, 제 2 도포부에서 택성이 우수한 수지를 부여하고, 이들을 적층함으로써 역학 물성과 택성을 양립할 수 있는 프리프레그를 용이하게 얻을 수 있다. 또한, 반대로 표면에 택성이 없는 수지를 배치하는 것도 가능하다. 또한, 제 1 도포부에서 입자 없는 수지를 부여하고, 제 2 도포부에서 입자 함유 수지를 부여함으로써, 표면에 입자를 갖는 프리프레그를 용이하게 얻을 수도 있다.

[0112] 이상과 같이, 복수의 도포부를 배치시키는 양태를 몇개 나타냈지만, 도포부의 수에 특별히 제한은 없고, 목적에 따라 다양하게 적용할 수 있다. 또한, 이들의 배치를 복합시키는 것도 물론 가능하다. 또한, 도포부의 각종 사이즈·형상이나 도포 조건(온도 등)도 혼합해서 사용할 수도 있다.

[0113] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 제조 방법은 제조 효율화·안정화뿐만 아니라, 제품의 고성능화·기능화도 가능하며, 확장성도 우수한 제조 방법이다.

[0114] <도포액 공급 기구>

[0115] 본 발명에 있어서 도포부 내에 도포액은 저류되어 있지만, 도공이 진행되므로 도포액을 적당히 보급하는 것이 바람직하다. 도포액을 도포부에 공급하는 기구에는 특별히 제한은 없고, 공지의 장치를 사용할 수 있다. 도포액은 연속적으로 도포부에 공급하는 것이, 도포부의 상부액면을 흐트러뜨리지 않고, 강화 섬유 패브릭의 주행을 안정화할 수 있어 바람직하다. 예를 들면, 도포액을 저류하는 조로부터 자중을 구동력으로 해서 공급하거나, 펌프 등을 사용해서 연속적으로 공급할 수 있다. 펌프로서는 기어 펌프이나 튜브 펌프, 압력 펌프 등 도포액의 성질에 따라 적당히 사용할 수 있다. 또한, 도포액이 실온에서 고체인 경우에는 저류층 상부에 펠터를 구비해 두는 것이 바람직하다. 또한, 연속 압출기 등을 사용할 수도 있다. 또한, 도포액 공급량은 도포액의 도포부 상부의 액면이 가능한 한 일정하게 되도록, 도포량에 따라 연속 공급할 수 있는 기구를 구비하는 것이 바람직하다. 이를 위해, 예를 들면 액면높이나 도포부 질량 등을 모니터링하고, 그것을 공급 장치에 피드백하도록 기구가 고려된다.

[0116] <온라인 모니터링>

[0117] 또한, 도포량의 모니터링을 위해서, 도포량을 온라인 모니터링할 수 있는 기구를 구비하는 것이 바람직하다. 온라인 모니터링 방법에 대해서도 특별히 제한은 없고, 공지의 것을 사용가능하다. 예를 들면, 두께를 측정하는 장치로서, 예를 들면 베타선계 등을 사용할 수 있다. 이 경우는 강화 섬유 패브릭 두께와 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 두께를 측정하고, 그 차분을 해석함으로써 도포량을 어렵잡는 것이 가능하다. 온라인 모니터링된 도포량은 즉시 도포부에 피드백되어, 도포부의 온도나 협착부(23)의 간극(D)(도 2 참조)의 조정에 이용할 수 있다. 도포량 모니터링은 물론 결점 모니터링으로서도 사용가능하다. 두께 측정 위치로서는, 예를 들면 도 12에서 말하면, 방향 전환 롤(419) 근방에서 강화 섬유 패브릭(416)의 두께를 측정하고, 도포부(430)로부터 방향 전환 롤(441) 사이에서 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 두께를 측정할 수 있다. 또한, 적외선, 근적외선, 카메라(화상 해석) 등을 사용한 온라인 결점 모니터링을 행하는 것도 바람직하다.

[0118] 본 발명에서 사용하는 도포 장치는 강화 섬유 패브릭을 실질적으로 연직방향 하향으로 주행시키는 주행 기구와, 도포 기구를 갖고, 상기 도포 기구는 그 내부에 도포액을 저류가능하며, 또한 서로 연통된 액 고임부와 협착부를 구비하고 있고, 상기 액 고임부는 강화 섬유 패브릭의 주행방향을 따라 단면적이 연속적으로 감소하는 부분을 갖고, 상기 협착부는 슬릿상의 단면을 갖고 또한 액 고임부 상면보다 작은 단면적을 갖는 것이다.

[0119] 이하에서는 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 일 양태인 프리프레그의 예에, 상기 도포 장치를 사용한 프리프레그의 제조예를 구체적으로 들어서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 또한, 이하는 예시이며, 본 발명은 이하에 설명되는 형태에 한정해서 해석되는 것은 아니다.

[0120] 도 12는 본 발명을 사용한 프리프레그의 제조 공정·장치의 예의 개략도이다. 강화 섬유 패브릭 롤(412)은 크릴(411)에 걸리고, 닙 롤(413)에 의해 강화 섬유 패브릭(416)은 인출되어 상방으로 안내한다. 이 때, 크릴에 부여된 브레이크 기구에 의해 일정 장력으로 강화 섬유 패브릭(416)을 인출할 수 있다. 또한, 도 12에서는 강화 섬유 패브릭 롤(412)은 1개밖에 묘화되지 않고 있지만, 실제로는 복수개로 할 수 있다. 그 후, 평활화 장치(418)를 거치고, 방향 전환 롤(419)를 거쳐서, 연직 하향으로 반송된다. 또한, 평활화 장치(418)는 목적에 따라서, 적당히 스킵할 수도 있고, 장치를 배치하지 않을 수도 있다. 강화 섬유 패브릭(416)은 방향 전환 롤(419)로부터 연직 하향으로 주행하고, 강화 섬유 예열 장치(420), 도포부(430)를 거쳐서 방향 전환 롤(441)에 도달한다. 도포부(430)는 본 발명의 목적을 달성하는 범위에서 임의의 도포부 형상을 채용할 수 있다. 예를 들면, 도 2, 도 6~도 9와 같은 형상을 들 수 있다. 또한, 필요에 따라 도 5와 같이 부시를 구비할 수도 있다. 또한, 도 11과 같이, 도포부 내에 바를 구비할 수도 있다. 도 12에서는 이형 시트(상) 공급 장치(442)로부터 권출된 이형 시트(446)를 방향 전환 롤(441) 상에서 도포액 함침 강화 섬유 패브릭, 이 경우는 프리프레그(471)에 적층하여 시트상 일체물로 할 수 있다. 또한, 이형 시트(하) 공급 장치(443)로부터 권출된 이형 시트(446)를 상기 시트상 일체물의 하면에 삽입할 수 있다. 여기에서는, 이형 시트는 이형지나 이형 필름 등을 사용할 수 있다. 이것을 고장력 인수 장치(444)로 인수할 수 있다. 도 12에서는 고장력 인수 장치(444)로서 닙 롤을 묘화하고 있다. 그 후, 시트상 일체물은 열판(451)과 가열 닙 롤(452)을 구비한 추함침 장치(450)를 거쳐서 냉각 장치(461)에서 냉각된 후, 인수 장치(462)에서 인수되어 상측의 이형 시트(446)를 벗긴 후, 와인더(464)로 권취하여 제품이 되는 프리프레그/이형 시트로 이루어지는 시트상 일체물(472)을 얻을 수 있다. 방향 전환 롤(441)로부터 와인더(464)까지 시트상 일체물은 기본 직선 형상으로 반송되기 때문에, 주름의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 도 12에서는 도포액 공급 장치, 온라인 모니터링 장치의 묘화는 생략되어 있다.

[0121] 도 13은 본 발명을 사용한 프리프레그의 제조 공정·장치의 다른 예의 개략도이다. 도 13에서는 크릴(411)로부

터 강화 섬유 패브릭(416)을 인출하고, 그대로 평활화 장치(418)까지 직선 형상으로 반송되고, 그 후, 강화 섬유 패브릭(416)을 상부로 안내하는 점이 도 12와는 상이하다. 이러한 구성으로 함으로써, 상방에 장치를 설치하는 것이 불필요하게 되어, 발판 등의 설치를 대폭 간략화할 수 있다.

[0122] 도 14는 본 발명을 사용한 프리프레그의 제조 공정·장치의 다른 예의 개략도이다. 도 14에서는 계단 위에 크릴(411)을 설치하여, 강화 섬유 패브릭(416)의 주행 경로를 더욱 직선화하고 있다.

[0123] 도 15는 본 발명을 사용한 프리프레그의 제조 공정·장치의 다른 예의 개략도이다. 도 12에서 나타난 통상의 추함침 장치 대신에, 간이 추함침 장치를 사용한 예를 나타내고 있다. 도 15에 있어서는 간이 추함침 장치(453)는 도포부(430)의 직하에 설치되어 있기 때문에, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(471)이 고온 상태로 간이 추함침 장치(453)로 안내하기 위해서 함침 장치를 간략화·소형화할 수 있다. 도 15에서는 일례로서 가열 nip 롤(454)을 묘화하고 있지만, 목적에 따라서는 물론 소형의 가열 S자 롤이어도 좋다. 간이 추함침 장치를 사용하면 프리프레그 제조 장치 전체를 매우 콤팩트하게 할 수 있는 것도 메리트이다.

[0124] 도 19는 본 발명을 사용한 프리프레그의 제조 공정·장치의 다른 예의 개략도이다. 도 19에서는 고장력 인수 장치로서 고장력 인수 S자 롤(449), 추함침 장치로서 "S-랩 롤"형의 가열 S자 롤(455)을 2롤-2세트(합계 4개) 사용한 예를 묘화하고 있지만, 롤수는 목적에 따라서는 물론 증감할 수 있다. 또한, 도 19에서는 함침 효과를 향상시키기 위한 콘택트 롤(456)도 묘화하고 있지만, 목적에 따라 생략하는 것도 물론 가능하다.

