

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年11月28日(28.11.2024)



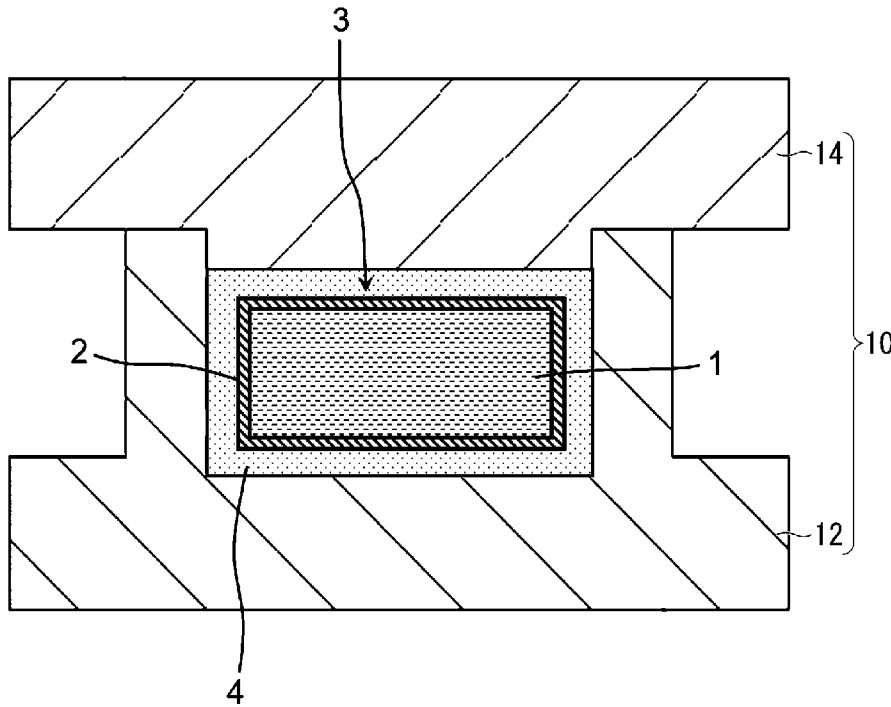
(10) 国際公開番号

WO 2024/241575 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 33/76 (2006.01) *B29C 70/54* (2006.01)
B29C 43/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/019521
- (22) 国際出願日: 2023年5月25日(25.05.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 和田 啓佑(WADA Keisuke); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
- 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 加地 暁(KAJI Satoshi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FRP PRODUCT, CORE, AND FUSIBLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: FRP製品の製造方法、コア、および可融組成物



(57) Abstract: The present invention provides an improved method for producing an FRP product for the purpose of preventing a decrease in the production efficiency or the occurrence of a process failure due to repeated reuse of a wax. A method for producing an FRP product according to the present invention comprises: a first step in which a prepreg is disposed in a molding die together with a core that has a fusible part, and the prepreg is heated and cured in the molding die in order to obtain a molded article; and a second step in which all of the fusible part is melted after obtaining the molded article. The fusible part of the core has a first portion that is formed of a first fusible composition which contains



WO 2024/241575 A1

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

a first wax and an antioxidant, and may optionally have a second portion that is formed of a second fusible composition which contains a second wax but does not contain an antioxidant.

(57) 要約：FRP製品の製造方法において、ワックスを繰り返し再利用することに伴う製造効率の低下や工程不良の発生を防止するための改良を提供する。本発明のFRP製品の製造方法は、成形物を得るために、プリプレグを、可融部を有するコアと共に成形型内に配置し前記成形型内で加熱して硬化させる第一ステップと、前記成形物を得た後に、前記可融部の全部を融解させる第二ステップとを含み、前記コアの前記可融部は、第一ワックスと酸化防止剤を含有する第一可融組成物で形成された第一部分を有し、かつ、第二ワックスを含有し酸化防止剤を含有しない第二可融組成物で形成された第二部分を任意で有してもよい。

明 細 書

発明の名称：FRP製品の製造方法、コア、および可融組成物
技術分野

[0001] 本発明は、FRP製品の製造方法、コア、および可融組成物に関する。

背景技術

[0002] 繊維強化プラスチック（FRP）は、自動車、船舶、鉄道車両、有人航空機、無人航空機その他の輸送機器の部品に適した、軽量かつ力学特性に優れた材料であり、近年その重要度はますます高くなっている。

特許文献1では、中空部や断面U字形部を有するFRP製品の製造方法として、プリプレグをワックスからなる可融部を有するコアと共に成形型内に配置し、該成形型内で加熱して硬化させる方法が提案されている。

プリプレグは、繊維補強材（fiber reinforcement）を未硬化の熱硬化性マトリックスで含浸させたもので、FRP製品の成形に用いられる中間材料である。

特許文献2には、中空部を有するFRP製品を製造する方法として、1種以上のメタロセンポリオレフィンワックスおよび／またはその誘導体をコア材料として使用すること、酸化防止剤がコア材料中に存在していてもよいこと、酸化防止剤はアルカンスルホナート類の群から選択されることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2018/079824号

特許文献2：日本国特開2006-116964号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] プリプレグをワックスからなる可融部を有するコアと共に成形型内に配置し、該成形型内で加熱して硬化させるFRP製品の製造方法においては、ワ

ックスを繰り返し再利用することが望まれる。

一度使用したワックスを再利用して新たなコアを作るには、加熱して融解させる必要がある。また、上記製造方法で成形するFRP製品が中空部を有する場合には、加熱によりワックスを融解させて中空部から排出させる必要がある。

[0005] 本発明者等は、融解した状態で放置することによって、ワックスの融解温度や熱膨張率、融解時粘度などの物性が変化し得ることを見出した。この事実は、上記方法によるFRP製品の製造において、ワックスを繰り返し再利用したときに、製造効率の低下や工程不良が発生し得ることを予見させるものである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は、融解した状態で放置したときに生じる上記の物性変化が、ワックスに酸化防止剤を添加することにより効果的に抑制されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] 本発明は、以下の態様を含む。

[1] 成形物を得るために、プリプレグを、可融部を有するコアと共に成型型内に配置し前記成型型内で加熱して硬化させる第一ステップと、

前記成形物を得た後に、前記可融部の全部を融解させる第二ステップとを含み、

前記コアの前記可融部は、第一ワックスと酸化防止剤を含有する第一可融組成物で形成された第一部分を有し、かつ、第二ワックスを含有し酸化防止剤を含有しない第二可融組成物で形成された第二部分を任意で有してもよい、FRP製品の製造方法。

[2] 前記第二ステップが、前記成形物から前記可融部を除去するために行われる、または、前記第二ステップが、新しいコアを制作するために行われる、少なくともいずれかである、[1]の製造方法。

[3] 前記成形物が中空部を有し、前記中空部に設けられる排出孔を通して、前記第二ステップで生じる前記可融部の融解物を前記中空部の内部から排

出させることをさらに含む、[1]または[2]の製造方法。

[4] 前記第二ステップの後に、前記第一可融組成物が別のコアを製作するために再利用される、[1]～[3]のいずれかの製造方法。

[5] 前記第二ステップの後に、前記第一可融組成物が別のコアを製作するために再利用され、かつ、前記可融部の融解物に含まれる前記第一可融組成物の少なくとも一部は、前記再利用のときまで融解した状態に保持される、[3]の製造方法。

[6] 前記酸化防止剤がラジカル捕捉剤と過酸化分解剤の少なくともいずれか、好ましくは両方を含有する、[1]～[5]のいずれかの製造方法。

[7] 前記酸化防止剤が、フェノール系酸化防止剤とホスファイト系酸化防止剤の少なくともいずれか、好ましくは両方を含有する、[1]～[5]のいずれかの製造方法。

[8] 前記酸化防止剤が、50℃以上または100℃以上の融点を有する化合物を含有する、[1]～[7]のいずれかの製造方法。

[9] 前記酸化防止剤が、前記第一ワックスの融点よりも高い融点を有する化合物を含有する、[1]～[8]のいずれかの製造方法。

[10] 前記第一ワックスが炭化水素を主要成分とする、[1]～[9]のいずれかの製造方法。

[11] 前記第一ワックスが、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャー・トロプシュ・ワックス、ポリエチレンワックスおよびポリプロピレンワックスからなる群より選択される1種以上を含有する、[1]～[10]のいずれかの製造方法。

[12] 前記第一ステップにおいて、前記可融部の表面の少なくとも一部が融解する、[1]～[11]のいずれかの製造方法。

[13] 前記第一ステップにおいて前記可融部の表面が融解しない、[1]～[11]のいずれかの製造方法。

[14] 前記第一ステップにおいて、前記成形型を100℃以上の温度に加熱する、[1]～[13]のいずれかの製造方法。

[15] 前記第一ステップにおいて、前記プリプレグに0.1MPa以上の圧力が加わる、[1]～[14]のいずれかの製造方法。

[16] 前記第一可融組成物における前記酸化防止剤の含有量が、0.1重量%以上25重量%以下である、[1]～[15]のいずれかの製造方法。

[17] 前記可融部が前記第一部分および前記第二部分を有し、前記第一可融組成物と前記第二可融組成物は互いに相溶せず、かつ、互いに異なる融点を有する、[1]～[16]のいずれかの製造方法。

