

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-508403

(P2005-508403A)

(43) 公表日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int.C1.⁷

C08L 63/00
C08G 59/50
C08J 9/10
C08K 3/00
C08K 5/23

F 1

C08L 63/00
C08L 63/00
C08G 59/50
C08J 9/10
C08K 3/00

A
C
C F C
C08K

テーマコード(参考)

4 F 074
4 J 002
4 J 036
4 J 040

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 32 頁) 最終頁に続く

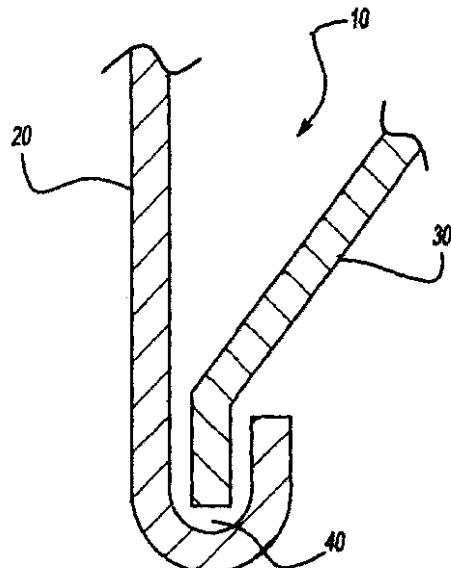
(21) 出願番号	特願2003-527018 (P2003-527018)	(71) 出願人	501045700 エルアンドエル・プロダクツ・インコーポ レイテッド アメリカ合衆国 ミシガン州 ロメオ マ クリーン ドライブ 160
(86) (22) 出願日	平成14年9月5日 (2002.9.5)	(74) 代理人	100111615 弁理士 佐野 良太
(85) 翻訳文提出日	平成15年5月12日 (2003.5.12)	(74) 代理人	100099324 弁理士 鈴木 正剛
(86) 國際出願番号	PCT/US2002/028185	(72) 発明者	マイケル ジェイ. サプリスキ アメリカ合衆国、ミシガン州 48307 、ロチェスター、ウィムズ レーン 18 4
(87) 國際公開番号	W02003/022953		
(87) 國際公開日	平成15年3月20日 (2003.3.20)		
(31) 優先権主張番号	60/318,183		
(32) 優先日	平成13年9月7日 (2001.9.7)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	10/234,902		
(32) 優先日	平成14年9月4日 (2002.9.4)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ホットメルト構造材料及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、構造部材(10)の強化材、その製造及び適用に関し、特に、自動車のヘムフランジョイント等のジョイントに関する。本発明に係る方法及び材料では、重量比で、約20%未満(<20%)のエチレンコポリマー、約40パーセント未満(<40%)のエポキシ、約45パーセント未満(<45%)のエポキシベース樹脂、約2パーセント未満(<2%)の発泡剤、約1パーセント(1%)~約5パーセント(5%)の硬化剤[約2パーセント未満(<2%)の硬化促進剤、約25パーセント(25%)~55パーセント(55%)の充填剤、及び約1パーセント未満(<1%)の着色剤を更に含むこともできる]が用いられる。本発明の実施においては、(1)その間に接合がなされる空間(40)を形成する二つの基板(20, 30)を備えた構造部材(10)を用意し、(2)本発明に係る前記材料(50)を前記接合がなされる空間(40)に近接して配置し、(3)前記形成された領域または接合がなされる空間(40)内に前記材料(50)が流入、充填及び硬化するように前記材料(50)を熱源に曝すこと、を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重量比で、約 20 % 未満 (< 20 %) のエチレンコポリマー、
 約 40 パーセント未満 (< 40 %) のエポキシ、
 約 45 パーセント未満 (< 45 %) のエポキシベース樹脂、
 約 2 パーセント未満 (< 2 %) の発泡剤、及び、
 約 1 パーセント (1 %) ~ 約 5 パーセント (5 %) の硬化剤を含有する材料。

【請求項 2】

重量比で、約 2 パーセント未満 (< 2 %) の硬化促進剤を含有する請求項 1 記載の材料。

【請求項 3】

前記効果促進剤は、变成尿素である請求項 2 記載の材料。

【請求項 4】

重量比で、約 25 パーセント (25 %) ~ 55 パーセント (55 %) の充填剤を含有する請求項 1 記載の材料。

【請求項 5】

前記充填材は、炭酸カルシウム、雲母、モントモリリナイト、アラミドパルプ、ナノクレイ、ヒュームドシリカ、及びこれらの混合物のいずれかである請求項 4 記載の材料。

【請求項 6】

重量比で、約 1 % パーセント未満 (< 1 %) の着色剤を含有する請求項 1 記載の材料。

【請求項 7】

前記着色剤は、金属酸化物である請求項 6 記載の材料。

【請求項 8】

前記エチレンポリマーは、固体であり、エチレンビニルアクリレート、エチレンビニルアセテート、エチレンメチルアクリレート、エチレンブチルアクリレート、E M A / G M A 、エチレン / - オレフィン、エチレン - エチルアクリレート、及びこれらの混合物のいずれかである、請求項 1 記載の材料。

【請求項 9】

前記エポキシは、固体であり、ビスフェノール A 、ビスフェノール F 、ノボラック、变成ウレタン及びこれらの混合物のいずれかである、請求項 1 記載の材料。

【請求項 10】

前記発泡剤は、アゾジアカルボンアミド p , p - オキシビスベンゼンスルフォニルヒドラジド、 p - トルエンスルフォニルヒドラジド (p - T o l u e n e s u l f o n y l h y d r a z i d e) 、エクスパンセル、及びこれらの混合物のいずれかである、請求項 1 記載の材料。

【請求項 11】

前記硬化剤は、シアノグアニジン、ジシアニアミド、イミダゾール、及びこれらの混合物のいずれかである、請求項 1 記載の材料。

【請求項 12】

前記エポキシ樹脂は、約 75 % 未満のエポキシ樹脂を固体で含有し、約 25 % 未満のエポキシ樹脂を液体で含有する、請求項 1 記載の材料。

【請求項 13】

前記固体のエポキシ樹脂は、ビスフェノール A 樹脂である、請求項 12 記載の材料。

【請求項 14】

前記液体のエポキシ樹脂は、エポキシフェノールノボラック樹脂である、請求項 12 記載の材料。

【請求項 15】

重量比で、約 3 . 8 パーセントのエチレンメチルアクリレートコポリマー、
 約 23 . 49 % のビスフェノール A エポキシアダクト、
 約 24 . 24 % のビスフェノール A エポキシ樹脂、
 約 0 . 26 % のエポキシファノールノボイアック樹脂、

10

20

30

40

50

約 0 . 1 2 % のアゾジカルボンアミド、
 約 0 . 5 % のメチレンジフェニルビス、
 約 1 . 5 5 % のシアノグアニジン、
 約 4 5 . 8 4 % の炭酸カルシウム、及び
 約 0 . 1 9 % の金属酸化物を含有する材料。