[0125] 도 20은 본 발명을 사용한 프리프레그의 제조 공정·장치의 다른 예의 개략도이다. 이 예에서는 "S-랩 롤"형의 가열 S자 롤을 고장력 인수 장치와 겸용하는 예를 나타내고 있다. 프리프레그 제조 장치 전체를 매우 콤팩트하게 할 수 있는 메리트가 있다.

[0126] 본 발명은 항공·우주용 재료, 자동차 재료, 산업용 재료, 압력 용기, 건축 재료, 하우징, 의료 용도, 스포츠 용도 등 다양한 분야에 있어서, 경량성과 높은 역학 특성을 양립할 수 있는 우수한 재료를 제공할 수 있지만, FRP 중간 기재 표면이나 FRP 표면에 기능성을 갖게 하기 위한 표면재(Surfacing material)를 제조하기 위해 활용될 수도 있다.

[0127] 종래 알려진 표면재로서는 이하의 것을 예시할 수 있다. 국제 공개 W02007/127032 팸플릿에는 내자외선성 및 내마모 특성을 갖는 표면재가 개시되어 있다. 이것은 지환식 에폭시 수지, 열경화 수지, 경화제 및/또는 경화 촉매, 충전제, 안료, 유동 조절제를 포함하는 매트릭스 수지 필름과 담체(폴리에스테르 매트)를 라미네이트해서 일체화시킨 것이다. 또한, 국제 공개 W02011/075344 팸플릿, 국제 공개 W02013/086063 팸플릿, 국제 공개 W02014/088866 팸플릿, 국제 공개 W02017/095810 팸플릿에는 내자외선성을 가진 층과 도전층(도전능을 갖게 하기 위해 금속박, 금속 패브릭 등을 이용함)을 갖는 표면재가 개시되어 있다. 또한, 국제 공개 W02010/093598 팸플릿, 국제 공개 W02013/086063 팸플릿에는 도전능을 갖게 하기 위해 은 플레이크나 은 나노와이어, 탄소 나노튜브(CNT), 도전성 카본블랙, 은 피막 유리 벌룬 등을 포함한 층을 형성한 예가 개시되어 있다. 또한, 국제 공개 W02017/112766 팸플릿에는 금형(몰드)으로부터의 이형성을 향상시키기 위해 이형 시트가 라미네이트된 표면재가 더 개시되어 있다.

[0128] 상기 종래 기술에서는 모두 담체(유기 폴리머 섬유로 이루어지는 직물이나 부직포, 유리 섬유로 이루어지는 직물이나 부직포 등)와 기능성을 갖게 한 매트릭스 수지 필름과 도전층(금속박, 금속 패브릭 등)을 라미네이트해서 일체화시키고 있기 때문에 제조 프로세스가 번잡했지만, 본 기술을 사용하면 표면재의 제조를 효율화할 수 있다.

[0129] 예를 들면 도 1에 있어서, 강화 섬유 패브릭(1a)으로서 담체(유기 폴리머 섬유로 이루어지는 직물이나 부직포, 유리 섬유로 이루어지는 직물이나 부직포 등), 도포액(2)에 포함되는 수지로서 국제 공개 W02007/127032 팸플릿이나 국제 공개 W02010/093598 팸플릿이나 국제 공개 W02013/086063 팸플릿의 기재 참조로 한 수지를 사용하면, 매우 간편하게 도포액 함침 강화 섬유(1b)로서 표면재를 제조할 수 있다. 이 때, 이형 시트(3)는 필요에 따라서 사용하면 좋고, 도전화 처리된 이형 시트를 사용할 수도 있다.

[0130] 또한, 도전성 표면재를 제조하기 위해서는 예를 들면 도 21에 있어서, 강화 섬유 패브릭(416)으로서 상기 팸플릿 기재의 담체(유기 폴리머 섬유로 이루어지는 직물이나 부직포, 유리 섬유로 이루어지는 직물이나 부직포 등)를 사용하고, 이형 시트(하) 공급 장치(443)에 상기 팸플릿 기재의 도전층(금속박, 금속 패브릭 등)을 배치함으로써 도전성 표면재를 얻을 수 있다. 또한, 도 16과 같이 담체와 도전층을 다른 도포부(431, 432)로 안내하여 매트릭스 수지를 부여한 후, 그것을 공정 하류에서 적층하는 것도 가능하다. 또한, 하나의 도포부에, 강화 섬유 패브릭과 도전층으로서 금속박이나 도전 처리된 이형 시트를 안내하고, 매트릭스 수지를 부여하여 일체적

으로 도전성 표면재를 얻는 것도 가능하다.

- [0131] 또한, 도 21, 도 16에 있어서 이형 시트 (상) 공급 장치(442)에 이형 시트를 배치하면, 도전성을 갖고 또한 이형성이 있는 표면재를 얻을 수 있다.
- [0132] 이하에, 보다 구체적인 예를 기재한다.
- [0133] 표면재의 담체가 되는 강화 섬유 패브릭으로서의 표면재를 가능한 한 얇게 하는 관점에서, 단위면적당 중량이 5~50g/m²인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~30g/m²이다.
- [0134] 매트릭스 수지로서는 내자외선성이나 내마모성의 관점에서, 국제 공개 W02007/127032 팜플릿에 기재된 것과 같은 지환식 에폭시 수지를 사용할 수 있고, 또한, 도포액의 점도의 조정의 목적으로 적당하게 그 예비 중합물을 사용할 수 있다. 또한, 매트릭스 수지에 텍스트로피성을 주기 위해서 실리카나 각종 세라믹스 미립자 등을 도포액에 함유하게 할 수 있다. 또한, 각종 안료를 사용하는 것은 의장성을 높이는데 바람직하다.
- [0135] 매트릭스 수지에 있어서는 더욱 함침성을 추가하는 관점에서, 국제 공개 W02013/086063 팜플릿에 기재된 것과 같은 수지, 또한 도전성을 더 부가·향상시키는 관점에서 국제 공개 W02010/093598 팜플릿이나 국제 공개 W02013/086063 팜플릿에 기재된 것과 같은 수지를 사용할 수 있다. 또한, 국제 공개 W02011/075344 팜플릿, 국제 공개 W02014/088866 팜플릿, 국제 공개 W02017/095810 팜플릿에 기재된 것과 같은 수지를 사용할 수도 있다.
- [0136] 상기한 바와 같이, 본 발명을 이용함으로써 표면재를 얻을 수 있지만, 본 발명의 적용 범위는 상기의 예에는 한정되지 않고, 목적에 따라서 담체, 매트릭스 수지, 도전층, 이형 시트 등을 설계, 선택할 수 있다.

[0137] 실시예

[0138] <강화 섬유 패브릭>

[0139] · 탄소 섬유 직물 1(Toray Industries, Inc.제 "TORAYCA(등록상표)" 크로스 C6343B)

[0140] 탄소 섬유: "TORAYCA(등록상표)" T300B(3K)

[0141] 직조직: 평직

[0142] 경밀도: 12.5개/25mm, 위밀도: 12.5개/25mm

[0143] 단위면적당 중량: 198g/m², 두께: 0.23mm

[0144] · 탄소 섬유 직물 2(Toray Industries, Inc.제 "TORAYCA(등록상표)" 크로스 CK6273C)

[0145] 탄소 섬유: "TORAYCA(등록상표)" T700S(12K)

[0146] 직조직: 평직

[0147] 경밀도: 3개/25mm, 위밀도: 3개/25mm

[0148] 단위면적당 중량: 192g/m², 두께: 0.21mm.

[0149] <도포액>

[0150] · 열경화성 에폭시 수지 조성물 1(도포액 A):

[0151] 에폭시 수지(방향족 아민형 에폭시 수지+비스페놀형 에폭시 수지의 혼합물), 경화제(디아미노디페닐술폰), 폴리 에테르술폰의 혼합물이며, 폴리머 입자는 함유하지 않고 있다. 이 열경화성 에폭시 수지 1의 점도를 TA Instruments, Inc.제 ARES-G2를 사용하여, 측정 주파수 0.5Hz, 승온 속도 1.5℃/분으로 측정한 바, 75℃에서 50Pa·s, 90℃에서 15Pa·s, 105℃에서 4Pa·s이었다.

[0152] · 열경화성 에폭시 수지 조성물 2(도포액 B):

[0153] 에폭시 수지(방향족 아민형 에폭시 수지+비스페놀형 에폭시 수지의 혼합물), 경화제(디아미노디페닐술폰), 폴리 에테르술폰의 혼합물에, 폴리머 입자로서 일본 특허 공개 2011-162619호 공보의 실시예에 기재된 「입자 3」(Tg=150℃)을 수지 조성물 전체의 질량을 100질량%로 했을 때 13질량%가 되도록 첨가한 것을 사용했다.

[0154] 이 열경화성 에폭시 수지 2의 점도를 TA Instruments, Inc.제 ARES-G2를 사용하여, 측정 주파수 0.5Hz, 승온 속도 1.5℃/분으로 측정한 바, 75℃에서 118Pa·s, 90℃에서 32Pa·s, 105℃에서 10Pa·s이었다.