[0008] [18] プリプレグを成形型内で加熱して硬化させることを含むFRP製品の製造方法において、前記プリプレグと共に前記成形型内に配置されるコアであって、

可融部を有しており、

前記可融部は、第一ワックスおよび酸化防止剤を含有する第一可融組成物で形成された第一部分を有し、かつ、第二ワックスを含有し酸化防止剤を含有しない第二可融組成物からなる第二部分を任意で有してもよい、コア。

[19] 前記酸化防止剤がラジカル捕捉剤と過酸化分解剤の少なくともいずれか、好ましくは両方を含有する、[18]のコア。

[20] 前記酸化防止剤が、フェノール系酸化防止剤とホスファイト系酸化防止剤の少なくともいずれか、好ましくは両方を含有する、[18]または[19]のコア。

[21] 前記酸化防止剤が50℃以上または100℃以上の融点を有する化合物を含有する、[18]～[20]のいずれかのコア。

[22] 前記酸化防止剤が、前記第一ワックスの融点よりも高い融点を有する化合物を含有する、[18]～[21]のいずれかのコア。

[23] 前記第一ワックスが炭化水素を主要成分とする、[18]～[22]のいずれかのコア。

[24] 前記第一ワックスが、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャー・トロプシュ・ワックス、ポリエチレンワックスお

よびポリプロピレンワックスからなる群より選択される1種以上を含有する、[18]～[23]のいずれかのコア。

[25] 前記第一ワックスの重量平均分子量が、前記第一可融組成物を下記加熱条件Aで加熱した後において、前記第一可融組成物を下記加熱条件Aで加熱する前の3倍以下である、[18]～[24]のいずれかのコア。

(加熱条件A)

フッ素樹脂コーティングされた直径20cmで蓋の無い容器に入れた1.5kgの被検物を、容器ごと自然対流式のオーブンに入れ、150℃で600時間保持する。

[26] 前記第一可融組成物の、下記加熱条件Aで加熱した後の融点と、下記加熱条件Aで加熱する前の融点との差が2℃以内である、[18]～[25]のいずれかのコア。

(加熱条件A)

フッ素樹脂コーティングされた直径20cmで蓋の無い容器に入れた1.5kgの被検物を、容器ごと自然対流式のオーブンに入れ、150℃で600時間保持する。

[27] 前記第一可融組成物における前記酸化防止剤の含有量が0.1重量%以上25重量%以下である、[18]～[26]のいずれかのコア。

[28] 前記可融部が前記第一部分および前記第二部分を有し、前記第一可融組成物と前記第二可融組成物は互いに相溶せず、かつ、互いに異なる融点を有する、[18]～[27]のいずれかのコア。

[0009] [29] プリプレグを成形型内で加熱して硬化させることを含むFRP製品の製造方法において、前記プリプレグと共に前記成形型内に配置されるコアに用いられ、

ワックスおよび酸化防止剤を含有する、可融組成物。

[30] 前記酸化防止剤がラジカル捕捉剤と過酸化分解剤の少なくともいずれか、好ましくは両方を含有する、[29]の可融組成物。

[31] 前記酸化防止剤が、フェノール系酸化防止剤およびホスファイト系酸化防止剤の少なくともいずれか、好ましくは両方を含有する、[29] または [30] の可融組成物。

[32] 前記酸化防止剤が50℃以上または100℃以上の融点を有する化合物を含有する、[29]～[31]のいずれかの可融組成物。

[33] 前記酸化防止剤が、前記ワックスの融点よりも高い融点を有する化合物を含有する、[29]～[32]のいずれかの可融組成物。

[34] 前記ワックスが炭化水素を主要成分とする、[29]～[33]のいずれかの可融組成物。

[35] パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャー・トロプシュ・ワックス、ポリエチレンワックスおよびポリプロピレンワックスからなる群より選択される1種以上を含有する、[29]～[34]のいずれかの可融組成物。

[36] 前記ワックスの重量平均分子量が、当該可融組成物を下記加熱条件Aで加熱した後において、下記加熱条件Aで加熱する前の3倍以下である、[29]～[35]のいずれかの可融組成物。

(加熱条件A)

フッ素樹脂コーティングされた直径20cmで蓋の無い容器に入れた1.5kgの被検物を、容器ごと自然対流式のオーブンに入れ、150℃で600時間保持する。

[37] 下記加熱条件Aで加熱した後の融点と、下記加熱条件Aで加熱する前の融点との差が2℃以内である、[29]～[36]のいずれかの可融組成物。

(加熱条件A)

フッ素樹脂コーティングされた直径20cmで蓋の無い容器に入れた1.5kgの被検物を、容器ごと自然対流式のオーブンに入れ、150℃で600時間保持する。

[38] 前記酸化防止剤の含有量が0.1重量%以上25重量%以下である

、[29]～[37]のいずれかの可融組成物。

発明の効果

[0010] プリプレグをワックスからなる可融部を有するコアと共に成形型内に配置し、該成形型内で加熱して硬化させるFRP製品の製造方法において、ワックスを繰り返し再利用することに伴う製造効率の低下や工程不良の発生を防止するための改良が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、コアの断面図を示す。

[図2]図2は、ほぼ正味形状を有するプリフォームがコアの周囲に配置されたところを示す断面図である。

[図3]図3は、プリフォームがコアと共に成形型内に配置されたところを示す断面図である。

[図4]図4は、コアの断面図を示す。

[図5]図5は、コアの断面図を示す。

発明を実施するための形態

[0012] 1. FRP製品の製造方法

本発明の一実施形態であるFRP製品の製造方法（以下、単に「本製造方法」とも言う。）は、少なくとも次の2つのステップを含む。

(i) 成形物を得るために、プリプレグを、可融部を有するコアと共に成形型内に配置し、該成形型内で加熱して硬化させる第一ステップ。

(ii) 前記成形物を得た後に、前記可融部の全部を融解させる第二ステップ。

第一ステップで用いられるコアの可融部は、第一ワックスと酸化防止剤を含有する第一可融組成物で形成された第一部分を有する。

該可融部は、第一部分のみからなってもよいし、第一部分に加えて、第二ワックスを含有し酸化防止剤を含有しない第二可融組成物で形成された第二部分を有してもよい。

[0013] 本製造方法は、屈曲または湾曲した壁面を含む構造を備えるFRP製品の

製造に好ましく用いられる。屈曲または湾曲した壁面を含む構造の典型例は、中空構造、筒状構造、断面U字形構造および断面L字形構造を含むが、これらに限定されない。各種のアンダーカット部も、構造中に屈曲または湾曲した壁面を含むことが多い。

本製造方法は、FRPのみからなる構造体の製造だけでなく、FRPが金属部品と一体的に成形された構造体の製造にも使用できる。

[0014] 以下では、矩形の断面を有するFRP製の中空物品を成形する場合を例に、図面を参照しつつ、第一ステップおよび第二ステップを説明する。

(1) 第一ステップ

第一ステップでは原材料としてプリプレグが準備される。

プリプレグの例には、一方向プリプレグ（UDプリプレグともいう）、織物プリプレグ（クロスプリプレグともいう）、トウプリプレグ、SMC（シートモルディングコンパウンド）、不織布プリプレグおよびNCFプリプレグが含まれるが、これらに限定されない。

不織布プリプレグは、繊維補強材として不織布を用いたプリプレグである。NCFプリプレグは、NCF（ノンクリンプファブリック）を繊維補強材に用いたプリプレグである。

[0015] いずれのプリプレグにおいても、繊維補強材に含まれる繊維の種類は限定されない。好ましい繊維の例は、炭素繊維、ガラス繊維およびアラミド繊維である。これらの繊維は、製造すべきFRP製品の用途や要求特性に応じて使い分けられる。

プリプレグの熱硬化性マトリックスに用いられるベース樹脂の例にはエポキシ樹脂、ユリア樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂およびフェノール樹脂が含まれるが、これらに限定されるものではない。

2種以上の熱硬化性樹脂をベース樹脂として併用してもよい。

[0016] プリプレグにおける熱硬化性マトリックスの含有量に限定はないが、例えば15～50重量%である。

熱硬化性マトリックスは、必要に応じて様々な添加剤を含んでよい。添加剤の例には、硬化剤、増粘剤、反応性希釈剤、低収縮剤、難燃剤、消泡剤、脱泡剤、離型剤、粒子状充填剤、着色剤およびシランカップリング剤が含まれる。

[0017] 図1に、第一ステップで準備されるコアの断面図を示す。コア3は、ワックスおよび酸化防止剤を含有する可融組成物で形成された可融部1と、それを覆う外皮2とからなる。外皮2は、必要がない場合には省略され得る。