【請求項 1 6】

構造強化材料の製造方法であって、
 重量比で、約 2 0 パーセント未満 (< 2 0 %) のエチレンコポリマーを用意するステップと、
 重量比で、約 4 0 パーセント未満 (< 4 0 %) のエポキシを用意するステップと、
 重量比で、約 4 5 パーセント未満 (< 4 5 %) のエポキシベース樹脂を用意するステップと、
 重量比で、約 2 パーセント未満 (< 2 %) の発泡剤を用意するステップと、
 重量比で、約 1 パーセント (1 %) ~ 約 5 パーセント (5 %) の硬化剤を用意するステップと、
 前記エチレンコポリマー、前記エポキシ、前記エポキシベース樹脂、前記発泡剤、及び前記硬化剤を組み合わせて前記構造強化材料を得るステップと、を有する方法。

【請求項 1 7】

重量比で、約 2 パーセント未満 (< 2 %) の硬化促進剤、約 2 5 パーセント (2 5 %) ~ 5 5 パーセント (5 5 %) の充填剤、約 1 % 未満 (< 1 %) の着色剤、及びこれらの混合物のうち少なくとも一つの成分を含有する請求項 1 6 記載の方法。

【請求項 1 8】

接合がなされる空間を形成する二つの基板を備えた構造部材を用意するステップと、
 重量比で、約 2 0 パーセント未満 (< 2 0 %) のエチレンコポリマー、約 4 0 パーセント未満 (< 4 0 %) のエポキシ、約 4 5 パーセント未満 (< 4 5 %) のエポキシベース樹脂、約 2 パーセント未満 (< 2 %) の発泡剤、約 1 パーセント (1 %) ~ 約 5 パーセント (5 %) の硬化剤を含有する材料を用意するステップと、
 前記材料を前記接合がなされる空間の近傍に配するステップと、
 前記材料を、前記材料が前記接合される空間に流動、充填して硬化するように熱源に曝すステップと、を有する、構造部材の強化方法。

【請求項 1 9】

前記材料は、更に、重量比で、約 2 パーセント未満 (< 2 %) の硬化促進剤、約 2 5 パーセント (2 5 %) ~ 5 5 パーセント (5 5 %) の充填剤、約 1 パーセント未満 (1 %) の着色剤、及びこれらの混合物、のうち少なくとも一つの成分を含有する、請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 2 0】

前記熱源は、前記材料を約 2 8 5 ° F ~ 約 4 0 0 ° F に曝すものである、請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 2 1】

前記接合がなされる空間を形成する二つの基板を有する前記構造部材は、自動車のヘムフランジジョイントであり、前記 2 つの基板は、洗浄、電着コーティングされ、前記ヘムフランジジョイントが形成されるように熱源に曝され、
 前記材料は、その後、前記ヘムフランジジョイントの前記接合がなされる空間に近接して配され、
 前記エチレンポリマーは、約 3 . 8 % エチレン - メチルアクリレートコポリマーであり、前記エポキシは、約 2 3 . 4 9 % のビスフェノール A エポキシであり、
 前記エポキシ樹脂は、約 2 4 . 2 % のビスフェノール A 樹脂と約 0 . 2 6 パーセントのエポキシフェノールノボイアック樹脂とを含有し、
 前記発泡剤は、約 0 . 1 2 % のアゾジカルボンアミドであり、
 前記硬化剤は、約 1 . 5 5 % のシアノグアニジンであり、

10

20

30

40

50

前記硬化促進剤は、約 0.5% のメチレンジフェニルビスであり、

前記充填剤は、約 45.84% の炭酸カルシウムであり、

前記着色剤は、約 0.19% の金属酸化物であり、

前記熱源は、前記材料を約 340°F の温度に約 30 分曝す、請求項 19 記載の方法。

【請求項 22】

前記接合がなされる空間を形成する二つの基板を有する前記構造部材は、自動車のヘムフランジジョイントであり、前記 2 つの基板は、洗浄、電着コーティングされ、前記ヘムフランジジョイントが形成されるように熱源に曝され、

前記材料は、その後に前記ヘムフランジジョイントの前記接合がなされる空間に近接して配され、

前記エチレンポリマーは、約 3.8% のエチレン - メチルアクリレートコポリマーであり、

前記エポキシは、約 23.49% のビスフェノール A エポキシであり、

前記エポキシ樹脂は、約 24.24 パーセントのビスフェノール A エポキシ樹脂と約 0.26% のエポキシフェノールノボイアック樹脂とを含有し、

前記発泡剤は、約 0.12 パーセントのアゾジカルボンアミドであり、

前記硬化剤は、約 1.55% のシアノグアニジンであり、

前記硬化促進剤は、約 0.5% のメチレンジフェニルビスであり、

前記充填剤は、約 45.84% の炭酸カルシウムであり、

前記着色剤は、約 0.19% の金属酸化物であり、更に、

前記熱源は、前記材料を約 340°F の温度に約 30 分曝す、請求項 19 記載の方法。

【請求項 23】

前記接合がなされる空間を形成する二つの基板を備えた前記構造部材は、プレクリンプ即ち予めクリンピングがなされたヘムフランジである、請求項 19 記載の方法。

【請求項 24】

前記接合がなされる空間を形成する二つの基板を備えた前記構造部材は、クリンピングがなされる、請求項 19 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主に構造部材の強化用に用いられるエポキシベース構造材料、特に輸送車両におけるジョイント、フランジや、あるいは、構造体の硬度や強度を向上することが望まれるその他の物品に関する。更に詳細には、本発明は、押出成形または射出成形された、非粘着性のエポキシベース構造材料であって、機械的特性に優れ（例えば、ラップシェア強度や剥離特性が従来製品よりも優れている）ており、当該車両のジョイント、フランジその他の所望の部位に投下もしくはその他の手法で配されることで、自動車におけるジョイントやその他の部位に対して構造的強度や構造的一体性を与えるものである。本発明は、更に、イーコート（e-coat）プロセス、ペイントオープンその他の、自動車製造において用いられる熱源からの放射される熱によって、上記材料が選択された基板の少なくとも一部を接着してそのまま硬化することで、ポストキュア構造強度を得るようにすることができる方法あるいはプロセスを提供する。

【0002】

【発明の背景】

従来、構造部材の強化に用いられているホットメルト材料、例えばヘムフランジジョイント、には、使用に当たっていくつかの限定がある。一般に、従来の材料においては、接着力の強化、所望の位置に配置を行うための機械的固定具、及び／または加圧等が要求される。また、これらの従来法においては、不意に、あるいは偶然に熱に晒されたときにホットメルト材料が再溶解して流れだすおそれがあり、従って、構造的硬度を維持することができなくなるおそれがあり、更に重要なことに、製造プロセスにおいて、所望の部位に所望の時点及び所望の配置場所において構造部材を腐食から保護することが困難となる