- [0155] <프리프레그 제조 장치> 도 21 기재된 장치(또한, 수지 공급부는 묘화를 생략하고 있음)
- [0156] <도포부> 도 7의 형태의 도포부(20c) 타입(액 고임부(22)는 2단 테이퍼 형상)
- [0157] 도포부(20c)는, 액 고임부(22) 및 협착부(23)를 형성하는 벽면 부재(21e, 21f)에는 스테인리스제의 블록을 사용하고, 또한 측판 부재(24a, 24b)에는 스테인리스제의 플레이트를 사용했다. 또한 도포액을 가온하기 위해서, 벽면 부재(21e, 21f) 및 측판 부재(24a, 24b)의 외주에 플레이트 히터를 부착하고, 열전대로 온도 계측을 행하면서, 도포액의 온도 및 점도를 조정했다. 또한, 강화 섬유 패브릭(416)의 주행방향은 연직방향 하향으로 액 고임부(22)는 2단 테이퍼 형상이지만, 상부 테이퍼 개방 각도 17° , 하부 테이퍼 개방 각도는 7° 로 한 테이퍼 높이(즉, H)는 특별히 언급되지 않는 한 50mm로 했다. 또한, 폭 규제 기구로서, 도 5 기재와 같은 도포부 내부 형상에 맞춘 판상 부시(27)를 구비하고 있고, 또한 이 판상 부시의 설치 위치가능하게 변경하여 L2를 적당히 조정할 수 있도록 했다. 협착부(23)의 폭(Y)은 L2를 300mm로 했을 경우, 300mm이 되도록 했다. 협착부(23)의 간극(D)은 특별히 언급하지 않는 한, 0.3mm로 했다. 이 경우, 출구 슬릿의 에스펙트비는 1500이 된다. 또한, 협착부 출구로부터 도포액이 새지 않도록, 협착부 출구 하면에 있어서 부시보다 외측은 막고 사용했다.
- [0158] 프리프레그의 제작은 님 물(413)에서 강화 섬유 패브릭(416)을 인출하고, 일단 상부로 안내했다. 그 후, 강화 섬유 패브릭(416)은 방향 전환 물(419)을 거쳐 연직 하향으로 반송되고, 강화 섬유 예열 장치(420)에서 도포부 온도 이상으로 가열되고, 도포부(430)로 안내하여 도포액이 도포되었다. 그 후, 도포부(430)로부터 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(프리프레그)(471)이 인출되고, 방향 전환 물(441) 상에서 상측 이형 시트(446)(이 경우는 이형지)와 적층되어, 고장력 인수 S자 물(449)로 인수되었다. 그리고, 고장력 인수 S자 물(449)의 상부 물에 하측 이형 시트(446)(이 경우는 이형지)가 공급되어, 프리프레그를 이형지 사이에 끼운 시트상 일체물이 형성되었다. 또한, 이것이 열판(451)과 가열 님 물(452)을 구비한 추함침 장치(450)로 안내되어, 경우에 따라 추함침을 행했다. 그 후, 냉각 장치(461)를 거치고 상측 이형지를 벗겨서, 시트상 일체물(472)이 권취되었다.
- [0159] [실시에 1]
- [0160] 도포액으로서 도포액 A를 사용하고, 폭 규제 기구로서 2개의 판상 부시를 사용하고, 그들의 하단 사이의 거리(L2)를 300mm로 해서 강화 섬유 패브릭으로서 300mm 폭으로 자른 탄소 섬유 직물 1을 사용하여 300mm 폭의 프리프레그를 제작했다. 단, 이 실시예 1에서는 추함침 장치(450)의 열판(451), 가열 님 물(454)는 사용하지 않고, 추함침은 행하지 않았다. 또한, 액 고임부의 도포액 온도는 90°C (15Pa·s 상당)로 했다. 또한, 강화 섬유 패브릭, 프리프레그의 주행 속도는 10m/분으로 했다. 이 때의 각종 안정 주행 평가 항목, 함침도를 표 1에 나타낸다. 강화 섬유 패브릭의 도포액 부여부에서의 주행 안정성(연속 생산성)을 평가하기 위해서, 30분간 연속 주행시켜 보풀 막힘·실 끊어짐이 없는 것을 「Good」, 보풀이 막히고 실 끊어짐이 있는 것을 「Bad」로 했다. 또한, 얻어진 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 도포액의 부여 상태(도포액의 부여성)를 평가하기 위해서, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 표면을 목시 확인하고, 표면이 도포액으로 젖어 있는 것을 「Good」, 젖어 있지 않은 것을 「Bad」로 했다. 또한, 강화 섬유 패브릭에 도포액의 함침성을 조사하기 위해서, 도포 장치 직하에서 도포액 함침 강화 섬유 패브릭을 재빠르게 취득하여 도포액의 함침성(함침성)을 목시 확인했다. 도포액 함침 강화 섬유 패브릭 내부의 섬유까지 도포액으로 젖어 있는 것을 함침성 양호 「Good」, 도포액 함침 강화 섬유 패브릭 표면 부근의 섬유에만 도포액으로 젖어 있지 않은 것을 함침성 불량 「Bad」로 했다.
- [0161] 또한, 보풀 막힘의 징후를 평가하기 위해서, 30분간 및 60분간의 연속 주행 후에 도포부를 분해해서 벽면 부재(21)의 접액면을 목시로 관찰하여 보풀의 유무를 조사했다. 연속 주행 후에 협착부(23)의 부근에 보풀이 부착되어 있는 것을 보풀 방지성 「Poor」, 연속 주행 후에 협착부(23)로부터 먼 부분(액 고임부(22)의 상부 부근)에 보풀이 부착되어 있는 것을 보풀 방지성 「Fair」, 연속 주행 후에 벽면 부재(21)의 접액면에 보풀이 부착되어 있지 않은 것을 보풀 방지성 「Good」로 해서, 보풀 방지성을 평가했다.
- [0162] 또한, 프리프레그의 폭방향의 단위면적당 중량 균일성을 이하와 같이 평가했다. 실시예 1에서 얻은 폭 300mm의 프리프레그를 폭방향으로 100mm×100mm으로 우단부, 중앙, 좌단부에서 절출하고, 프리프레그의 질량, 탄소 섬유의 질량을 각각 3개의 실험 샘플(n=3)로 측정했다. 탄소 섬유의 질량은 프리프레그로부터 수지를 용제로 용출한 잔사로서 측정했다. 이제부터, 각 샘플링 위치에서의 평균값을 각각 산출하고, 각 샘플링 위치에서의 평균값끼리를 비교한 결과, 탄소 섬유, 수지도 $\pm 2\%$ 의 범위에 들어 있어, 우수한 단위면적당 중량 균일성이었다.

표 1

실시조건	평가가항목	실시예			
		실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
섬유속의 주행방향		연직방향 (하향)	연직방향 (하향)	연직방향 (하향)	연직방향 (하향)
액 고임부의 연속적인 단면적 감소		있음	있음	있음	없음
테이퍼 높이(H)		50mm	10mm	5mm	없음(0)
주행 안정성 (연속 생산성)		Good	Good	Bad	Bad
보풀 방지성(30분간)		Good	Fair	-	-
보풀 방지성(60분간)		Good	Poor	-	-
도액의 부여성 (목시)		Good	Good	Good	-
합침성(목시)		Good	Good	Good	-

[0163]

[0164]

[실시예 2]

[0165]

도포부의 테이퍼 높이를 10mm로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 도포를 행한 바, 우수한 주행 안정성을 나타냈다.

[0166]

[비교예 1]

[0167]

도포부의 테이퍼 높이를 5mm로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 도포를 행했지만, 주행 개시 수분에서 강화 섬유 패브릭이 도포부에 막히고 주행 불능이 되었다. 그 후, 도포부(20)를 분해한 바, 협착부(23)에 보풀이 막혀 있었다.

[0168]

[비교예 2]

[0169]

도포부로서, 도 10에 나타내는 본 발명과는 상이하게 액 고임부의 연속적인 단면 감소부를 갖지 않는 것을 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로 도포를 행했지만, 곧 강화 섬유 패브릭이 도포부에 막히고 주행 불능이 되었다. 그 후, 도포부(30)을 분해한 바, 협착부(23)에 보풀이 막혀 있었다.

[0170]

[실시예 3, 4]

[0171]

폭 규제 기구의 하단간 거리(L2)를 변경하고, 「L2-W」를 10mm(실시예 3), 20mm(실시예 4)로 한 것 이외에는 실

시에 1과 마찬가지로 해서 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제작을 행했다. 「L2-W」가 0mm인 실시예 1에서는 얻어진 도포액 함침 강화 섬유 패브릭 단부의 변형, 접힘은 보이지 않고, 양호한 형태이었지만(Excellent), 「L2-W」가 10mm인 실시예 3에서는 문제가 될 정도는 아니지만 단부의 접힘·변형이 약간 보였다(Good). 「L2-W」가 20mm인 실시예 4에서는 문제가 될 정도는 아니지만 단부의 접힘이 보이고(Fair), 단부의 변형도 약간 보였다(Good).

표 2

평가 항목	실시 조건			
		L2-W	단부의 변형	단부의 접힘
	실시예 1	0mm	Excellent	Excellent
	실시예 3	10mm	Good	Good
	실시예 4	20mm	Good	Fair

[실시예 5]

도포액으로서 도포액 B를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제작을 행했다. 이 때, 주행 안정성은 「Good」이었지만, 60분간 연속 주행 후의 보풀 방지성은 「Fair」이었다.

[실시예 6]

도포액 온도를 105℃로 한 것 이외에는 실시예 5과 마찬가지로 해서 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제작을 행했다. 이 때, 주행 안정성은 「Good」이며, 60분간 연속 주행 후의 보풀 방지성도 「Good」이었다.

[실시예 7]

강화 섬유 패브릭을 탄소 섬유 직물 2로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 도포액 함침 강화 섬유 패브릭의 제작을 행했다. 이 때, 주행 안정성은 「Good」이며, 60분간 연속 주행 후의 보풀 방지성도 「Good」이었다.