コア3は、コア3と後述するプリフォーム4との間に殆ど隙間が生じないように、プリフォーム4の形状に合わせて製作される。

コア3が有し得る構造、コア3の各部の材料およびコア3の製作方法については後述する。

[0018] コア3が準備された後、ほぼ正味形状 (near net shape) を有するプリフォーム4がひとつ以上のプリプレグから製作され、図2に示すように、コア3の周囲に配置される。

中空のプリフォーム4は、一例では、予め製作された複数の部分プリフォームを組み合わせる方法で製作される。他の一例では、コアの周囲にプリプレグを巻き付けることにより中空のプリフォーム4が製作される。

巻き付け機を用いてプリプレグテープをコア3の周囲に巻き付けてプリフォーム4を製作してもよい。この方法によれば、プリフォームとコアとを隙間なく密着させることが可能である。

[0019] プリフォーム4を製作するとき、必要に応じて、プリプレグは硬化反応が進まない温度まで加温され得る。

プリフォーム4は、同種のプリプレグを複数含んでもよく、また、2種以上のプリプレグを含んでもよい。好ましい例では、一方向プリプレグ、クロスプリプレグ、トウプリプレグ、不織布プリプレグおよびNCFプリプレグから選ばれる1種以上のプリプレグと、SMCとから、プリフォーム4が製作される。

[0020] プリフォーム4は、図3に示すように、コア3と共に、下型12と上型1

4とからなる成形型10の内部に配置される。この時点で成形型10は成形温度に保持されていることが望ましい。成形温度は、プリプレグ（プリフォーム）を硬化させるときの成形型の温度と定義される。

コア3とプリフォーム4が内部に配置された後、成形型10が型締めされる。成形温度に加熱された成形型10内で保持されることにより、プリフォーム4は硬化する。

成形温度は、通常プリフォームの硬化に用いられる温度とすることができ、例えば、100℃以上であってよく、100℃以上180℃以下であってよく、120℃以上180℃以下であってよく、140℃以上160℃以下であってよい。

成形時間は、例えば、1分間以上30分間以下であってよく、3分間以上20分間以下であってよく、5分間以上10分間以下であってよい。

[0021] 成形型内のプリフォームには0.1MPa以上の圧力がかかるようにすることが好ましい。

所定の成形時間が経過したら、成形型10が型開きされ、成形物が取り出される。成形物は、プリフォーム4の硬化物たるFRP製の中空物品である。

[0022] 第一ステップには、可融部1の表面を融解させない第一態様と、可融部1の表面の少なくとも一部を融解させる第二態様とがある。第一態様を採用する場合には、コア3に外皮2を設ける必要がない。

第一態様を採用する場合、可融部1の少なくとも表面は、成形温度よりも高い融解温度を有する可融組成物で形成することが好ましいが、必須ではない。可融組成物の融解温度が成形温度以下であっても、成形時間内に可融部1の表面が可融組成物の融解温度に到達しなければ、可融部1は融解しない。

[0023] 第一態様において、成形型10に入れる前にコア3を予備加熱してもよい。

一例では、コアの予備加熱は、成形型内におけるコアの熱膨張量を制御す

るために行われ得る。固体状態のワックスの熱膨張率は融解温度に近づく程大きくなる傾向があるので、成形型に入れる直前の温度が高い程、成形型内で加熱されたときのコアの膨張量は大きくなる。ただし、成形型に入れる前の温度を成形温度に近づけ過ぎると、成形型内でのコアの温度変化が小さくなり、成形型内でのコアの膨張量がかえって小さくなることもある。

他の一例では、コアの予備加熱は均熱化すなわちコア全体の温度を均一にする目的のために行われ得る。コアの均熱化は、成形中のプリフォームの温度ムラの抑制に寄与し得る。

[0024] 第二態様を採用する場合、可融部1の表面の少なくとも一部は、成形温度よりも低い融解温度を有する可融組成物で形成される。可融組成物は融解するときに大きく膨張するので、可融部1が融解し始めると成形型10の内圧が急激に上昇し、プリフォーム4を成形型10の内面に強く押し付ける。内圧が発生するのは、成形型10の型締め力に抗して可融部1が膨張しようとするからである。

第二態様を採用する場合、可融組成物の融解物がプリフォーム4と成形型10の間に入っていかないよう、コア3に外皮2を設けてもよい。外皮の役割は、プリプレグとプリプレグの間隙や、プリプレグと成形型の内面の間隙をシールし、これらの隙間に可融組成物の融解物が入らないようにすることである。

[0025] プリプレグはマトリックスとして樹脂を含有することから熱伝導率がさほど高くはない。そこで、第二態様では、成形型10からプリフォーム4を通して伝わる熱によってコア3が融解する前にプリフォーム4が硬化しないように、成形型10に入れる前にコア3を予備加熱してもよい。プリプレグの中でもSMCは他のプリプレグに比べて厚みがあるので、このコア3の予備加熱は、特にプリフォーム4がSMCを含むときに有効であり得る。

[0026] (2) 第二ステップ

第二ステップでは、成形物（FRP製の中空物品）を得た後に、可融部1の全部を融解させる。

その後、成形物（FRP製の中空物品）の内部にあるコア3の融解物は成形物に設けられる排出孔を通して、成形物の外部に排出させる。

具体的には、成形物の一部に排出孔を設けたうえで、成形物を例えばオーブンで加熱することにより、成形物の内部にあるコアの可融部の全部を融解させ、融解物を排出孔から排出させることができる。

排出孔の形成には、例えばドリルまたはホールソーを用いることができる。

可融部を融解させる際には、成形物の温度が熱変形温度（荷重たわみ温度）に達しないように加熱する。生産効率の観点から、第一ステップの後、成形型から取り出した成形物の温度が大きく低下しないうちに、コアの可融部を融解させることが好ましい。

他の実施形態において、中空物品でなく、アンダーカットを有さないFRP製品を製造するときには、コア3を除去するために、必ずしもその可融部1の全部を融解させなくてもよいが、コア3の除去後に、可融部1に含まれる可融組成物で新しいコアを制作するために、可融部1の全部を融解させる。

[0027] 成形物から除去された可融組成物は集められ、融解された後、新たなコアを製作するために用いられる。

成形物が中空部を有する場合、中空部から除去するために融解された可融組成物は、新たなコアの製作のために再利用するときまで融解した状態に保持することが好ましい。一旦固化した可融組成物を再び融解させるには時間がかかるからである。

再利用までの時間が十分に短いときは、可融組成物を融解した状態に保持するために必要なエネルギーの方が、固化した可融組成物の再融解に必要なエネルギーよりも小さくなり得る。

再利用までの時間が長い場合は、可融組成物を一旦固化させて保存し、再びコアを制作する際に可融部1の全部を融解することもできる。

[0028] 成形物から除去されるときや新たなコアの材料として再利用されるときに

、可融組成物は融解温度以上の温度に加熱された状態で空気と接触するが、含有する酸化防止剤の作用によって可融組成物中のワックスの酸化が抑えられるので、ひいては、可融組成物の融解温度、熱膨張率または熔融時粘度などの物性変化が抑えられる。そのため、可融組成物を再利用しながら、同じ成形条件で同じFRP製品の成形を繰り返し行ったときに、可融組成物の物性変化に起因する製造効率の低下や成形不良の発生が抑制される。

[0029] FRP製品の製造効率に特に大きく影響し得るのは、FRP製品が中空部を有する場合の、ワックスの酸化に伴う可融組成物の粘度上昇である。高粘度化した可融組成物を、中空部に設けた排出孔から排出させる時間は著しく長くなり得る。極端な場合には、中空部から可融組成物を完全に排出させることが困難となる。排出孔の数を増やしたり排出孔の径を大きくしたりすることは、この問題を解決するための一手段ではあり得るが、常に採用可能とは限らない。

[0030] 可融組成物の物性変化に起因する工程不良としては、以下の態様が挙げられる。

例えば、可融組成物の熱膨張率が変化すると、コアの可融部を射出成形のようなモールドで製作する場合に、コアの寸法が安定しなくなる。

[0031] 可融組成物の熱膨張率が変化した場合には、本製造方法の第一ステップでプリプレグにかかる内圧が変化してしまう。内圧が許容範囲を超えて低下した場合には、成形物の外観や物性が低下する問題が発生し、反対に、内圧が過大となった場合には、可融組成物が成型型の外に漏れる問題が発生する。

[0032] 可融組成物の融点が変わった場合には、本製造方法の第一ステップでコアの表面が融解するタイミングや融解する量が変わることによって、成形物の品質が影響を受け得る。

[0033] 本製造方法においては、可融組成物が酸化防止剤を含有することで、ワックスの酸化による可融組成物の物性変化が抑制されるため、上記のような工程不良を長期間にわたり防ぐことができる。その結果、ワックスを繰り返し使用できる回数が増え、コストを削減できる。

[0034] 2. コア

本製造方法で使用されるコアが有し得る構造と、該コアの各部の材料、および該コアの製作方法について、以下に説明する。

[0035] (1) 外皮を有するコア

前述の通り、本製造方法では、図1に示すような、ワックスからなる可融部1とそれを覆う外皮2とからなるコア3が使用され得る。

可融部1は、1種類の可融組成物から構成されてもよいし、あるいは、互いに異なる融解温度を有する2つの部分を有してもよい。

酸化防止剤は、各部分が含有してもよいし、より酸化され易い方のワックスを含む部分のみが含有してもよい。

[0036] 可融部1が1種類の可融組成物からなるとき、可融部1は全体がひとつのピースから構成されていてもよいし、あるいは、同じ可融組成物からなる複数のピースの集まりであってもよい。