10

20

30

40

50

おそれがある。加えて、従来のホットメルト材料の一般的な用途においては、構造部材のコーティングされていない部位を腐食させてその構造強度を損なうおそれがある。例えば、通常の用途においては、従来のホットメルト材料は、ヘムフランジジョイントの外側パネルの半径内に塗布される必要がある。その後に、ヘムフランジジョイントの内側パネルが素入され、あるいは外側パネル領域と接触するように配置される。これら二つのパネルは、その後に互いに圧着（またはかしめ合わせ）され、洗浄及び電着コーティング（electrodeposition coating: e-coat）プロセス中に洗い流されないように、ゲルオーブンを通じて従来のホットメルト材料が部分的に硬化されるという製造工程が通常は行われる。概して、従来の材料や方法及びプロセスでは、ヘムフランジ接着剤（即ち、対象となるフランジから絞りだされるか、あるいは押し出される材料）及び対象となるフランジの内壁のコーティングまたは当該内壁に塗布するためのワックススティック等が用いられる。

10

20

30

40

【0003】

しかし、これらの従来の材料においては、多くの難点があり、その製造容易性や特性を阻害するおそれがある。例えば、通常の使用形態では、電着コーティングプロセス前に、金属屑、オイル及びその他混入物質が、ヘムフランジジョイントやその他の、輸送車両の接着を行う領域や強化すべきジョイントに付着してしまうおそれがある。この場合、電着コーティングがヘムフランジジョイントの金属表面と接着しない領域が生じ、この領域から腐食が始まるおそれがある。加えて、従来における圧着プロセスでは、ジョイントやフランジ内の上記材料（電着コーティングを含む）のフローや移動を阻害するおそれがある。何故なら、圧着されたパネルは、上記材料が適宜流れることを阻害するバリアとして作用し、これにより腐食が生じるおそれがあるからである。また、通常のホットメルト材料が過剰に用いられた場合、圧着プロセスにおいて過剰なホットメルト材料が溢れだし、ヘムフランジパネル上に流出して、ヘムフランジ接着材及びワックススティック材料がフランジ内及びその周囲の領域に溜まって溶解及びシーリングを阻害し、車両使用しているうちに腐食が生じるおそれがある。この過剰な通常のホットメルト材料は、洗浄しにくく、従って、製造時にはそのメンテナンスが必要となる。更に、電着コーティングとヘムフランジパネルとの間で接着が生じるという望ましくない結果となり、これにより、腐食が生じだすサイト、つまり腐食が生じ出す領域が形成されてしまう。従って、対象となるジョイントホットメルト材料が過剰である場合、及び適切な位置には、電着コーティングプロセスを阻害し、車両を使用しているうちに腐食が進行する領域が当該車両内に形成されるおそれがある。従来技術における他の難点としては、従来のホットメルト材料は、ヘムフランジジョイントの外側パネルに施されるときに不均一になるおそれがある。このため、従来におけるホットメルト材料が過剰になると、電着コーティングが不良となって腐食が生じるおそれがある。同様に、フランジやジョイント内に施される従来のホットメルト材料の量が足りないことで、ギャップや気泡が生じ、ヘムフランジ内の金属においてコーティングされない領域が生じる。これにより、腐食が生じるおそれがある。

50

【0004】

従って、本発明は、対象となる構造部材、ジョイントまたはフランジを強化するためのもので、かつ、工業及び製造業における、機械的固定または加圧等を行うことなく直接特定の部位に対して適用することができる構造材料が求められているというニーズを満たす、単一プロダクト構造ホットメルト材料を提供することで、従来の材料やプロセスにおける上述の課題が解決される。また、機械特定が向上され、熱硬化性で再加熱時に垂れが生じることのないホットメルトタイプの改良された構造材が求められている。加えて、腐食を防ぐことが出来て陸上用、海上用、又は航空用のビークルの所望の部位に挿入、塗布、配置等により適用することができる、改良された構造材料が求められている。機械特性が向上した所望のプロセス特性を備えた構造材料を提供することで、本発明は、上述の従来技術における課題を解決することを目的とする。

【0005】

【発明の開示】

50

本発明は、構造強化材料、使用方法、用途に関し、好適には、ヘムフランジジョイント、テイルゲート、リフトゲート、リアゲートや、自動車への乗り降りや搬入や搬出のための他の手段や領域に用いられるジョイントにおける構造強化に関する。本発明にかかる構造強化材料は、機械的特性が向上しており、輸送車両、航空車両、船舶等における指定されたターゲット位置に、固定手段や加圧等を用いずに使用できるものである。一実施形態においては、本発明によれば、重量比 (parts by weight) で、約 20% 未満 (< 20%) のエチレンコポリマー、約 40 パーセント未満 (< 40%) のエポキシ、約 30 パーセント未満 (< 30%) のエポキシベース樹脂 (例えばエポキシ / C T B N 添加)、約 2 パーセント未満 (< 2%) の発泡剤、約 1 パーセント (1%) ~ 約 5 パーセント (5%) のキュアリング剤 (硬化剤) を含む構造強化材料が提供される。この材料は、約 2 パーセント未満 (< 2%) の硬化促進剤又は硬化開始剤、約 25 パーセント (25%) ~ 55 パーセント (55%) の充填剤、及び約 1 パーセント未満 (< 1%) の着色剤を含んでもよい。10

【0006】

他の形態によれば、本発明は、重量比で、約 20% 未満 (< 20%) のエチレンコポリマー、約 40 パーセント未満 (< 40%) のエポキシ、約 30 パーセント未満 (< 30%) のエポキシベース樹脂、約 2 パーセント未満 (< 2%) の発泡剤、約 1 パーセント (1%) ~ 5 パーセント (5%) のキュアリング剤 (硬化剤) を含む [約 2 パーセント未満 (< 2%) の硬化促進剤又は硬化開始剤、約 25 パーセント (25%) ~ 55 パーセント (55%) の充填剤、及び約 1 パーセント未満 (< 1%) の着色剤を更に含むこともできる] 構造強化材の製造方法を提供する。20

【0007】

本発明の更に他の形態においては、本発明は、構造部材、特に、自動車のヘムフランジジョイント等のジョイントの強化方法を提供する。好適実施形態においては、この構造部材は、その製造過程において、選択されたパネルを予めクリンピングする、例えば締め付けや圧着する過程をなくすことや、あるいはこのようなクリンプの必要性や締め付け力や圧着力を減少させることができる。この方法は、接合が行われるスペースを形成する 2 枚の基板を備えた構造部材を用意するステップと、重量比で、約 20% 未満 (< 20%) のエチレンコポリマー、約 40 パーセント未満 (< 40%) のエポキシ、約 30 パーセント未満 (< 30%) のエポキシベース樹脂、約 2 パーセント未満 (< 2%) の発泡剤、約 1 パーセント (1%) ~ 5 パーセント (5%) のキュアリング剤 (硬化剤) を含む [約 2 パーセント未満 (< 2%) の硬化促進剤又は硬化開始剤、約 25 パーセント (25%) ~ 55 パーセント (55%) の充填剤、及び約 1 パーセント未満 (< 1%) の着色剤を更に含むこともできる] 構造材料を接合が行われるスペース付近に配するか又は当該構造材料を使用するための準備を行うステップと、前記構造材が前記接合がなされる空間または形成された領域に前記構造材が流入、充填及び固化して陸用ビークル、海用ビークル、又は航空用ビークルの前記対象となる領域又は空間においてポストキュア構造一体性及び硬度が得られるように、前記構造材を熱その他のエネルギー源に曝すステップと、を有する。本発明に記載された方法によれば、自動車の対象となるフランジやジョイント全体に対してのホットメルト材料の配置及び配列が向上され、これにより、前記材料は、腐食を抑える電着プロセスにおいて均一に分散及び作用するようになる。30