- [0179] [실시에 8]
- [0180] 열판(451)과 가열 nip 롤(452)을 구비한 추함침 장치(450)를 가동시켜 사용한 것 이외에는 실시예 7과 마찬가지로 해서 강화 섬유 패브릭에 도포액 A의 함침을 행하고, 계속해서 그것을 추함침기 장치(450)로 안내하고, 일본 특허 공개 2011-132389호 공보의 기재를 참고로 해서 인라인으로 추함침을 행했다. 얻어진 프리프레그의 모세관 현상에 의한 흡수율을 조사한 바, 4% 이하로 프리프레그로서 충분한 함침도이었다. 또한, 흡수율의 측정은 일본 특허 공보 2016-510077호 공보에 기재된 방법에 따라, 프리프레그를 10cm×10cm로 자르고, 그 1변을 5mm, 물에 5분간 침지했을 때의 질량 변화로부터 계산했다.
- [0181] [실시에 9, 참고예 1]
- [0182] 실시예 8에서 얻어진 프리프레그를 6층 적층하고, 오토클레이브를 사용해서 180℃, 6kgf/cm²(0.588MPa)에서 2시간 경화시켜 CFRP를 얻었다(실시에 9). 얻어진 CFRP는 경사방향의 인장 강도가 850MPa이며, 항공·우주용의 구조 재료로서 바람직한 기계 특성을 가지고 있었다.
- [0183] 또한, 실시예 7에서 사용한 탄소 섬유직물 2 및 도포액 A를 사용하여, 종래의 핫멜트법에 의해 프리프레그의 주행 속도 4m/분으로 통 형상의 프리프레그를 제작했다. 이 프리프레그의 흡수율은 4% 이하로 충분한 함침도이었다. 이 프리프레그를 오토클레이브를 사용해서 180℃, 6kgf/cm²(0.588MPa)에서 2시간 경화시킨 CFRP의 경사방향의 인장 강도 840MPa이었다(참고예 1).
- [0184] 또한, CFRP 인장 강도는 W02011/118106 팜플릿에 기재된 방법과 같은 방법으로 측정을 행하고, 프리프레그 중의 강화 섬유의 체적%를 53.8%로 규격화한 값을 사용했다.
- [0185] [실시에 10]
- [0186] 강화 섬유 패브릭: 단위면적당 중량 12g/m²의 폴리에스테르 부직포
- [0187] 매트릭스 수지: 지환식 에폭시 수지, 수침 비스페놀A형 에폭시 수지, 산무수물계 경화제, 트리페닐포스핀, 실리카 입자의 혼합물
- [0188] 프리프레그 제조 장치: 도 21 기재의 프리프레그 제조 장치(또한, 수지 공급부는 묘화를 생략하고 있음)
- [0189] 도포부: 실시예 1과 마찬가지로 도 7의 형태의 도포부(20c) 타입(액 고입부(22)는 2단 테이퍼 형상, 상부 테이퍼는 개방 각도 90° 에서 테이퍼 높이(즉, H)는 40mm, 하부 테이퍼는 개방 각도 60° 에서 테이퍼 높이는 15mm). 또한, 폭 규제 기구로서, 도 5 기재와 같은 도포부 내부 형상에 맞춘 판상 부시(27)를 구비하고, 협착부(23)의 폭(Y)은 L2(300mm)와 같은 300mm로 했다(L-W=0, L2-W=0). 협착부(23)의 간극(D)은 0.3mm로 했다(출구 슬릿의 에스펙트비는 1000). 또한, 협착부 출구로부터 도포액이 새지 않도록, 협착부 출구 하면에 있어서 부시보다 외측은 막아서 사용했다.
- [0190] 상기의 재료, 장치를 사용하여, 주행 속도 3m/분으로 300mm 폭의 프리프레그를 제작했다. 또한, 본 실시예에서는 추함침 장치는 사용하지 않았다.
- [0191] 이 때의 연속 주행성은 「Good」, 보풀 방지성(60분간)은 「Good」, 도포액의 부여성(목시)은 「Good」, 함침성(목시)은 「Good」, 단부의 변형·접힘도 「Good」이었다.
- [0192] [실시에 11]
- [0193] 강화 섬유 패브릭: 단위면적당 중량 48g/m²의 유리 섬유 직물
- [0194] 도포액: 매트릭스 수지(지환식 에폭시 수지, 비스페놀A형 에폭시 수지, 고형 고무, 노블락 에폭시 수지, 디시안 디미드, 페닐디메틸우레아, 산화알루미늄, 실리카 입자의 혼합물)에 용매로서 MEK를 추가한 것.
- [0195] 프리프레그 제조 장치: 도 22 기재의 프리프레그 제조 장치(또한, 수지 공급부는 묘화를 생략하고 있음)
- [0196] 도포부: 실시예 1과 마찬가지로 도 7의 형태의 도포부(20c) 타입(액 고입부(22)는 2단 테이퍼 형상, 상부 테이퍼는 개방 각도 90° 에서 테이퍼 높이(즉, H)는 40mm, 하부 테이퍼는 개방 각도 60° 에서 테이퍼 높이는 15mm). 또한, 폭 규제 기구로서, 도 5 기재와 같은 도포부 내부 형상에 맞춘 판상 부시(27)를 구비하고, 협착부(23)의 폭(Y)은 L2(300mm)와 같은 300mm로 했다(L-W=0, L2-W=0). 협착부(23)의 간극(D)은 특별히 언급되지 않는 한, 0.3mm로 했다(출구 슬릿의 에스펙트비는 1000). 또한, 협착부 출구로부터 도포액이 새지 않도록, 협착부 출구 하면에 있어서 부시보다 외측은 막아서 사용했다.

- [0197] 상기의 재료, 장치를 사용하여, 주행 속도 3m/분으로 300mm 폭의 프리프레그를 제작했다.
- [0198] 이 때의 연속 주행성은 「Good」, 보풀 방지성(60분간)은 「Good」, 도포액의 부여성(목시)은 「Good」, 함침성(목시)은 「Good」, 단부의 변형·접힘도 「Good」이었다.
- [0199] (산업상의 이용 가능성)
- [0200] 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 도포액 함침 강화 섬유 패브릭은 CFRP로 대표되는 FRP로서, 항공·우주 용도나 자동차·열차·선박 등의 구조재나 내장재, 압력 용기, 산업자재 용도, 스포츠재료 용도, 의료기기 용도, 하우징 용도, 토목·건축 용도 등 널리 적용될 수 있다.

부호의 설명

- [0201] 1a 강화 섬유 패브릭 1b 도포액 함침 강화 섬유 패브릭
- 2 도포액 3 이형 시트
- 11 공급 장치 12 님 롤
- 13, 14 반송 롤 15 권취 장치
- 16 이형 시트 공급 장치 20 도포부
- 20b 다른 실시형태의 도포부 20c 다른 실시형태의 도포부
- 20d 다른 실시형태의 도포부 20e 다른 실시형태의 도포부
- 21a, 21b 벽면 부재 21c, 21d 다른 형상의 벽면 부재
- 21e, 21f 다른 형상의 벽면 부재 21g, 21h 다른 형상의 벽면 부재
- 21i, 21j 다른 형상의 벽면 부재 22 액 고임부
- 22a 액 고임부 중 단면적이 연속적으로 감소하는 영역
- 22b 액 고임부 중 단면적이 감소하지 않는 영역
- 22c 액 고임부 중 단면적이 단속적으로 감소하는 영역
- 23 협착부 24a, 24b 측판 부재
- 25 출구 26 간극
- 30 비교예 1의 도포부 31a, 31b 비교예 1의 벽면 부재
- 32 비교예 1의 액 고임부
- 33 비교예 1의 액 고임부 중 단면적이 단속적으로 감소하는 영역
- 35a, 35b, 35c 바 100 도포 장치
- B 액 고임부(22)의 깊이
- C 액 고임부(22)의 상부 액면까지의 높이
- D 협착부의 간극 G 폭 규제를 행하는 위치
- H 액 고임부(22)의 단면적이 연속적으로 감소하는 연직방향 높이
- L 액 고임부(22)의 폭
- L2 폭 규제 기구 하단에 있어서 폭 규제 기구에 의해 규제되는 폭
- R, Ra, Rb 맴돌이 T 순환류
- W 협착부(23)의 직하에서 측정된 도포액 함침 강화 섬유 패브릭(1b)의 폭
- Y 협착부(23)의 폭

Z 강화 섬유 패브릭(1a)의 주행방향(연직방향 하향)