可融部1が1種類の可融組成物からなるときの、可融組成物の融解温度は室温(25℃)より高く、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上であり、かつ、前述の第一ステップにおける成形温度よりも低い。可融組成物に含まれるワックスの種類は特に限定されるものではなく、合成ワックス、天然ワックス、加工ワックスおよび配合ワックスのいずれも使用可能である。

[0037] 図4に示すコア3では、可融部1が互いに異なる融解温度を持ち、相溶しない2つの部分、すなわち、第一可融組成物からなる第一可融部1aと第二可融組成物からなる第二可融部1bとから構成されている。第一可融部1aは、全体が連続していてもよいし、あるいは、それぞれが第一可融組成物からなる複数のピースの集まりであってもよい。同様に、第二可融部1bも、全体が第二可融組成物からなるひとつのピースであってもよいし、あるいは、それぞれが第二可融組成物からなる複数のピースの集まりであってもよい。

[0038] 第一可融組成物の融解温度は第二可融組成物の融解温度よりも低く、前述

の第一ステップでは、成形型内において第一可融部 1 a の少なくとも一部が融解するが、第二可融部 1 b は全く融解しないか、一部だけが融解する。

第一可融組成物の融解温度は室温（25℃）より高く、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上であり、かつ、前述の第一ステップにおける成形温度よりも低い。

[0039] 第二可融組成物の融解温度は、前述の第一ステップにおける成形温度より高くてもよいが、好ましくは、成形温度と同等以下である。

第二可融組成物の融解温度が成形温度より低くても、成形時間内に第二可融部 1 b の全ての部分の温度が第二可融組成物の融解温度に達しなければ、第一ステップで第二可融部 1 b が完全に融解することはない。

第二可融組成物の融解温度は、成形物の熱変形温度より20℃以上低いことが好ましい。

[0040] 第一可融組成物と第二可融組成物は互いに相溶しない。言い換えれば、第一可融組成物の融解物が第二可融組成物を溶解させることはなく、また、第一可融組成物の融解物と第二可融組成物の融解物をひとつの容器に入れたとき、両者は二相に分離する。互いに相溶しないことから、前述の第二ステップの後で第一可融組成物と第二可融組成物を容易に分離させることができる。

[0041] 例えば、第一可融組成物と第二可融組成物の一方に含まれるワックスが、極性基を有する有機化合物を主要成分とするワックスであり、他方に含まれるワックスが炭化水素を主要成分とするワックスであるとき、第二可融組成物と第二可融組成物は互いに相溶しない。

極性基を有する有機化合物には、例えば、ヒドロキシ脂肪酸アミド、脂肪酸アミド、ヒドロキシ脂肪酸エステルおよび脂肪酸エステルが含まれる。これらの有機化合物は単独で用いられ得る他、極性基を有する他の1種以上の有機化合物と混合して用いられ得る。

炭化水素を主要成分とするワックスには、例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャー・トロプシュ・ワックス、ポ

リエチレンワックスおよびポリプロピレンワックスが含まれる。いずれのワックスも単独で用い得る他、炭化水素を主要成分とする他の1種以上のワックスと混合して用い得る。

[0042] 第一可融組成物と第二可融組成物は、それぞれ、ワックスと酸化防止剤以外の任意の添加剤を含有し得る。添加剤の例には顔料および染料が含まれる。

[0043] 第一ステップにおいて第一可融部1aが膨張および／または変形したときに外皮2が破断しないために、外皮2の材料には成形温度において伸び変形可能であることが求められる。この伸び変形は、弾性的であっても、塑性的であっても、その両方の性質を有してもよい。

外皮2の好ましい材料は有機材料であり、特にポリマーである。具体的には、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、シリコーン、フッ素ゴムのような合成ポリマーが挙げられ、さらには、これらの合成ポリマーからなるエラストマーが挙げられる。

外皮2の厚さは、融解した可融組成物の漏れ出しを防止するシールとしての目的が達成される範囲内であればよく、特に限定されない。例えば、0.05～1mmであってもよく、0.05～0.5mmであってもよく、0.05～0.1mmであってもよい。

[0044] (2) 外皮を有さないコア

本製造方法において、第一ステップで第一態様を採用する場合には、可融組成物からなる可融部のみからなるコアが使用される。

かかるコアは、成形温度よりも高い融解温度を有する1種類の可融組成物から構成されるか、あるいは、図5に示すコア3のように、成形温度よりも高い融解温度を有する第三可融組成物からなる第三可融部1cと、第三可融部1cによって完全に覆われ第三可融組成物より低い融解温度を有する第四可融組成物からなる第四可融部1dとから構成されることが好ましい。ここで、第三可融組成物と第四可融組成物は互いに相溶しない。

前記コアは、プリフォームを加熱して硬化させる間に、コアの温度は上が

っていくが、融解温度に達しなければ、前記コアの融解温度は成形温度より低くてもよい。

[0045] 1種類の可融組成物からなる可融部のみを有するコアは、全体がひとつのピースから構成されていてもよいし、あるいは、同じ可融組成物からなる複数のピースの集まりであってもよい。可融組成物が含有するワックスは特に限定されるものではなく、合成ワックス、天然ワックス、加工ワックスおよび配合ワックスのいずれも使用可能である。

可融組成物は、ワックスと酸化防止剤以外に任意の添加剤を含有し得る。添加剤の例には、顔料および染料が含まれる。

[0046] 図5に示すコア3が使用されるとき、前述の第一ステップでは、成形型内において第三可融部1cは融解せず、第四可融部1dは融解してもしなくてもよい。

第三可融組成物の融解温度は前述の第一ステップにおける成形温度よりも高いことが好ましい。従って、成形温度が120℃であれば、第三可融組成物の融解温度は120℃より高く、成形温度が140℃であれば、第三可融組成物の融解温度は140℃より高い。

第三可融組成物の融解温度は、好ましくは第一ステップにおける成形温度+30℃以下である。

第四可融組成物の融解温度は、前述の第一ステップにおける成形温度より高くてもよいが、好ましくは、成形温度と同等以下である。第四可融組成物の融解温度は、成形物の熱変形温度より20℃以上低いことが好ましい。

第三可融部は、プリフォームを加熱して硬化させる間に、コアの温度は上がっていくが、融解温度に達しなければ、第三可融部の融解温度は成形温度より低くてもよい。

[0047] (3) 酸化防止剤

可融部を形成する可融組成物に配合される酸化防止剤は、油脂、石油製品、プラスチックまたは合成ゴムの酸化による劣化や変色を防止する用途を有する市販の酸化防止剤から、適宜選択することができる。

上記用途を有する酸化防止剤は、ラジカル捕捉剤、過酸化分解剤およびラジカル連鎖開始阻止剤の3つに大別される。

[0048] ラジカル捕捉剤の典型例は、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール（ジブチルヒドロキソトルエンやBHTとも呼ばれる。）のようなヒンダードフェノール、および、3, 9-ビス[2- {3- (3-ターシャリーブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ} -1, 1-ジメチルエチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンのようなセミヒンダードフェノールを含むフェノール系酸化防止剤と、ジ(4-オクチルフェニル)アミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、フェニレンジアミンおよびフェノチアジンなどの芳香族アミン系酸化防止剤を含むが、これらに限定されない。

[0049] 過酸化分解剤の典型例は、ジベンジルジスルフィドおよびジヘキサデシルスルフィドのような硫黄化合物系酸化防止剤、ジアルキルジチオリン酸亜鉛（ZnDTPとも呼ばれる。）およびジアリルジチオリン酸亜鉛のような硫黄・リン系過酸化分解剤、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトのようなホスファイト系酸化防止剤、ホスホナイト系酸化防止剤およびチオエーテル系酸化防止剤を含むが、これらに限定されない。

ラジカル連鎖開始阻止剤の典型例は、N, N'-ビス(サリチリデン)-1, 2-プロパンジアミンおよびベンゾトリアゾールを含むが、これらに限定されない。

[0050] 好適例において、酸化防止剤はラジカル捕捉剤と過酸化分解剤の少なくともいずれかを含有し、かつ、他の成分を任意で含有し得る。より好適な例としては、酸化防止剤はラジカル捕捉剤と過酸化分解剤の両方を含有する。

ラジカル捕捉剤としては、フェノール系酸化防止剤、とりわけヒンダードフェノールが好ましい。

ヒンダードフェノールの融点は、例えば、50℃以上60℃未満、60℃以上70℃未満、70℃以上80℃未満、80℃以上90℃未満、90℃以

上100℃未満、100℃以上150℃以下、150℃以上250℃以下であり得る。

過酸化分解剤の好適例は、ホスファイト系酸化防止剤を含む。

好適例において、酸化防止剤はフェノール系酸化防止剤とホスファイト系酸化防止剤の少なくともいずれかを含有し、かつ、他の成分を任意で含有し得る。より好適な例としては、酸化防止剤はフェノール系酸化防止剤とホスファイト系酸化防止剤の両方を含有する。