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、特に断りのない限り、全ての濃度は重量 % で示すものとする。

【0009】

材料

好適実施形態においては、本発明に係る材料は、約 20 パーセント未満 (< 20%) のエチレンコポリマーを含有する。このエチレンコポリマーとしては、エチレンビニルアセテート (ethylene-vinyl acetate: EVA) コポリマー、エチレンビニルアクリレート、エチレンメチルアクリレート (ethylene-methyl acrylate: EMA) コポリマー、エチレンビニルアセテート、エチレンビニルアセテート-メチルアクリレート (ethylene-vinyl acetate-methyl acrylate: EVA-MA) コポリマー等のものである。40

10

20

30

40

50

acrylate : EMA) コポリマー、エチレンブチルアクリレート (ethylene - butyl acrylate : EBA) コポリマー、EMA / GMA、エチレン / - オレフィン (ethylene / - olefin) 及びエチレン - エチルアクリレート (EEA) が挙げられるが、これらに限定されるものではない。更に好適には、必須ではないものの、エチレンコポリマーは、固体若しくは半固体のものが用いられる。本発明に係る材料は、約 40 パーセント未満 (< 40 %) のエポキシを好ましくは固体で含有し、例えばビスフェノール A、ビスフェノール F、ノボラック (novolac)、变成ウレタン (modified urethane) 等や、このようなエポキシのアダクト (adduct) 即ち付加生成物、例えばゴム付加生成物を用いることができる。更に、本発明における材料は、約 45 パーセント未満 (< 45 %) のエポキシベース樹脂を含むようにしてもよい。この場合、好適には、その約 2 / 3 を固体、残りを液体とするが、この割合は任意のものとしてよい。また、好適には、固体のエポキシベース樹脂は、ビスフェノール A エポキシ樹脂又は、ゴム付加生成物のような、その付加生成物としてもよく、また、ビスフェノール F 樹脂又はその他のものとしてもよい。一方、液体のエポキシベース樹脂は、エポキシフェノールノボラック樹脂、エポキシクロソルノボラック樹脂 (epoxy currosol novolac resin)、又はその他としてもよい。更に、この材料は、約 2 パーセント未満 (< 2 %) の発泡剤、好適にはアゾジアカルボンアミド (azodiacarbonamide)、p, p - オキシビスベンゼンスルfonyl hydrazied)、p - トルエンスルfonylヒドラジド (p - Toluene sulfonyl hydrazide)、及びエクスパンセル (Expancel) を用いることができる。この点に関しては、本願出願人が共有している米国特許出願 09 / 847, 252 「二成分 (エポキシ / アミン) 構造フォームインプレース材料 [Two Component (Epoxy / Amine) Structural Foam-in-Place Material]」(2001年5月2日出願)、米国仮特許出願 60 / 324, 495 「カプセルに包まれた金属カーボネイトを用いたエポキシベースフォームインプレース材料の製造 [Creation of Epoxy-Based Foam-in-place Material using Encapsulated Metal Carbonate]」(2001年9月24日出願)、及び米国仮特許出願 60 / 324, 486 「ホモポリマー化されたエポキシベースフォームインプレース材料 [Homopolymerized Epoxy-Based Foam-in-place Material]」(2001年9月24日出願) 等に詳述されており、これらは、参照として本願に包含される。更に、この材料は、約 1 パーセント (1 %) ~ 約 5 パーセント (5 %) の硬化剤、例えばジシアニアミド (dicyanamide)、イミダゾール (imidazoles) 等、を含むものとしてもよい。この材料は、硬化促進剤、例えば变成尿素 (modified ureas) 等を用いるものとしてもよい。更に、この材料は、充填剤や着色剤等の添加成分を含むようにしてもよい。好適には、この材料の充填剤成分は、約 25 パーセント (25 %) ~ 約 55 パーセント (55 %) とし、着色剤は、どのようなものを用いるにせよ、1 パーセント (1 %) 未満とする。好適な充填剤としては、これらに限定されるものではないが、炭酸カルシウム、雲母 (mica)、モントモリリナイト (montmorillonite) その他、本願出願人が共有する米国特許第 5, 648, 401 号に記載されるものを用いることができる。この米国特許 5, 648, 401 号は、参照として本願に包含される。本願の実施形態においては、材料の製造、フロー、及び / 又は特性を向上させるために、搖変性 (thixotropic) の充填剤を用いることもできる。このような搖変性の充填剤の例としては、Kevlar 1F543 の商品名で販売されているアラミドパルプ (aramide pulp) や、Garosite 1958 あるいはヒュームドシリカ (fumed silica) 等の商品名で販売されているナノクレイ (nanoclay) が挙げられる。上述した従来技術に記載された着色剤のいずれをも用いることもできる。このような着色剤の一例としては、酸化鉄やその他の金属酸化物を用いることができる。

【 0 0 1 0 】

本発明に係る材料は、熱硬化性ホットメルトを含むようにしてもよい。このホットメルトは、再加熱時に流れたり、垂れたりすることがない。この材料は、また、従来法に係るホットメルト材料に比較して、ラップ剪断力 (lap shear) が少なくとも約 50 パーセント (50%)、T-剥離 (T-peel) 特性が少なくとも約 50 パーセント (50%) 向上しているという優れた機械特性を示す。

【 0 0 1 1 】

特に好適な実施形態及び構成においては、本発明に係る材料は、以下の成分を含有する。

【 0 0 1 2 】

[表 1]

成分	化合物名	製品名	販売元	重量%	
エチレン	エチレンメチル	Optema TC	Exxon Mobil	3.81%	10
コポリマー	アクリレートコポリマー	120	Chemical		
エポキシ	ビスフェノールAエポキシ	RK8-4	CVC Speciality	23.49%	
	CTBNコムアダクト		Chemicals		
固体エポキシ樹脂	ビスフェノールAエポキシ樹脂	Lapox P3	Royce International	17.81%	
固体エポキシ樹脂	ビスフェノールAエポキシ樹脂	Lapox P4	Royce International	6.43%	20
液体エポキシ樹脂	エポキシフェノールボイド	Epalloy 8250	CVC Speciality	0.26%	
	樹脂*1		Chemicals		
発泡剤	アジジカルボンアミド*2	Celogen 754A	Uniroyal	0.12%	
硬化促進剤	メチレンジフェニルビス(ジメチル尿素)*3	Omicure 52	CVC Speciality	0.50%	30
硬化剤	ジノクアニジン	Amicure CG	Air Products	1.55%	
充填剤	炭酸カルシウム	GPR 270	Global Stone PneRoc, INC.	45.84%	
着色剤	金属酸化物	Akrochem E-	Akrochem Corp.	0.19%	
	Pigment yellow 42	6892 Yellow			40