Θ 테이퍼부의 개방 각도 411 크릴

412 강화 섬유 패브릭 롤 413 닢 롤

416 강화 섬유 패브릭 418 평활화 장치

419 방향 전환 롤 420 강화 섬유 예열 장치

430 도포부 431 제 1 도포부

432 제 2 도포부 441 방향 전환 롤

442 이형 시트 (상) 공급 장치 443 이형 시트 (하) 공급 장치

444 고장력 인수 장치 445 방향 전환 롤

446 이형 시트 447 적층 롤

448 고장력 인수 장치 449 고장력 인수 S자 롤

450 추함침 장치 451 열판

452 가열 닢 롤 453 간이 추함침 장치

454 가열 닢 롤 455 가열 S자 롤

456 콘택트 롤 461 냉각 장치

462 인수 장치

463 이형 시트 (상) 권취 장치 464 와인더

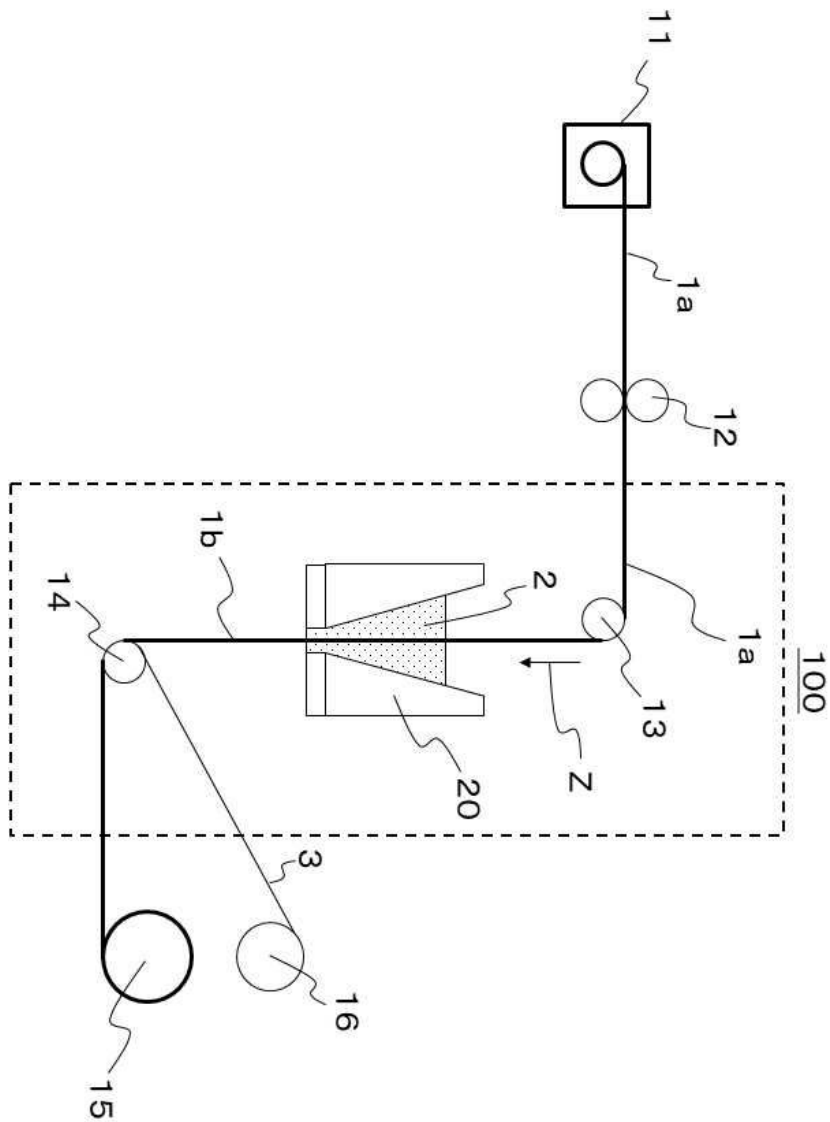
471 프리프레그(도포액 함침 강화 섬유 패브릭)

472 프리프레그/이형 시트(시트상 일체물)