[0051] 酸化防止剤は、それ自体の安定性の観点から、50℃以上の融点を有することが好ましく、100℃以上の融点を有することがより好ましい。

加えて、同じ可融組成物が含有するワックスと酸化防止剤の間では、酸化防止剤の融点がワックスの融点よりも高いことが好ましい。酸化防止剤の融点がワックスの融点よりも高ければ、本製造方法の第一ステップにおいて酸化防止剤がワックスよりも早く融解して可融部の表面に染み出すことがない。かかる染み出しは、可融部の膨張挙動や成形物の品質に影響を与え得る他、可融組成物中の酸化防止剤の含有量を低下させる。

[0052] 可融組成物における酸化防止剤の含有量に特段の下限はなく、酸化防止剤の効果が生じる量であればよいが、好ましくは0.1重量%以上であり、より好ましくは0.2重量%以上、さらに好ましくは0.5重量%以上である。

可融組成物中の酸化防止剤の含有量に特段の上限はないが、25重量%以下が好ましく、15重量%以下がより好ましく、5重量%以下がさらに好ましく、2重量%以下であってもよい。

上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。従って、可融組成物中の酸化防止剤の含有量は、例えば、0.1重量%以上25重量%以下であってもよく、0.1重量%以上15重量%以下であってもよく、0.2重量%以上5重量%以下であってもよく、0.5重量%以上2重量%以下であってもよい。

酸化防止剤の含有量が0.1重量%以上であれば、可融組成物の物性変化

を長時間抑制しやすい。酸化防止剤の含有量が25重量%以下であれば、酸化防止剤の添加により可融組成物自体の物性が大きく変化することはない。

一例では、特に膨張率の大きいワックスを用いる場合に、酸化防止剤の含有率を調節することで可融組成物の膨張率を制御できる可能性がある。

[0053] 酸化防止剤を含有する可融組成物の好ましい態様として、以下が例示できる。

一態様では、可融組成物が含有するワックスの重量平均分子量が、可融組成物を下記加熱条件Aで加熱した後において、該加熱条件Aで加熱する前の3倍以下であることが好ましい。

(加熱条件A)

フッ素樹脂コーティングされた直径約20cmで蓋の無い容器に入れた1.5kgの被検物を、容器ごと自然対流式のオープンに入れ、150℃で600時間保持する。

[0054] 上記加熱条件Aにおいて、使用する容器の直径が20cmの場合、該容器内で溶融した可融組成物が形成する液面の面積は314cm²となる。

含有するワックスの重量平均分子量が大きくなると、可融組成物の溶融時粘度が高くなるので、第一ステップの後に中空部を有する成形物から除去し難くなり、あるいは、第二ステップの後、新たなコアの製作に使用するときの使い勝手が悪化する。加熱条件Aで加熱したときにワックスの重量平均分子量の増加度合の小さな可融組成物は、繰り返し再利用したときもワックスの重量平均分子量の増加度合が小さいと考えられ、繰り返し再利用に適している。

[0055] 一態様では、可融組成物を上記加熱条件Aで加熱した後の融点と、上記加熱条件Aで加熱する前の融点との差が2℃以内であることが好ましい。

前述のように、可融組成物の融点が変わると、第一ステップでコアの可融部が融解するタイミングや融解する量が変わるので、成形物の品質が影響を受け得る。加熱条件Aで加熱したときの融点の変化が小さい可融組成物は、繰り返し再利用したときの融点の変化も小さいと考えられ、繰り返し再

利用に適している。

[0056] (コアの製作方法)

[可融部]

1種類の可融組成物からなる可融部は、例えば、切削や研磨のような機械加工によって固化した可融組成物から削り出す方法、射出成形のように可融組成物を融解させてモールドする方法、可融組成物からなるフィラメントを用いて熱溶解方式の3Dプリンティングで造形する方法で製作することができる。モールドまたは3Dプリンティングと機械加工とを組み合わせてもよい。

上記方法で製作した複数のピースを集めて一つの可融部を作ることもできる。必要に応じて、集めたピースを互いに溶着させてもよい。

[0057] 第一可融部と第二可融部とからなる可融部は、例えば、1種類の可融組成物からなる可融部を製作する場合と同様の方法で第一可融部と第二可融部をそれぞれ製作した後、これらを組み合わせる方法で製作することができる。

第三可融部と第四可融部とからなる可融部も同様である。

[0058] 図4に示すコア3の可融部1のように、第一可融部1aが第二可融部1bの表面を覆っている場合には、1種類の可融組成物からなる可融部を製作する場合と同様の方法で第二可融部1bを製作した後、その表面を第一可融組成物でコーティングすることによって第一可融部1aを形成する方法も用い得る。コーティングは、例えば、融解させた第一可融組成物を第二可融部1bの表面に吹付ける方法で行うことができる。

[0059] 図5に示すコア3の可融部1のように、第三可融部1cが第四可融部1dの表面を覆っている場合には、1種類の可融組成物からなる可融部を製作する場合と同様の方法で第三可融部1aを製作した後、その内部の空洞に第四可融組成物を注入して第四可融部1dを形成する方法も用い得る。第四可融組成物の注入口は、注入後に第三可融組成物で塞がれる。

[0060] いずれのタイプの可融部がいずれの方法で製作される場合であっても、酸化防止剤は可融組成物を用いて可融部を成形する前に可融組成物に配合され

ることが好ましい。

[0061] [外皮]

外皮の形成は、可融部を準備した後で行ってよい。

一例では、外皮用に準備したポリマーフィルムで可融部を包むことにより外皮を形成し得る。

他の一例では、可融部をポリマーからなるシュリンクチューブの内側に配置した状態でシュリンクチューブを熱収縮させ、さらにシュリンクチューブの両端をヒートシールする方法で外皮を形成し得る。この例では、シュリンクチューブが外皮である。

[0062] さらに他の一例では、低温硬化型の液状ゴムを例えばスプレーで可融部の表面に塗布し、可融部が融解しない温度に加温して硬化させることにより、外皮を形成し得る。

さらに他の一例では、UV硬化型エラストマーの原料液を例えばスプレーで可融部の表面に塗布し、UV照射して硬化させることにより、外皮を形成し得る。UV硬化型エラストマーは、硬化物がゴムのような弾性体となるUV硬化型樹脂であり、その一例はUV硬化型シリコンゴムやUV硬化型ウレタンアクリレートである。

[0063] 3. 実験結果

以下に本発明者等が行った実験の結果を記す。

[0064] 実験に使用した材料は次の通りである。

ワックス：融点（融解温度）が123℃の熱分解型ポリプロピレンワックス（三洋化成工業株式会社製、「ビスコール（登録商標）」）。以下ではワックスAと称する。

酸化防止剤A：ヒンダードフェノールであるテトラキス〔メチレン-3-（3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタンを主成分とするフェノール系酸化防止剤（株式会社ADEKA製、「アデカスタブ（登録商標）AO-60」）。

酸化防止剤B：トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト

を主成分とするホスファイト系酸化防止剤（株式会社 A D E K A 製、「アデカスタブ（登録商標）2112」）。

[0065] 可融組成物の融点は D S C（示差走査型カロリメトリー）によって測定した。測定は、T A I n s t r u m e n t s 社製 D S C 250 を用いて次の手順で行った。

アルミニウム製サンプルパンに封入したサンプルを、毎分 5℃ で 150℃ まで昇温し、150℃ で 5 分間保持した後、毎分 5℃ で 40℃ まで冷却し、40℃ で 5 分間保持する操作を行ってから、再び毎分 5℃ で 150℃ まで昇温した。2 回目の昇温時の D S C カーブにおける融解ピーク温度（ピークトップ温度）を融点として採用した。

[0066] ワックスの重量平均分子量は、G P C（ゲル浸透クロマトグラフィー）により測定した。測定には東ソー株式会社製 H L C - 8 3 2 1 G P C / H T を用い、カラム温度は 135℃ とした。溶媒にはジブチルヒドロキシルエンを 1 L あたり 0.5 g 含むオルトジクロロベンゼンを用い、サンプル濃度は 0.1 重量% となるよう調整した。

[0067] 3.1 実験 1

ワックス A のみからなる可融組成物 C 1 を、融解した状態で放置したときの物性の変化を、以下のようにして調べた。

1. 5 k g のワックス A をフッ素樹脂コーティングされた直径約 20 c m で蓋の無い鍋に投入し、加熱して融解させた後、脱泡した。加熱は、温度が 150℃ を超えず、かつ、時間が 1 時間を超えないように行った。続けて、この鍋を自然対流式のオープンに入れて、150℃ に保持した。ワックス A のみからなる可融組成物 C 1 は、保持時間が約 600 時間となったころから粘度上昇を示し、保持時間が約 700 時間となった時点でゲル化した。