*1 : Epoxy phenol novolac resin

*2 : Azidocarbonamide

*3 : Methylene diphenyl bis (dimethyl urea)

【 0 0 1 3 】

方法

本発明に係る方法においては、上述の成分 [例えば、重量比で、約 20% 未満 (< 20%) のエチレンコポリマー、約 40 パーセント未満 (< 40%) のエポキシ、約 30 パーセント未満 (< 30%) のエポキシベース樹脂、約 2 パーセント未満 (< 2%) の発泡剤、

約 1 パーセント (1 %) ~ 約 5 パーセント (5 %) のキュアリング剤 (硬化剤) { 及び約 2 パーセント未満 (< 2 %) の硬化促進剤、約 2 5 パーセント (2 5 %) ~ 5 5 パーセント (5 5 %) の充填剤、及び約 1 パーセント未満 (< 1 %) の着色剤のうちのいずれの成分を添加することもできる }] が共に組み合わされ、本発明に係る材料が得られる。これらの成分は、従来から知られている適切な装置、方法、及びツール、例えばツインスクリューピュー押出成形機、シングルスクリュー押出成形機、ダブルアームミキサー、インテンシブミキサー等を用いて、スタティックに、あるいはダイナミックに組み合わされ (例えば混合され) る。新たに形成された材料は、種々の温度で硬化することができ (即ち、外部から熱を加える場合でも、あるいは加えない場合でも) 、このような種々の温度での硬化するという要求は、自動車の製造において通常生じ得ることである。

10

【 0 0 1 4 】

適用

本発明によれば、構造部材の強化方法であって、特に、自動車のヘムフランジジョイントジョイントのようなジョイント、もしくは自動車その他のジョイント、ヒンジ、その他の部位を強化する方法を提供する。これらのジョイントやヒンジ等は、外界からの要素による腐食や、e - コートプロセスが阻害されることに起因する腐食に曝されるおそれのある部位である。e - コートプロセスの阻害は、対象となるジョイントやヒンジにおいて上記材料が不均一に配置されることや配置にムラがあることで生じ得る。図 1 を参照すると、この方法は、その間に接合スペース 4 0 を形成する 2 枚の基板 2 0 , 3 0 を有する構造部材 1 0 を用意するステップを有する。この実施形態で用いられるこれらの基板 2 0 , 3 0 は、従来のメタルフランジあるいはジョイント、例えば自動車のヘムフランジやその他の自動車のジョイントでもよく、あるいは、これらの基板 2 0 , 3 0 は、自動車の製造に用いられる非金属の組成物あるいはポリマー材であって、腐食や摩耗による腐食に曝されるおそれがあるものでもよい。図 2 を参照すると、その後、上述の成分 [例えば、重量比で、約 2 0 % 未満 (< 2 0 %) のエチレンコポリマー、約 4 0 パーセント未満 (< 4 0 %) のエポキシ、約 3 0 パーセント未満 (< 3 0 %) のエポキシベース樹脂、約 2 パーセント未満 (< 2 %) の発泡剤、約 1 パーセント (1 %) ~ 約 5 パーセント (5 %) のキュアリング剤 (硬化剤) { 及び約 2 パーセント未満 (< 2 %) の硬化促進剤、約 2 5 パーセント (2 5 %) ~ 5 5 パーセント (5 5 %) の充填剤、及び約 1 パーセント未満 (< 1 %) の着色剤のうちのいずれの成分を添加することもできる }] を有する材料 5 0 は、接合スペース 4 0 に近接して配される。

20

【 0 0 1 5 】

図 3 を参照すると、材料 5 0 は、必須ではないものの、好適には、熱源 (図示せず) 、例えばオーブン、e - コート又はペイントオペレーションで用いられる装置や、他の熱エネルギー供給源、例えば溶接や UV 硬化システム、他の熱エネルギー供給方法において用いられる熱源により熱が供給され、好適には、2 8 5 ° F ~ 4 0 0 ° F とされ、更に好適には、約 3 4 0 ° F で約 3 0 分その温度が維持される。これにより、材料 5 0 が、強化又は接合が行われるスペースに流入、あるいはカバー、または充填される。本発明における方法では、構造部材 1 0 を強化するために接着材料を更に追加する必要や、機械的固定具、加圧具を用いる必要はない。

30

【 0 0 1 6 】

本発明の好適実施形態では、本発明は、複数のパネルに用いられ、製造過程においてクリンププロセス例えば圧着プロセスを削減、あるいはクリンププロセスをなくすように用いられる。実質的にロッド形状とされた材料 5 0 は、その後、図 2 に示されるように、構造強化が望まれるヘムフランジ近傍に配される。材料 5 0 の位置は、自動車のドアのロケティングホール即ち位置決め用の穴を通じてロッド形状の材料をスライドさせることで調整することが可能である。このロッド形状の材料は、オーブン等の熱源に曝されると、図 3 に示されるように構造強化が望まれるヘムフランジの領域に流入して硬化する。本発明に係る材料は、当業者であれば、特定の用途や設計上の都合に応じて (例えば特定のジョイントの幾何形状) どのような幾何形状あるいは厚みを有するように形成あるいはモール

40

50

ド成形することも可能である。

【0017】

また、当業者であれば、本発明によれば、ヘムフランジジョイントに用いられていた従来のホットメルト材料を使用した従来法に比較して、耐腐食性及び構造的一体性が向上していることがわかるであろう。その理由は、(1)標準的な使用状況とは異なり、本発明に係る材料を配する前に、パネルが洗浄、電着コーティング、及び好適にはベーキング又はその他の熱源に曝されるので、(i)金属の削り屑、オイル等の混入物を除去する能力が向上し、(ii)処理対象のジョイント、フランジ、ヒンジの形状に沿ってその全面に使用することが容易であり、更に、(2)上記材料は熱硬化性を有し、かつホットメルトなものであるので、従来のホットメルト材料とは異なり、再加熱時において、タレが生じることや、熱によりホットメルト材料が溶解して流動することがない。

10

【0018】

以上のように、本発明に係る材料、その製造方法、使用形態が、本発明の解決すべき課題、効果等が明瞭に開示された。本発明は、上記特定の形態により実施することが可能であるが、上記記述をもとにして、当業者がその変更、修正、変形等を行う可能なことは勿論である。従って、このような変更、修正、変形等は添付した請求の範囲の趣旨に包含されるべきものである。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】接合がなされる空間を形成する二つの部材を備えた構造部材（例えば、自動車のヘムフランジジョイント）の説明図。

【図2】本発明に係る材料が前記接合がなされる空間に近接して配された状態での図1の構造部材の説明図。

【図3】本発明に係る材料が熱源に曝され、接合がなされる空間に流入及び充填した後における、図2の構造部材の説明図。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
20 March 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/022953 A1(51) International Patent Classification²: C09J 163/00, C08L 63/00, C08G 59/00, B62D 29/00

(74) Agent: ORR, Theresa, A.; Dohrusin & Thennisch PC,

Suite 311, 401 S. Old Woodward Avenue, Birmingham, MI 48009 (US)

Suite 311, 401 S. Old Woodward Avenue, Birmingham, MI 48009 (US)

(21) International Application Number: PCT/US02/28185

(22) International Filing Date: 5 September 2002 (05.09.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 60/318,183 7 September 2001 (07.09.2001) US
Not furnished 4 September 2002 (04.09.2002) US

(71) Applicant: L & L PRODUCTS, INC. [US/US]; 160 McLean Drive, Romeo, MI 48065 (US).