480 건조 챔버

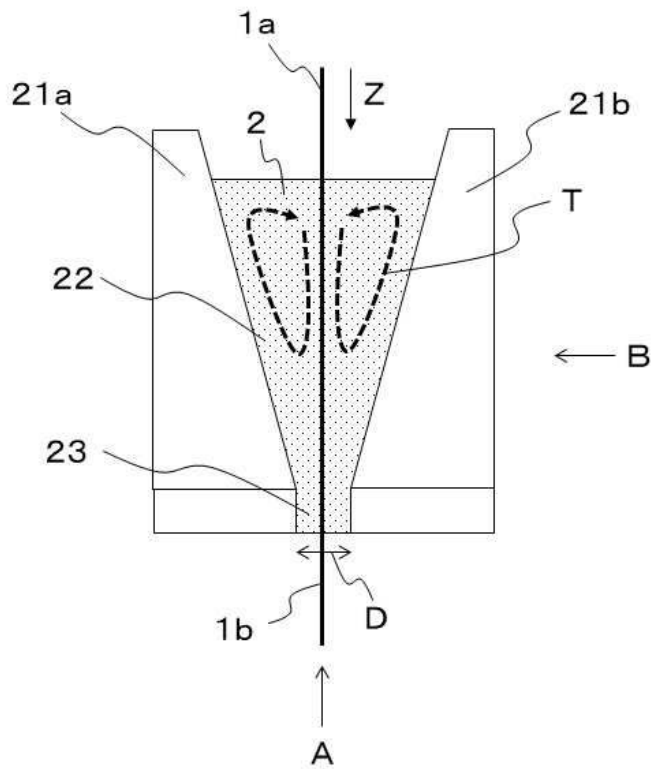
도면

도면1



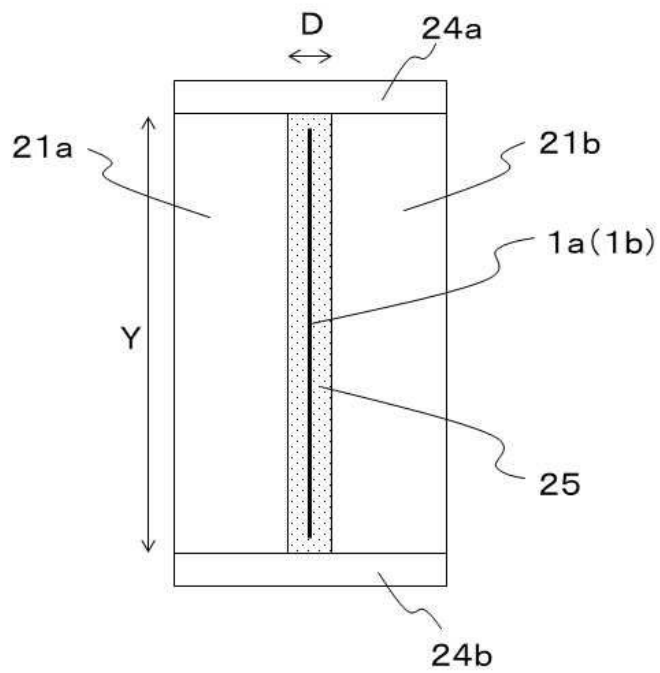
도면2

20

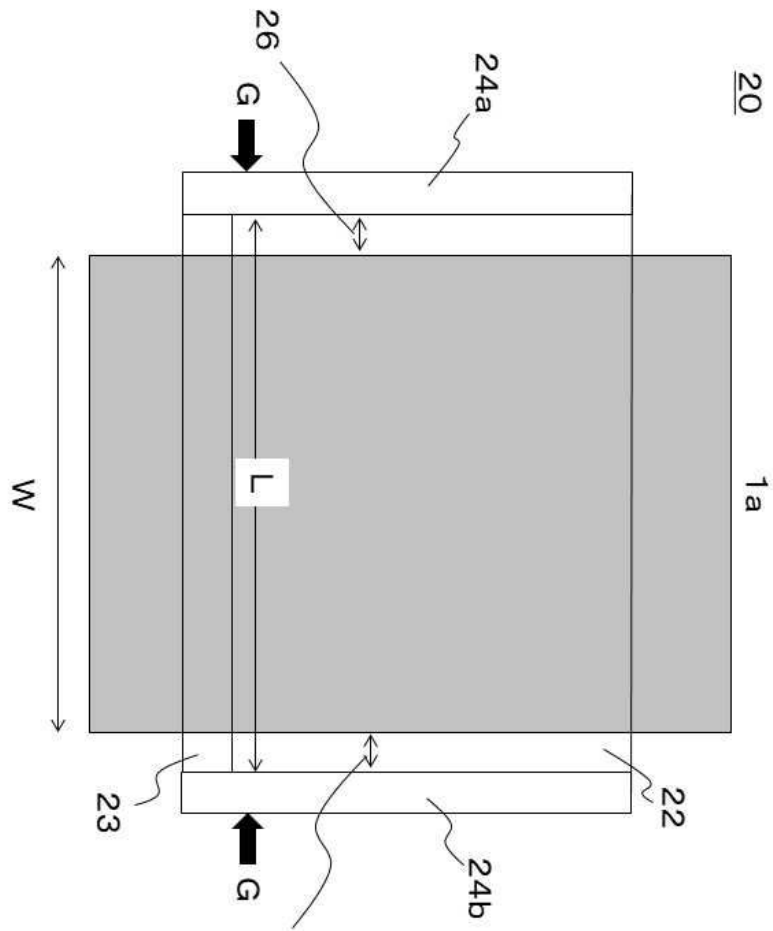


도면3

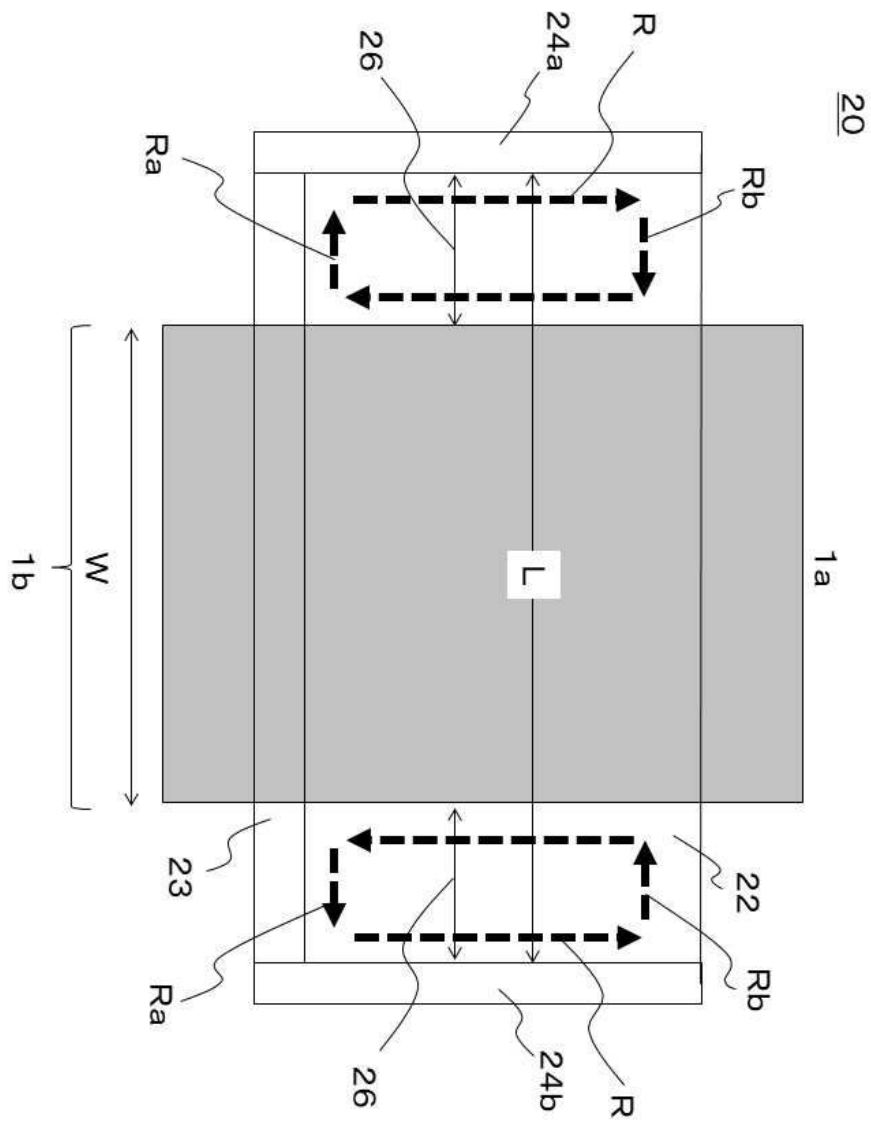
20



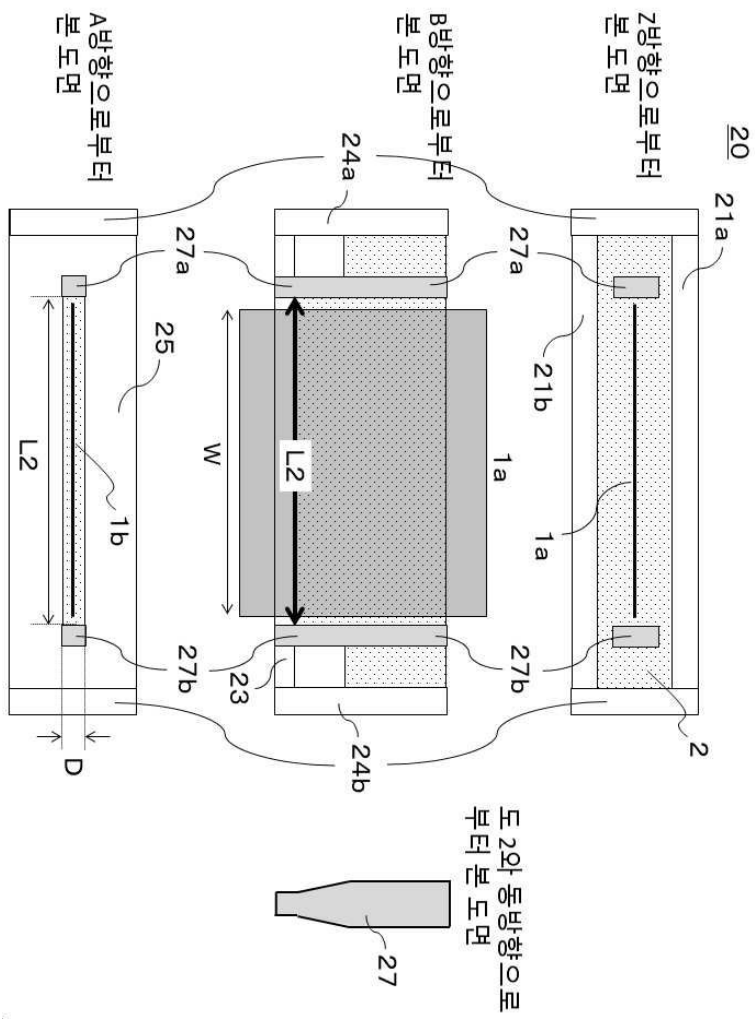
도면4a



도면4b

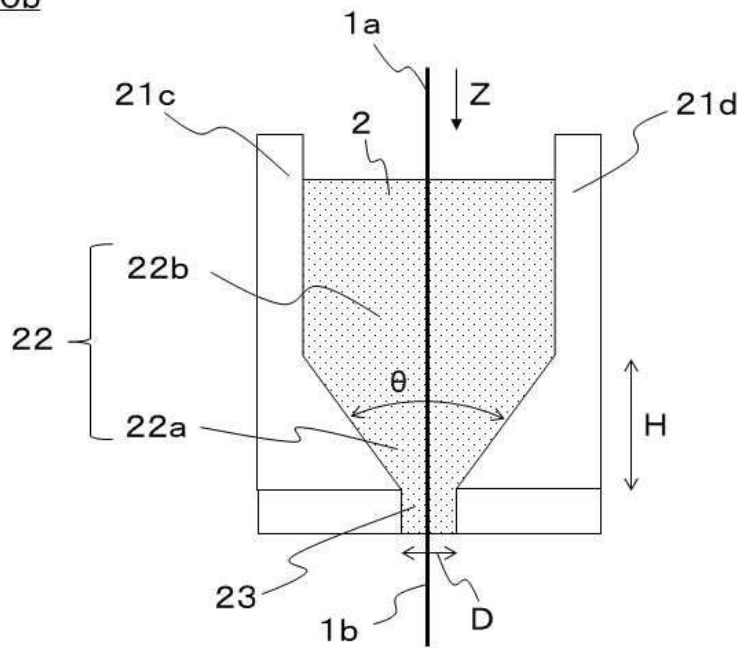


도면5