[0068] 可融組成物 C 1 の融点は保持時間が長くなるにつれ緩やかに低下し、保持時間が約 600 時間のとき 120℃ であった。

可融組成物 C 1 の重量平均分子量は、保持時間が約 600 時間の時点で未加熱のときの 3 倍超以上であった。

[0069] 3. 2 実験2

ワックスA、酸化防止剤A及び酸化防止剤Bを含有する可融組成物C2（酸化防止剤の総含有量0.20重量%）を、融解した状態で放置したときの物性の変化を、以下のようにして調べた。

1.5kgのワックスA、1.5gの酸化防止剤A及び1.5gの酸化防止剤Bを、フッ素樹脂コーティングされた直径約20cmで蓋の無い鍋に投入し、加熱してワックスAを融解させた後、攪拌及び脱泡した。加熱は、温度が150℃を超えず、かつ、時間が1時間を超えないように行った。続けて、この鍋を自然対流式のオープンに入れて、150℃に保持した。

可融組成物C2は、保持時間が約900時間となったころから粘度上昇を示し、保持時間が約1000時間となった時点でゲル化した。

[0070] 可融組成物C2の融点は、保持時間が約300時間に達するまでは実質的に変化せず、保持時間が約300時間を超えたところで緩やかに低下し始め、保持時間が約1000時間のときに120℃であった。

可融組成物C2に含まれるワックスAの重量平均分子量は、保持時間が約600時間の時点では未加熱のときと同等（3倍以下）だったが、保持時間が約1000時間の時点で未加熱のときの3倍超以上となった。

[0071] 3. 3 実験3

ワックスA、酸化防止剤A及び酸化防止剤Bを含有する可融組成物C3（酸化防止剤の総含有量1.0重量%）を、融解した状態で放置したときの物性の変化を、以下のようにして調べた。

1.5kgのワックスA、7.5gの酸化防止剤A及び7.5gの酸化防止剤Bを、フッ素樹脂コーティングされた直径約20cmで蓋の無い鍋に投入し、加熱してワックスAを融解させた後、攪拌及び脱泡した。加熱は、温度が150℃を超えず、かつ、時間が1時間を超えないように行った。続けて、この鍋を自然対流式のオープンに入れて、150℃に保持した。

可融組成物C3は、保持時間が約2000時間となっても粘度上昇を示さなかった。

[0072] 可融組成物C3では、保持時間に応じた融点の低下が可融組成物C2よりも遅く、保持時間が約1000時間の時点でも融点は123℃であった。

可融組成物C3に含まれるワックスAの重量平均分子量は、保持時間が約1500時間の時点でも未加熱のときと同等（3倍以下）だった。

[0073] 3.4 実験4

ワックスAをフッ素コーティングした直径が10cmで蓋の無い容器に厚さが約1mmとなるよう薄く広げ、150℃で45時間保持して劣化させた。

上記方法で劣化させた後のワックスAと劣化させる前のワックスAの間で、150℃における比容積（ V_{150} ）と35℃における比容積（ V_{35} ）の比率（ V_{150}/V_{35} ）を比較したところ、前者では該比率は後者に比べ約10%低下していた。

この結果は、空気中での加熱により劣化することで、ワックスの膨張率が変化し得ることを示唆している。

[0074] 上記の比容積測定では株式会社東洋精機製作所製のP-V-Tテストシステムを用い、圧力を5MPaに固定して、サンプルを35℃から200℃に昇温し、その後35℃まで降温した。比容積の測定は5℃おきに行った。

この測定では、劣化後のワックスAでは、比容積の温度依存性を示す曲線の形状が劣化前とは異なることもわかった。

[0075] 以上、本発明を具体的な実施形態に即して説明したが、各実施形態は例として提示されたものであり、本発明の範囲を限定するものではない。本明細書に記載された各実施形態は、発明の効果が生じる範囲内で、様々に変形することができ、かつ、実施可能な範囲内で、他の実施形態により説明された特徴と組み合わせることができる。

産業上の利用可能性

[0076] 本明細書に開示された発明は、限定するものではないが、自動車、船舶、鉄道車両、航空機、無人航空機その他の輸送機器のための部品や、テニスラケットおよびゴルフシャフトを含む各種のスポーツ用品を、FRPで製造す

るときに好ましく用いることができる。

符号の説明

- [0077] 1 可融部
- 1 a 第一可融部
- 1 b 第二可融部
- 1 c 第三可融部
- 1 d 第四可融部
- 2 外皮
- 3 コア
- 4 プリフォーム
- 1 0 成形型
- 1 2 下型
- 1 4 上型

請求の範囲

- [請求項1] 成形物を得るために、プリプレグを、可融部を有するコアと共に成形型内に配置し前記成形型内で加熱して硬化させる第一ステップと、前記成形物を得た後に、前記可融部の全部を融解させる第二ステップとを含み、
前記コアの前記可融部は、第一ワックスと酸化防止剤を含有する第一可融組成物で形成された第一部分を有し、かつ、第二ワックスを含有し酸化防止剤を含有しない第二可融組成物で形成された第二部分を任意で有してもよい、FRP製品の製造方法。
- [請求項2] 前記第二ステップが、前記成形物から前記可融部を除去するために行われる、または、前記第二ステップが、新しいコアを制作するために行われる、少なくともいずれかである、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記成形物が中空部を有し、前記中空部に設けられる排出孔を通して、前記第二ステップで生じる前記可融部の融解物を前記中空部の内部から排出させることをさらに含む、請求項1または2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記第二ステップの後に、前記第一可融組成物が別のコアを製作するために再利用される、請求項1～3のいずれか一項に記載のいずれかの製造方法。
- [請求項5] 前記第二ステップの後に、前記第一可融組成物が別のコアを製作するために再利用され、かつ、前記可融部の融解物に含まれる前記第一可融組成物の少なくとも一部は、前記再利用のときまで融解した状態に保持される、請求項3に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記酸化防止剤がラジカル捕捉剤と過酸化分解剤の少なくともいずれか、好ましくは両方を含有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記酸化防止剤が、フェノール系酸化防止剤とホスファイト系酸化

防止剤の少なくともいずれか、好ましくは両方を含有する、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項8] 前記酸化防止剤が、50℃以上または100℃以上の融点を有する化合物を含有する、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項9] 前記酸化防止剤が、前記第一ワックスの融点よりも高い融点を有する化合物を含有する、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項10] 前記第一ワックスが炭化水素を主要成分とする、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項11] 前記第一ワックスが、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャー・トロプシュ・ワックス、ポリエチレンワックスおよびポリプロピレンワックスからなる群より選択される1種以上を含有する、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項12] 前記第一ステップにおいて、前記可融部の表面の少なくとも一部が融解する、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項13] 前記第一ステップにおいて前記可融部の表面が融解しない、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項14] 前記第一ステップにおいて、前記成形型を100℃以上の温度に加熱する、請求項 1～13 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項15] 前記第一ステップにおいて、前記プリプレグに0.1MPa以上の圧力が加わる、請求項 1～14 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項16] 前記第一可融組成物における前記酸化防止剤の含有量が、0.1重量%以上25重量%以下である、請求項 1～15 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項17] 前記可融部が前記第一部分および前記第二部分を有し、前記第一可融組成物と前記第二可融組成物は互いに相溶せず、かつ、互いに異なる融点を有する、請求項 1～16 のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項18] プリプレグを成形型内で加熱して硬化させることを含むFRP製品

の製造方法において、前記プリプレグと共に前記成形型内に配置されるコアであって、

可融部を有しており、

前記可融部は、第一ワックスおよび酸化防止剤を含有する第一可融組成物で形成された第一部分を有し、かつ、第二ワックスを含有し酸化防止剤を含有しない第二可融組成物からなる第二部分を任意で有してもよい、

コア。

[請求項19] 前記酸化防止剤がラジカル捕捉剤と過酸化分解剤の少なくともいずれか、好ましくは両方を含有する、請求項18に記載のコア。

[請求項20] 前記酸化防止剤が、フェノール系酸化防止剤とホスファイト系酸化防止剤の少なくともいずれか、好ましくは両方を含有する、請求項18または19に記載のコア。

[請求項21] 前記酸化防止剤が50℃以上または100℃以上の融点を有する化合物を含有する、請求項18～20のいずれか一項に記載のコア。

[請求項22] 前記酸化防止剤が、前記第一ワックスの融点よりも高い融点を有する化合物を含有する、請求項18～21のいずれか一項に記載のコア。

[請求項23] 前記第一ワックスが炭化水素を主要成分とする、請求項18～22のいずれか一項に記載のコア。

[請求項24] 前記第一ワックスが、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャー・トロプシュ・ワックス、ポリエチレンワックスおよびポリプロピレンワックスからなる群より選択される1種以上を含有する、請求項18～23のいずれか一項に記載のコア。

[請求項25] 前記第一ワックスの重量平均分子量が、前記第一可融組成物を下記加熱条件Aで加熱した後において、前記第一可融組成物を下記加熱条件Aで加熱する前の3倍以下である、請求項18～24のいずれか一項に記載のコア。