(72) Inventors: CZAPLICKI, Michael, J.; 1035 Points Place, Rochester, MI 48307 (US); KOSAL, David, J.; 67903 Lake Angela Drive, Richmond, MI 48062 (US); ANTRIM, Jeanne; Apt. 332, 770 Orion Road, Lake Orion, MI 48362 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EG, ES, FI, GB, GD, GI, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, L, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TI, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TI, TM),

European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, IE,

IS, IT, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK,

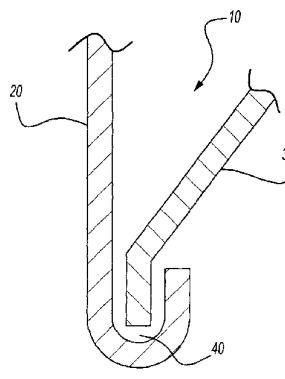
TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
with international search report
For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: STRUCTURAL HOT MELT MATERIAL AND METHODS

WO 03/022953 A1



(57) **Abstract:** The present invention relates to a material, method, and application for reinforcement of structural members (10), especially joints such as a hem flange joint of an automobile. The method and material of the present invention comprise of combining, in parts by weight, less than about twenty percent (<20%) ethylene copolymer, less than about forty percent (>40%) epoxy, less than about thirty percent (<35%) epoxy-based resin, less than about two percent (<2%) blowing agent and from about one percent (1%) to about five percent (5%) curing agent (and optionally add any of the following components: less than about two percent (<2%) curing agent accelerator, from about twenty-five percent (25%) to fifty-five percent (55%) filler, and less than about one percent (<1%) of coloring agent). The application of the present invention comprises of: (1) providing a structural member (10) having two substrates (20, 30) forming a space to be joined (40); (2) placing the material (50) of the present invention in proximity of the space to be joined (40); (3) exposing the material (50) to a heat source causing it to flow, fill, and cure in the defined area or space to be joined (40).

WO 03/022953

PCT/US02/28185

STRUCTURAL HOT MELT MATERIAL AND METHODS**FIELD OF THE INVENTION**

- 5 The present invention relates generally to epoxy-based structural materials that are used for reinforcement of structural members, especially joints, flanges, and other areas of transportation vehicles or other goods that could benefit from enhanced structural rigidity and reinforcement. More particularly, the present invention relates to an extruded or injection molded, non-tacky, epoxy-based structural material exhibiting improved mechanical properties (e.g., higher lap shear and higher T-Peel performance compared to products and methods found in the prior art) that can be dropped or otherwise disposed into any applicable joint, flange, or other targeted portion of the vehicle to impart structural rigidity and integrity to the selected joint or portion of the vehicle. The present invention further comprises a
10 method or process whereby heat, emanating from the e-coat process, paint ovens, or other source of heat energy found in automotive manufacturing facility, allows the material to adhere to at least a portion of a selected substrate for curing in place to
15 impart post-cure structural rigidity.

20 BACKGROUND OF THE INVENTION

- Traditional hot melt materials that are used in the art for reinforcement of structural members, such as hem flange joints, have several limitations. Generally speaking, the prior art materials require adhesion enhancement, mechanical
25 fasteners, and/or pressurization for placement in the desired location. These prior art methods also may initiate re-melt flow upon exposure to heat, either unexpectedly or inadvertently, thereby reducing their ability to provide structural reinforcement and, more importantly, corrosion protection to the structural members at the desired location at a desired time and place during the manufacturing process.
30 Additionally, standard application of traditional hot melt materials may expose uncoated portions of structural members to corrosion and reduce their structural integrity. For example, the standard application generally requires the traditional hot melt material to be dispensed into the radius of the outer panel of a hem flange joint. Thereafter, the inner panel of the hem flange joint is inserted or otherwise placed into

WO 03/022953

PCT/US02/28185

contact in the area of the outer panel. The two panels are then crimped together and pass through a gel oven to partially cure the traditional hot melt material so that it does not wash off during the cleaning and electrodeposition coating processes (e-coat). These methods and traditional hot melt material found in the prior art is at 5 least partially cured while passing through the electrodeposition coating process and the paint ovens typically encountered in the manufacturing environment. Generally speaking, the current materials, methods, and processes found in the prior art incorporate the use of a hem flange adhesive (i.e. the material that is squeezed out or otherwise expelled from the selected flange) and a wax stick material that is 10 disposed within or coats the interior of the selected flange.

However, these prior art materials and processes have a number of drawbacks and deficiencies which can ultimately diminish their efficiency and performance in a manufacturing facility. For example, during standard application before the electrodeposition coating process, metal shavings, oil and other types of 15 contamination can be trapped in the hem flange joint or some other targeted portion of a transportation vehicle or joint to be reinforced, which can cause electrodeposition coating not to adhere to the metal surface of the hem flange joint very well, thereby producing a site for corrosion initiation. Moreover, the crimping process found in the prior art may serve to inhibit the flow or disposition of the 20 selected material (including e-coat) within the joint or flange, since the now crimped panel can function as a barrier to proper flow of the materials, thereby leading to corrosion over time. Corrosion can also occur when too much standard hot melt material is dispensed into the outer panel of hem flange joint. The excess standard hot melt material is expelled during the crimping process and may flow onto the hem 25 flange panels and lead to unwanted hem flange adhesive and wax stick materials being deposited into the flange and surrounding areas which can impede melt and sealing and lead to corrosion over the life of the vehicle. This excess standard hot melt material is difficult to clean, thereby causing maintenance issues to arise in the manufacturing facility. It can also result in inadequate adherence between the 30 electrodeposition coating and the hem flange panels, thereby producing sites for corrosion initiation. Accordingly, both an over abundance and a lack of proper placement of sufficient amounts of hot melt material within the selected joint can interfere with the e-coat process and lead to the development of corrosion areas within the vehicle over time. Another limitation of the techniques found in the prior art

WO 03/022953

PCT/US02/28185

is that the amount of traditional hot melt material being dispensed into the outer panel of hem flange joint may be inconsistent and non-uniform. As discussed above, when there is too much traditional hot melt material dispensed, corrosion may occur as a result of poor e-coat deposition. Likewise, if an insufficient amount of traditional 5 hot melt material is dispensed into a flange or joint, corrosion is also likely to occur since a gap or gaps of dispersed material may develop during e-coat deposition resulting in uncoated metal in the hem flange.