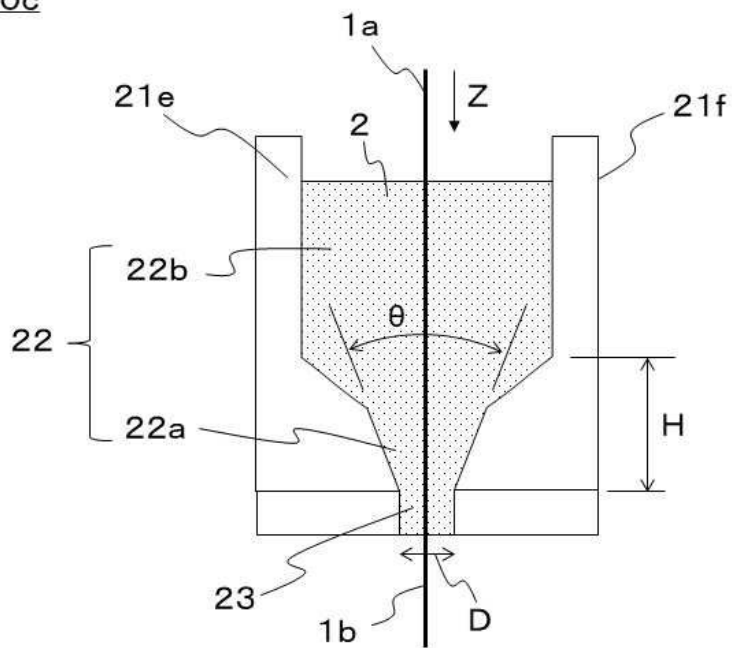
도면6

20b



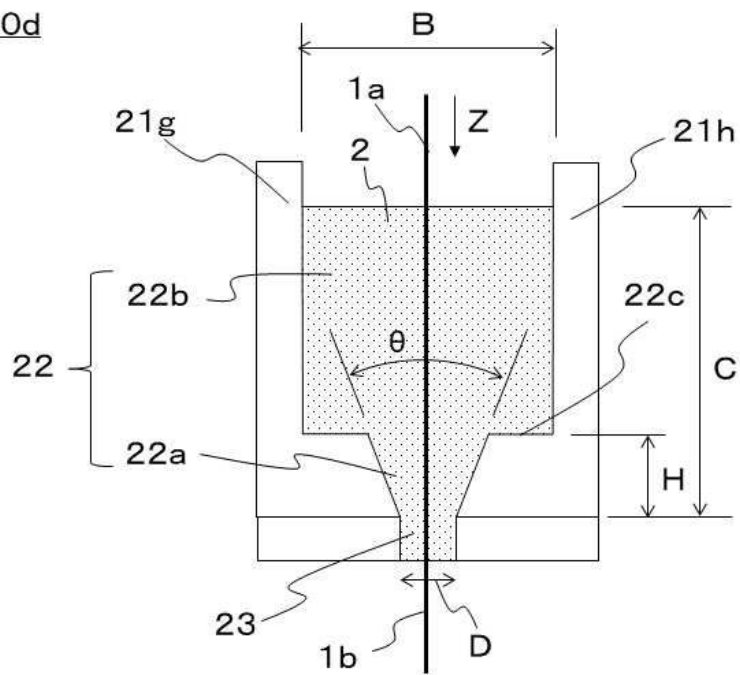
도면7

20c



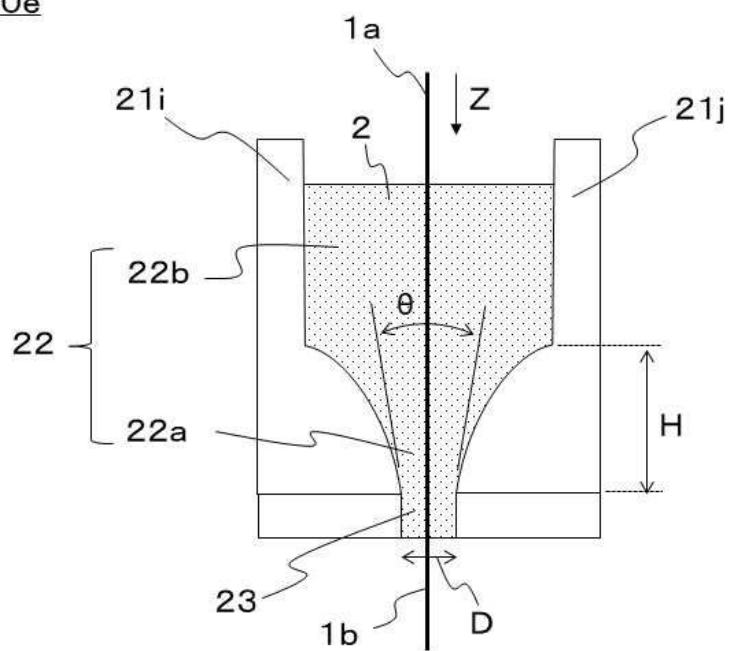
도면8

20d



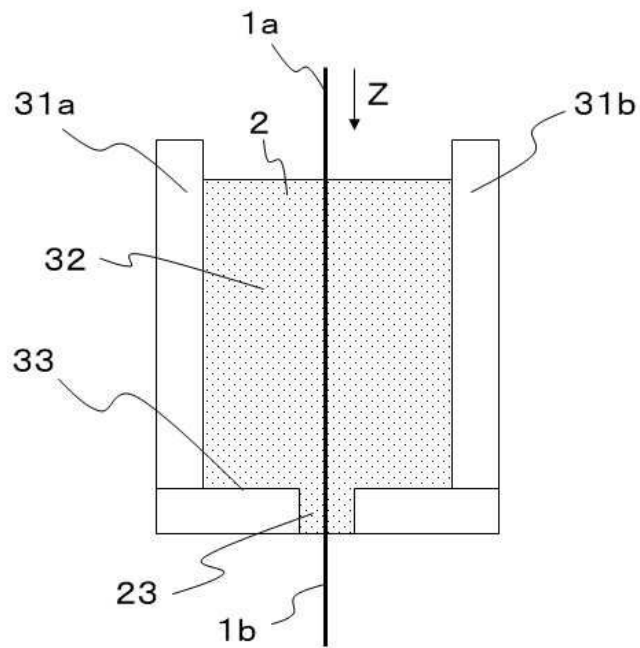
도면9

20e



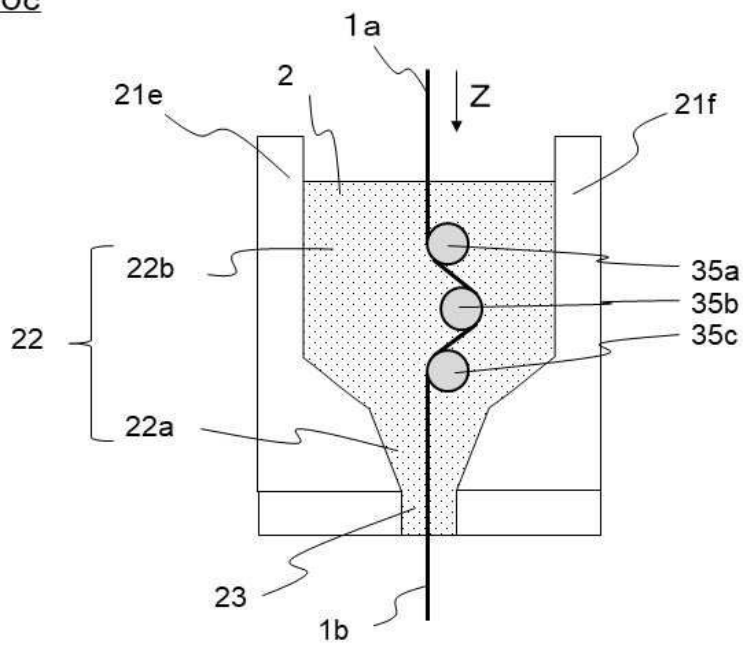
도면10

30

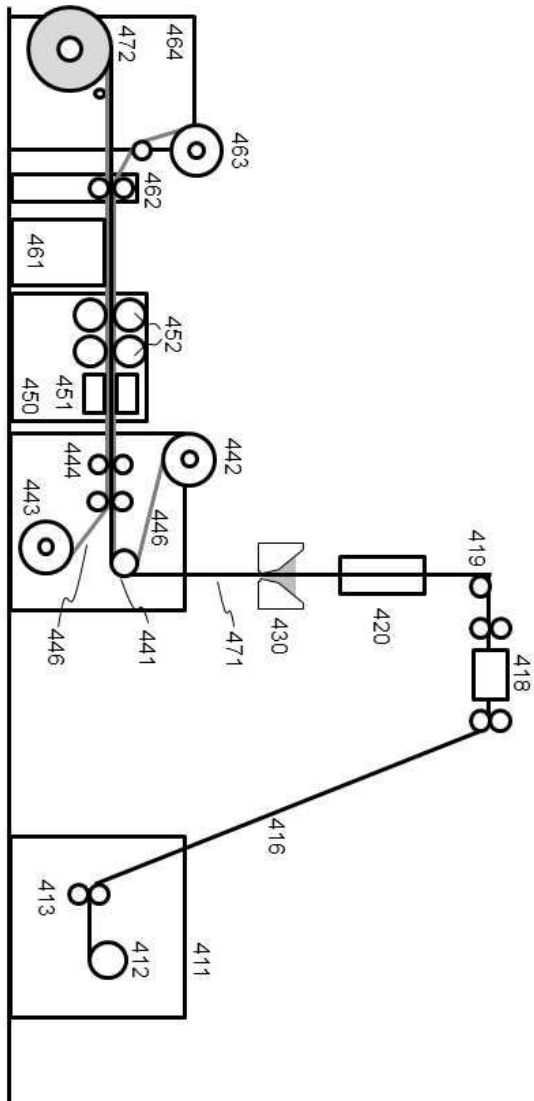


도면11

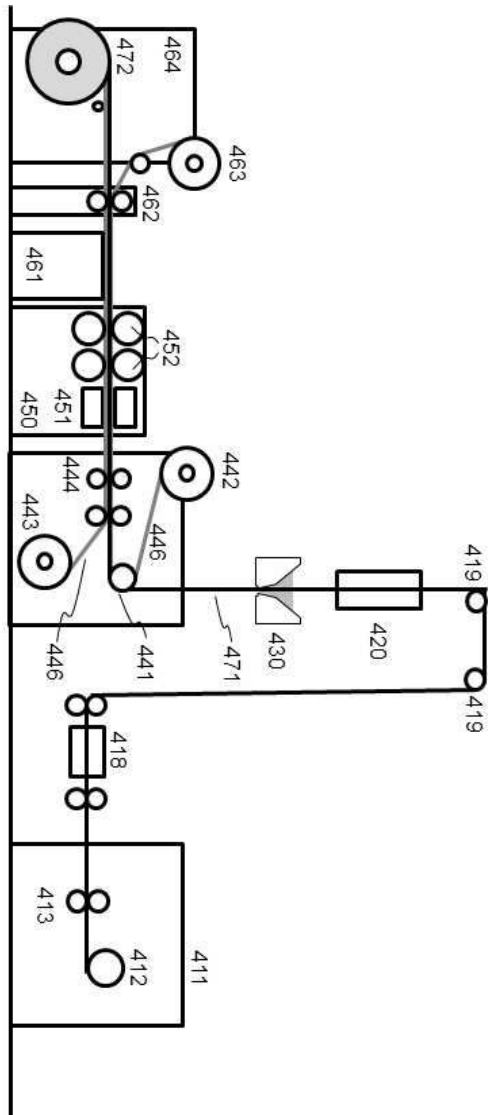