(加熱条件 A)

フッ素樹脂コーティングされた直径 20 cm で蓋の無い容器に入れた 1.5 kg の被検物を、容器ごと自然対流式のオーブンに入れ、150°C で 600 時間保持する。

[請求項 26] 前記第一可融組成物の、下記加熱条件 A で加熱した後の融点と、下記加熱条件 A で加熱する前の融点との差が 2°C 以内である、請求項 18～25 のいずれか一項に記載のコア。

(加熱条件 A)

フッ素樹脂コーティングされた直径 20 cm で蓋の無い容器に入れた 1.5 kg の被検物を、容器ごと自然対流式のオーブンに入れ、150°C で 600 時間保持する。

[請求項 27] 前記第一可融組成物における前記酸化防止剤の含有量が 0.1 重量% 以上 25 重量% 以下である、請求項 18～26 のいずれか一項に記載のコア。

[請求項 28] 前記可融部が前記第一部分および前記第二部分を有し、前記第一可融組成物と前記第二可融組成物は互いに相溶せず、かつ、互いに異なる融点を有する、請求項 18～27 のいずれか一項に記載のコア。

[請求項 29] プリプレグを成形型内で加熱して硬化させることを含む FRP 製品の製造方法において、前記プリプレグと共に前記成形型内に配置されるコアに用いられ、

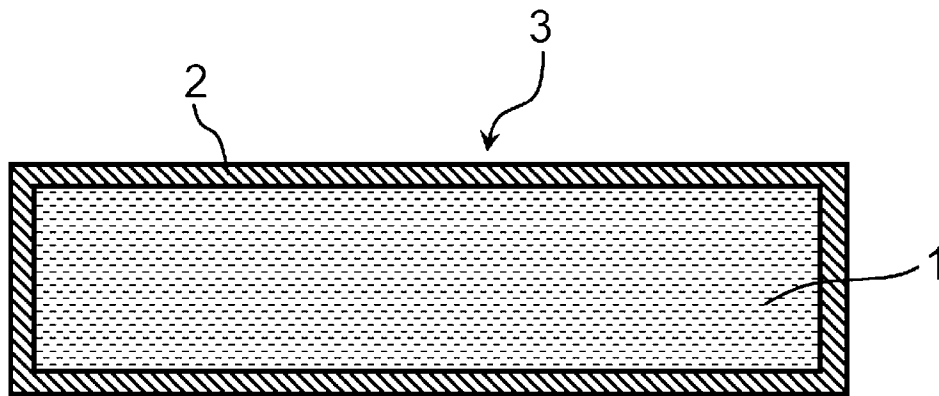
ワックスおよび酸化防止剤を含有する、
可融組成物。

[請求項 30] 前記酸化防止剤がラジカル捕捉剤と過酸化物分解剤の少なくともいずれか、好ましくは両方を含有する、請求項 29 に記載の可融組成物。

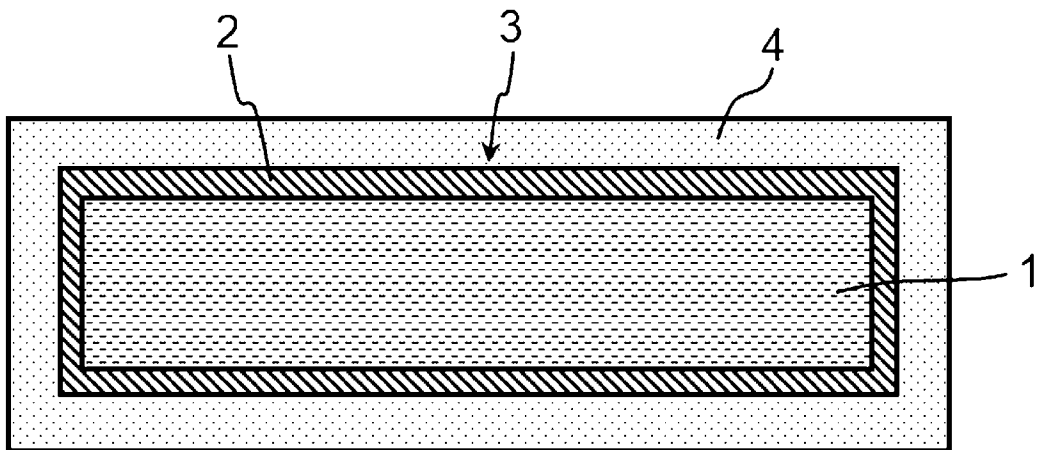
[請求項 31] 前記酸化防止剤が、フェノール系酸化防止剤およびホスファイト系酸化防止剤の少なくともいずれか、好ましくは両方を含有する、請求項 29 または 30 に記載の可融組成物。

- [請求項32] 前記酸化防止剤が50℃以上または100℃以上の融点を有する化合物を含有する、請求項29～31のいずれか一項に記載の可融組成物。
- [請求項33] 前記酸化防止剤が、前記ワックスの融点よりも高い融点を有する化合物を含有する、請求項29～32のいずれか一項に記載の可融組成物。
- [請求項34] 前記ワックスが炭化水素を主要成分とする、請求項29～33のいずれか一項に記載の可融組成物。
- [請求項35] パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシャー・トロプシュ・ワックス、ポリエチレンワックスおよびポリプロピレンワックスからなる群より選択される1種以上を含有する、請求項29～34のいずれか一項に記載の可融組成物。
- [請求項36] 前記ワックスの重量平均分子量が、当該可融組成物を下記加熱条件Aで加熱した後において、下記加熱条件Aで加熱する前の3倍以下である、請求項29～35のいずれか一項に記載の可融組成物。
(加熱条件A)
フッ素樹脂コーティングされた直径20cmで蓋の無い容器に入れた1.5kgの被検物を、容器ごと自然対流式のオーブンに入れ、150℃で600時間保持する。
- [請求項37] 下記加熱条件Aで加熱した後の融点と、下記加熱条件Aで加熱する前の融点との差が2℃以内である、請求項29～36のいずれか一項に記載の可融組成物。
(加熱条件A)
フッ素樹脂コーティングされた直径20cmで蓋の無い容器に入れた1.5kgの被検物を、容器ごと自然対流式のオーブンに入れ、150℃で600時間保持する。
- [請求項38] 前記酸化防止剤の含有量が0.1重量%以上25重量%以下である、請求項29～37のいずれか一項に記載の可融組成物。

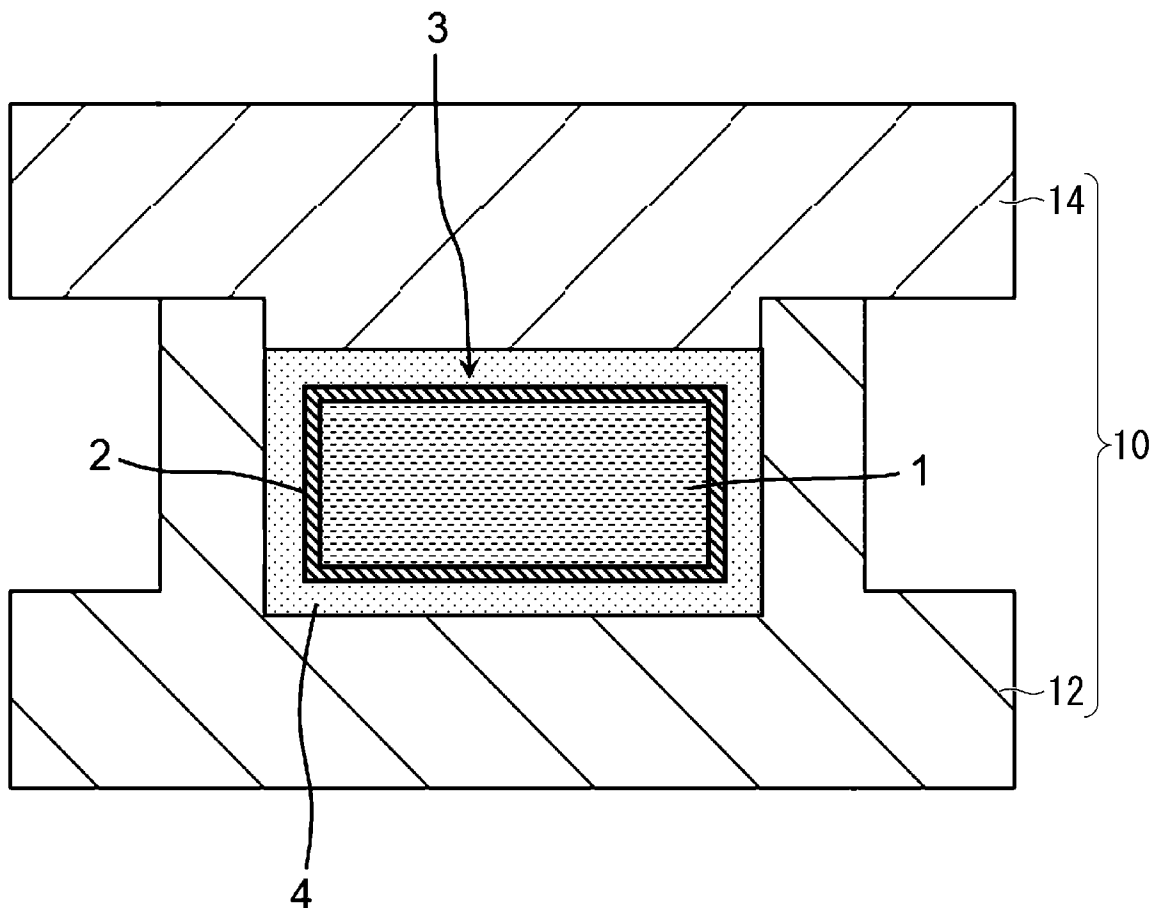
[図1]