Accordingly, the present application overcomes the drawbacks and disadvantages found in the prior art materials and processes by providing a single 10 product structural hot melt material which satisfies the need in industry and manufacturing operations for a structural material that can be directly applied to a particular application without mechanical fasteners/or pressurization in order to reinforce a chosen structural member, joint, or flange. There is also a need for an improved structural material that provides better mechanical performance and is a 15 thermoset hot melt, which does not flow upon re-heating. Additionally, there is a need for an improved structural material that can be inserted, applied, or otherwise disposed into contact with portions of a land, marine, or aerospace vehicle in a manner that prevents corrosion. By providing a structural material with better mechanical properties and desirable processing attributes, the present invention 20 addresses and overcomes the shortcomings found in the prior art.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention relates to a material, method, and application for 25 structural reinforcement, preferably of joints such as hem flange joints, tailgates, lift gates, rear gates, and other means or areas of ingress and egress used in automotive vehicles, that exhibit improved mechanical properties and can be applied to selected and targeted portions of a transportation, aerospace, or marine vehicle without fastening means or pressurization. In one embodiment, the present 30 invention provides a material for structural reinforcement, which comprises, in parts by weight, less than about twenty percent (<20%) ethylene copolymer, less than about forty percent (<40%) epoxy, less than about thirty percent (<30%) epoxy-based resin (such as Epoxy/CTBN adduct), less than about two percent (<2%) blowing agent and from about one percent (1%) to about five percent (5%) of a

WO 03/022953

PCT/US02/28185

curing agent. The material may also optionally include any of the following components: less than about two percent (<2%) curing agent accelerator or initiator, from about twenty-five percent (25%) to fifty-five percent (55%) filler, and less than about one percent (<1%) of coloring agent.

5 In another embodiment, the present invention provides a method for forming a material for structural reinforcement comprising the combination, in parts by weight, less than about twenty percent (<20%) ethylene copolymer, less than about forty percent (<40%) epoxy, less than about thirty percent (<30%) epoxy-based resin, less than about two percent (<2%) blowing agent and from about one percent (1%) to 10 about five percent (5%) curing agent (and optionally includes any of the following components: less than about two percent (<2%) curing agent accelerator, from about twenty-five percent (25%) to fifty-five percent (55%) filler, and less than about one percent (<1%) of coloring agent).

15 In yet another embodiment, the present invention provides a method of reinforcing structural members, particularly joints such as a hem flange joint in an automotive vehicle, which in a preferred embodiment, can serve to reduce and/or eliminate the step of pre-crimping the selected panels during the manufacturing process. The method comprises of: providing a structural member having two substrates forming a space to be joined; placing a structural material comprising, in 20 parts by weight, less than about twenty percent (<20%) ethylene copolymer, less than about forty percent (<40%) epoxy, less than about thirty percent (<30%) epoxy-based resin, less than about two percent (<2%) blowing agent and from about one percent (1%) to about five percent (5%) curing agent, (and optionally includes any of the following components: less than about two percent (<2%) curing agent 25 accelerator, from about twenty-five percent (25%) to fifty-five percent (55%) filler, and less than about one percent (<1%) of coloring agent) in proximity of the space to be joined or otherwise prepared for application; exposing the structural material to a heat or other energy source causing the structural material to flow, fill, and cure in the defined area or space to be joined thereby providing post-cure structural integrity 30 and rigidity to the selected area or space of the land, marine, or aerospace vehicle. The method disclosed in the present invention provides an improved placement or disposition of hot-melt material throughout the selected flange or joint of automotive vehicles whereby the material is dispersed in a uniform manner and works in conjunction with the e-coat process to inhibit corrosion.

WO 03/022953

PCT/US02/28185

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

- FIG. 1 shows a structural member having two members forming a space to be joined (e.g., a hem flange joint of an automobile).
- 5 FIG. 2 shows the structural member illustrated in FIG. 1 with the material of the present invention placed in proximity of the space to be joined.
- FIG. 3 shows the structural member illustrated in FIG. 2 after the material of the present invention has been exposed to a heat source, flowed and filled in the
- 10 space to be joined.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

- As used herein, all concentrations shall be expressed as percentages by weight unless otherwise specified.
- 15

The Material

In a preferred embodiment, the material of the present invention includes less than about twenty percent (<20%) ethylene copolymer including, without limitation, ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymer, ethylene vinyl acrylate, ethylene-methyl acrylate (EMA) copolymer, ethylene-butyl acrylate (EBA) copolymer, EMA/GMA, ethylene- α -olefin, and ethylene-ethyl acrylate (EEA). It is further preferred, but not required, that the ethylene copolymer is in a solid state or semi-solid state. The material of the present invention may also include less than about forty percent (<40%) epoxy, preferably in a solid state, such as bisphenol A, bisphenol F, novolac, modified urethane, or the like, including an adduct of such epoxy, such as a rubber adduct. Further, material disclosed in the present invention may optionally include less than about forty-five percent (<45%) of an epoxy-based resin, preferably about two-thirds in a solid state, and the remainder in a liquid state or any combination thereof. Although it is preferred that the solid epoxy-based resin is a bisphenol A epoxy resin or an adduct thereof such as a rubber adduct, it may also be selected to be a bisphenol F resin or the like, while the liquid epoxy-based resin may comprise an epoxy phenol novolac resin, an epoxy curosol novolac resin, or the like. Further

20

25

30

WO 03/022953

PCT/US02/28185

material may also include less than about two percent (<2%) of a blowing agent, preferably azodiocarbonamide, p,p-Oxybisbenzene sulfonyl hydrazide, p-Toluene sulfonyl hydrazide, and the use of expandel as more fully described in commonly-assigned U.S. Patent Application Serial No. 09/847,252 for a Two Component (Epoxy/Amine) Structural Foam-In-Place Material filed May 2, 2001, U.S. Provisional Patent Application Serial No. 60/324,495 for Creation Of Epoxy-Based Foam-In-Place Material using Encapsulated Metal Carbonate filed September 24, 2001, and U.S. Provisional Patent Application Serial No. 60/324,486 for Homopolymerized Epoxy-Based Foam-In-Place Material filed September 24, 2001, all of which are hereby expressly incorporated by reference. Finally, the material includes from about one percent (1%) to about five percent (5%) curing agent such as dicyanamide, imidazoles, or the like. The material may optionally include a curing agent accelerator such as any modified ureas. Furthermore, the material may optionally include additive components such as fillers and coloring agents. It is preferred that the filler component of the material is about twenty-five percent (25%) to about fifty-five percent (55%) and any coloring agent used is less than one percent (<1%). Suitable fillers include, without limitation, calcium carbonate, mica, montmorillonite, and others as described in commonly assigned U.S. Patent No. 5,648,401, which is hereby incorporated by reference. In this embodiment of the present invention, a thixotropic filler may also be used to enhance processing, flow, and/or control attributes of the material. Examples of such a thixotropic filler include aramide pulp (sold under the trade name Kevlar 1F543), nanoclay (sold under the trade name Garamite 1958, fumed silica, or the like). Any art disclosed coloring agents can be used. An example of such coloring agent is iron oxide or other metal oxide.