20c



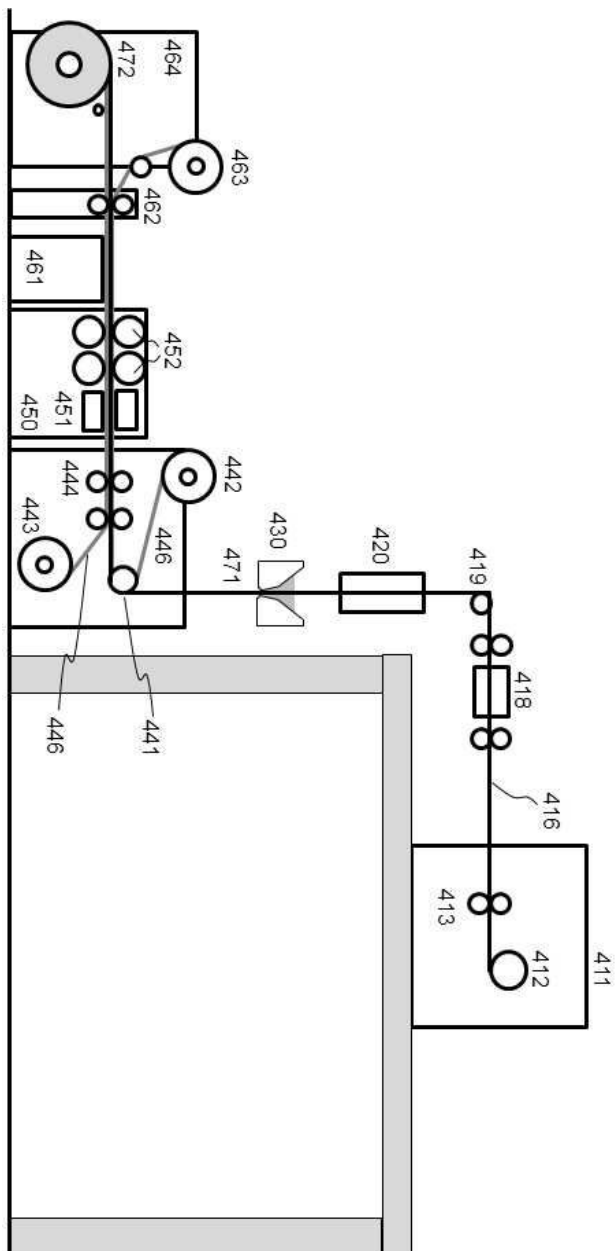
도면12



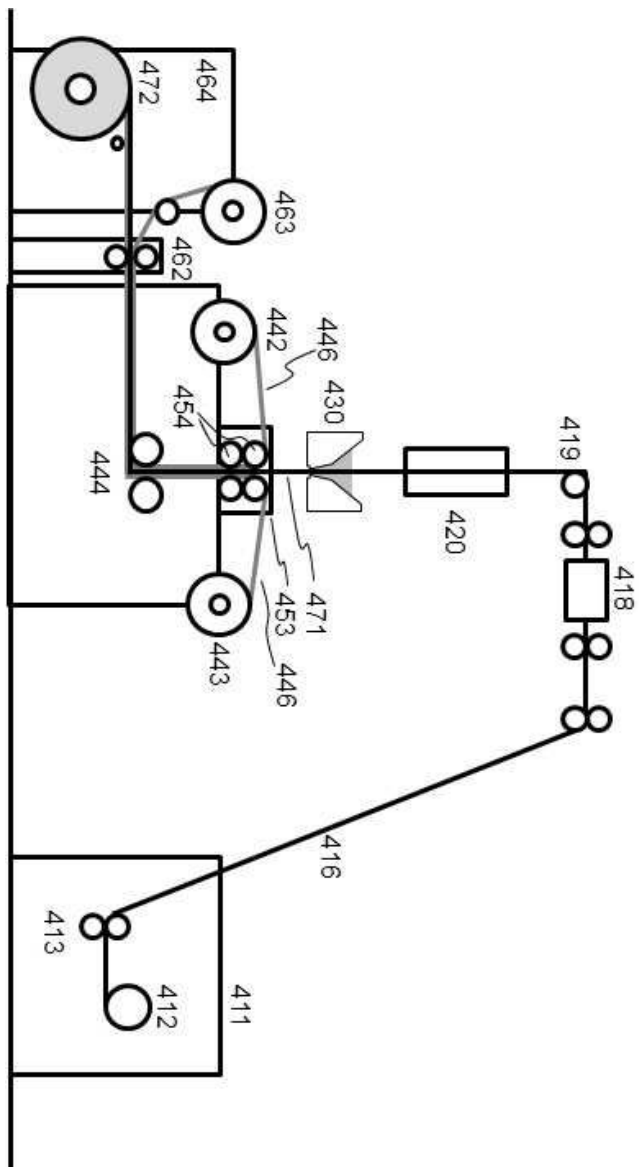
도면13



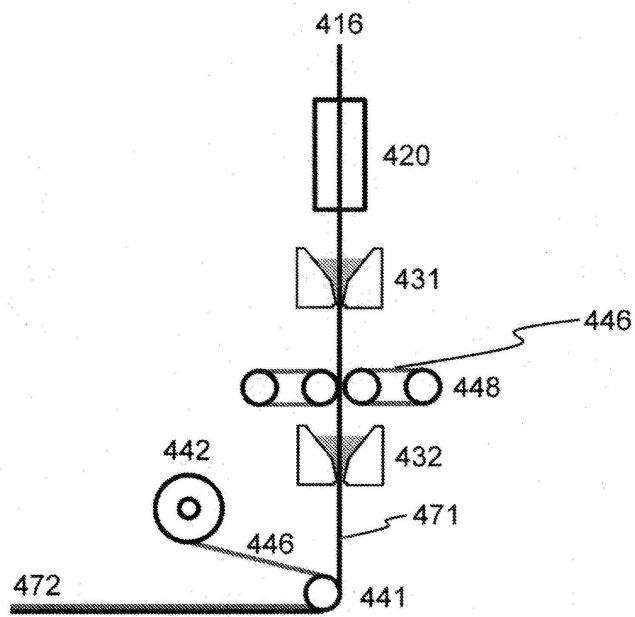
도면14



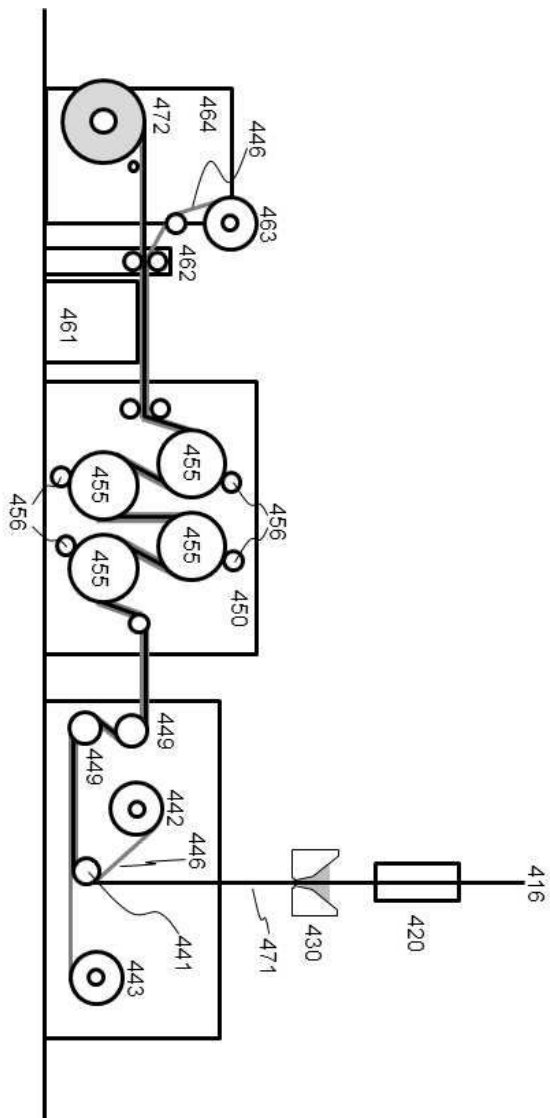
도면15



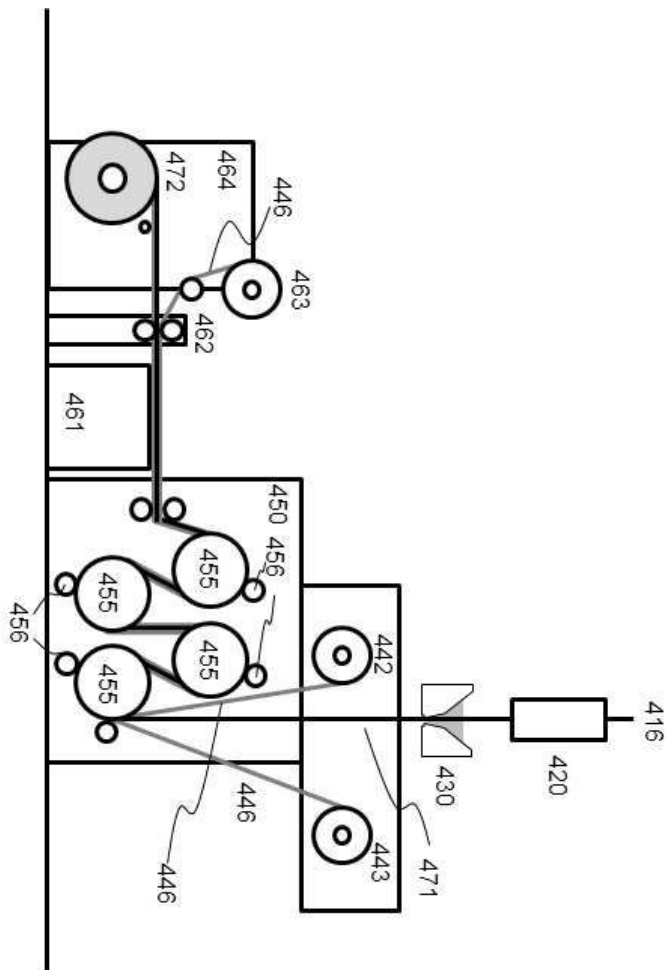
도면18



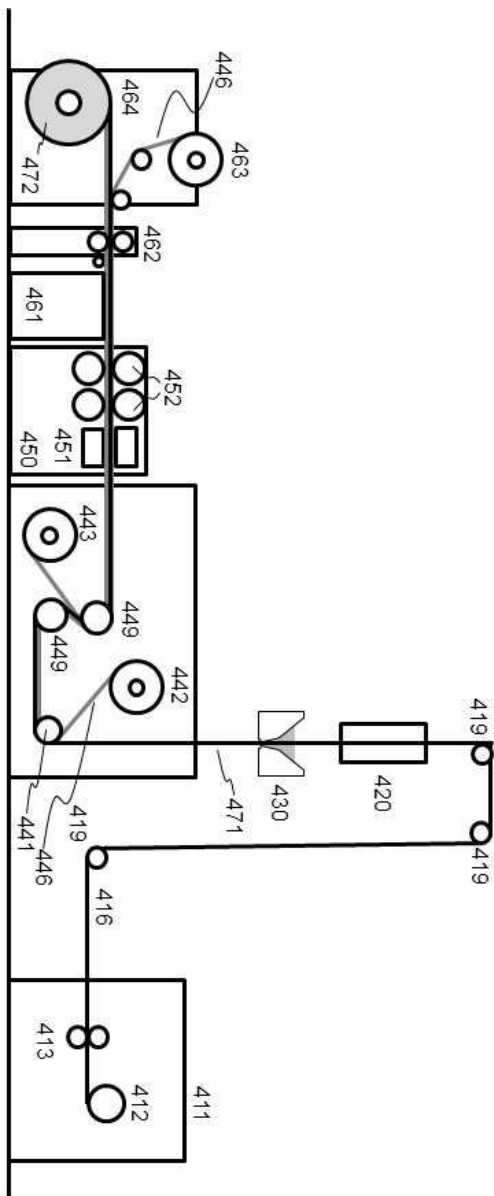
도면19



도면20



도면21



도면22