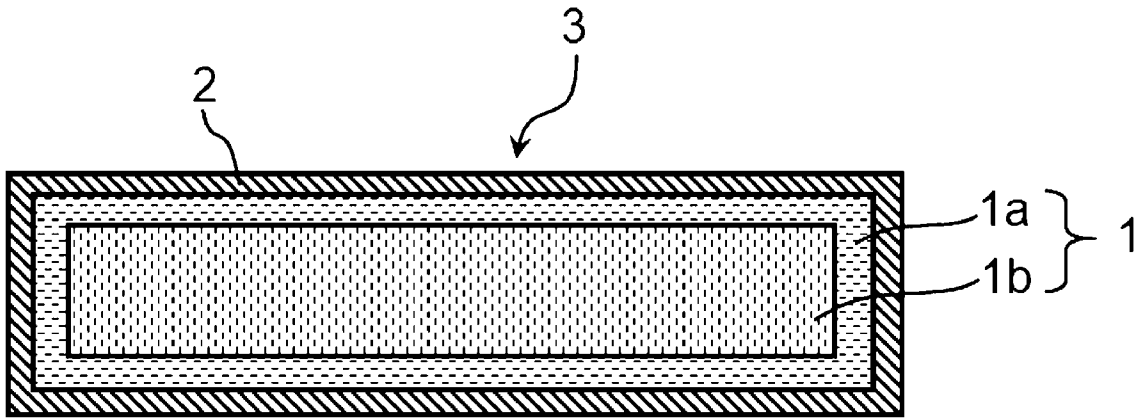
[図2]



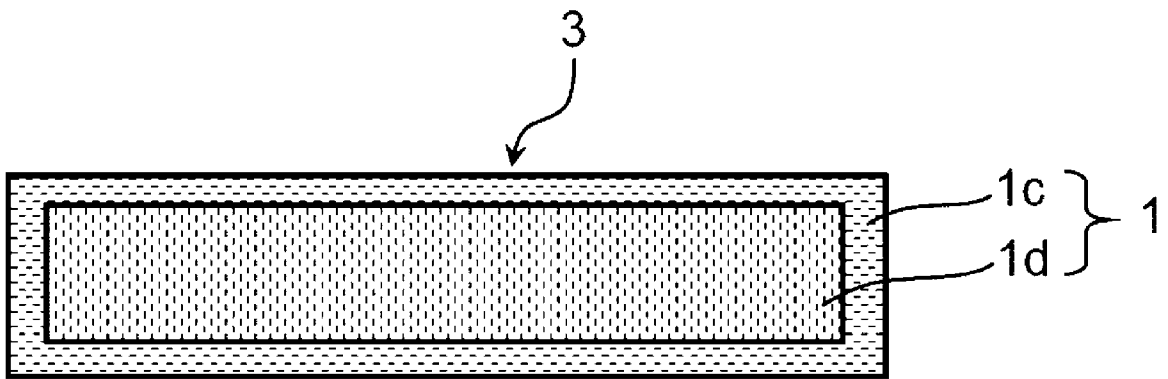
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/019521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B29C 33/76</i> (2006.01)i; <i>B29C 43/36</i> (2006.01)i; <i>B29C 70/54</i> (2006.01)i FI: B29C70/54; B29C33/76; B29C43/36		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B29C33/00-76; B29C43/00-43/58; B29C70/00-70/88		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2006-116964 A (CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH) 11 May 2006 (2006-05-11) claims, paragraphs [0011]-[0060]	1-2, 4, 10-12, 16, 18, 23-27, 29, 34-38 3, 5, 14-15, 17, 28 6-9, 13, 19-22, 30-33
Y	JP 2007-307853 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 29 November 2007 (2007-11-29) claims, paragraphs [0006]-[0017], fig. 1, 2	3, 5, 14-15, 17, 28
Y	WO 2021/193524 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 30 September 2021 (2021-09-30) claims, paragraphs [0008]-[0040], fig. 1, 2	14-15, 17, 28
E, X	JP 2023-73835 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 26 May 2023 (2023-05-26) claims	1-2, 4, 7-12, 18, 20-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 July 2023		Date of mailing of the international search report 01 August 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/019521

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2006-116964	A	11 May 2006	US 2006/0082013 A1 claims, paragraphs [0010]- [0081] EP 1674175 A2	
JP	2007-307853	A	29 November 2007	(Family: none)	
WO	2021/193524	A1	30 September 2021	EP 4129607 A1 claims, paragraphs [0011]- [0123], fig. 1, 2	
JP	2023-73835	A	26 May 2023	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B29C 33/76(2006.01)i; B29C 43/36(2006.01)i; B29C 70/54(2006.01)i FI: B29C70/54; B29C33/76; B29C43/36</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B29C33/00-76; B29C43/00-43/58; B29C70/00-70/88</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y A</td> <td>JP 2006-116964 A (クライアント・プロダクテ・(ドイチュラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング) 11.05.2006 (2006-05-11) 特許請求の範囲, 0011-0060</td> <td>1-2, 4, 10-12, 16, 18, 23-27, 29, 34-38 3, 5, 14-15, 17, 28 6-9, 13, 19-22, 30-33</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2007-307853 A (トヨタ自動車株式会社) 29.11.2007 (2007-11-29) 特許請求の範囲, 0006-0017, 図1-図2</td> <td>3, 5, 14-15, 17, 28</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2021/193524 A1 (三菱ケミカル株式会社) 30.09.2021 (2021-09-30) 請求の範囲, 0008-0040, 図1-図2</td> <td>14-15, 17, 28</td> </tr> <tr> <td>E, X</td> <td>JP 2023-73835 A (三菱ケミカル株式会社) 26.05.2023 (2023-05-26) 特許請求の範囲</td> <td>1-2, 4, 7-12, 18, 20-24</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X Y A	JP 2006-116964 A (クライアント・プロダクテ・(ドイチュラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング) 11.05.2006 (2006-05-11) 特許請求の範囲, 0011-0060	1-2, 4, 10-12, 16, 18, 23-27, 29, 34-38 3, 5, 14-15, 17, 28 6-9, 13, 19-22, 30-33	Y	JP 2007-307853 A (トヨタ自動車株式会社) 29.11.2007 (2007-11-29) 特許請求の範囲, 0006-0017, 図1-図2	3, 5, 14-15, 17, 28	Y	WO 2021/193524 A1 (三菱ケミカル株式会社) 30.09.2021 (2021-09-30) 請求の範囲, 0008-0040, 図1-図2	14-15, 17, 28	E, X	JP 2023-73835 A (三菱ケミカル株式会社) 26.05.2023 (2023-05-26) 特許請求の範囲	1-2, 4, 7-12, 18, 20-24
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
X Y A	JP 2006-116964 A (クライアント・プロダクテ・(ドイチュラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクテル・ハフツング) 11.05.2006 (2006-05-11) 特許請求の範囲, 0011-0060	1-2, 4, 10-12, 16, 18, 23-27, 29, 34-38 3, 5, 14-15, 17, 28 6-9, 13, 19-22, 30-33															
Y	JP 2007-307853 A (トヨタ自動車株式会社) 29.11.2007 (2007-11-29) 特許請求の範囲, 0006-0017, 図1-図2	3, 5, 14-15, 17, 28															
Y	WO 2021/193524 A1 (三菱ケミカル株式会社) 30.09.2021 (2021-09-30) 請求の範囲, 0008-0040, 図1-図2	14-15, 17, 28															
E, X	JP 2023-73835 A (三菱ケミカル株式会社) 26.05.2023 (2023-05-26) 特許請求の範囲	1-2, 4, 7-12, 18, 20-24															
国際調査を完了した日	06.07.2023	国際調査報告の発送日	01.08.2023														
名称及びあて先	日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）	▲高▼橋 理絵 4R 5797 電話番号 03-3581-1101 内線 3469														

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/019521

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-116964 A	11.05.2006	US 2006/0082013 A1 特許請求の範囲, 0 0 1 0 - 0 0 8 1 EP 1674175 A2	
JP 2007-307853 A	29.11.2007	(ファミリーなし)	
WO 2021/193524 A1	30.09.2021	EP 4129607 A1 特許請求の範囲, 0 0 1 1 - 0 1 2 3, 図1-図2	
JP 2023-73835 A	26.05.2023	(ファミリーなし)	