It is contemplated that the material disclosed in the present invention may comprise a thermoset hot melt, which will not flow upon re-heating. The material also offers improved mechanical performance over traditional hot melt materials, including at least about fifty percent (50%) higher lap shear and at least about fifty percent (50%) higher T-Peel performance.

In a highly preferred embodiment and formulation, the material of the present invention is comprised of the following components:

WO 03/022953

PCT/US02/28185

Component	Chemical Name	Product Name	Supplier Name	Percentage by Weight
Ethylene copolymer	Ethylene-methyl acrylate copolymer	Optema TC 120	Exxon Mobil Chemical	3.81%
Epoxy	Bisphenol A epoxy -- CTBN rubber adduct	RK8-4	CVC Speciality Chemicals	23.49%
Solid epoxy resin	Bisphenol A epoxy resin	Lapox P3	Royce International	17.81%
Solid epoxy resin	Bisphenol A epoxy resin	Lapox-P4	Royce International	6.43%
Liquid epoxy resin	Epoxy phenol novolac resin	Epalloy 8250	CVC Speciality Chemicals	0.26%
Blowing agent	Azodicarbonamide	Celogen 754A	Uniroyal	0.12%
Curing agent	Methylene diphenyl bis (dimethyl urea)	Ormicure 52	CVC Speciality Chemicals	0.50%
Curing agent	Cyanoguanidine	Amicure CG	Air Products	1.55%
Filler	Calcium Carbonate	GPR 270	Global Stone PenRoc, Inc.	45.84
Coloring agent	Metal oxide, pigment yellow 42	Akrochem E-6892 Yellow	Akrochem Corp.	0.19%

The Method

- 5 In the method of the present invention, the above-discussed components (e.g., in parts by weight, less than about twenty percent (<20%) ethylene copolymer, less than about forty percent (<40%) epoxy, less than about thirty percent (<30%) epoxy-based resin, less than about two percent (<2%) blowing agent and from about one percent (1%) to about five percent (5%) curing agent (and optionally add any of
- 10 the following components: less than about two percent (<2%) curing agent accelerator, from about twenty-five percent (25%) to fifty-five percent (55%) filler, and less than about one percent (<1%) of coloring agent.)) are combined together to form the material of the present invention. The components can be combined (e.g., mixed) either statically or dynamically using suitable equipment, methods, and tools
- 15 found in the art such as twin screw extruders, single screw extruders, double arm mixers, intensive mixers, or the like. It is contemplated that the newly-formed

WO 03/022953

PCT/US02/28185

material may cure at a variety of temperatures (i.e., *with or without external heat*), which may typically be encountered in an automotive manufacturing environment

The Application

5 The present invention also provides a method of reinforcing structural members, especially joints such as a hem flange joint in an automobile and other joints, hinges, or portions of an automotive vehicle, which may be subject to corrosion from the outside elements using the above-described material or from inconsistent and non-uniform disposition of the material in the selected join or hinge,
10 which can inhibit the functioning of the e-coat process. Referring to FIG. 1, the method comprises the steps of providing a structural member 10 having two substrates 20, 30 forming a space to be joined 40. It is contemplated that the substrates 20, 30 utilized in the present invention could be a traditional metal flange or joint, such as an automotive hem flange or other automotive joint, or the selected substrates 20, 30 could be of a non-metal composite or polymeric material incorporated into automotive design, but still susceptible to forms of corrosion and wear. Thereafter, and referring to FIG. 2, a material 50 comprising of the above-
15 discussed components (e.g., in parts by weight, less than about twenty percent (<20%) ethylene copolymer, less than about forty percent (<40%) epoxy, less than about thirty percent (<30%) epoxy-based resin, less than about two percent (<2%) blowing agent and from about one percent (1%) to about five percent (5%) curing agent (and optionally add any of the following components: less than about two percent (<2%) curing agent accelerator, from about twenty-five percent (25%) to fifty-five percent (55%) filler, and less than about one percent (<1%) of coloring agent) is
20 placed in proximity of the space to be joined 40.

25 Referring to FIG. 3, the material 50 is preferably, but not necessarily, exposed to a heat source (not shown), which may include ovens, equipment utilized in e-coat or paint operations, or other sources of heat energy such as a welding operation, UV-curing system, or other method of delivering heat energy, preferably at a
30 temperature range between about 285 °F to about 400 °F, and more preferably at about 340 °F for about 30 minutes, which allows the material 50 to flow, cover, and fill in the space to be reinforced or joined 40. The method of this present invention does not require the introduction of any additional adhesion material, mechanical fasteners, or pressurization in order to reinforce the structural member 10.

WO 03/022953

PCT/US02/28185

In a preferred embodiment of the present invention, the present invention may be utilized with a plurality of panels, which can serve to reduce, and potentially eliminate, the crimping process or step in the manufacturing environment. The material 50 in substantially rod-shaped is then placed in proximity to the hem flange area where structural reinforcement is desired as shown in FIG. 2. The placement of the material 50 can be conducted by sliding the rod-shaped material through a locating hole in a door of the automotive vehicle. The rod-shaped material, upon being exposed to a heating source (e.g., ovens) flows and cures in the hem flange area where structural reinforcement is desired as shown in FIG. 3. It should be noted that the material of the present invention can be made and/or molded into any geometric shape or thickness depending on the design parameter (e.g., the specific joint geometry) of the specific application chosen by one skilled in the art.

As one of ordinary skill in the art will appreciate, the present invention offers improved corrosion protection and structural integrity compared to prior art methods and processes for application of traditional hot melt materials used to reinforce hem flange joints because (1) unlike the standard application, the panels are cleaned, electrodeposition coated, and preferably baked or otherwise exposed to a heat source before the introduction of the material of the present invention, thus allowing (i) better removal of corrosion inducing contaminants such as metal shavings, oil, etc., and (ii) more consistent application of the material throughout the geometry of the selected joint, flange, or hinge; and (2) since the material is a thermoset hot melt, it does not flow upon re-heating like the traditional hot melt materials.

Accordingly, it is apparent that there has been provided in accordance with the invention a material, method, and application that fully satisfy the objects, aims and advantages set forth above. While the invention has been described in connection with specific embodiments thereof it is evident that many alternatives, modifications, and variations will be apparent to those skilled in the art in light of the foregoing description. Hence, the present invention is intended to embrace all such alternatives, modifications and variations that fall within the spirit and broad scope of the appended claims.

WO 03/022953

PCT/US02/28185

CLAIMS

What is claimed is:

- 5 1. A material comprising in parts by weight:
 less than about twenty percent (<20%) ethylene copolymer;
 less than about forty percent (<40%) epoxy;
 less than about thirty percent (<45%) epoxy-based resin;
 less than about two percent (<2%) blowing agent; and
 from about one percent (1%) to about five percent (5%) curing agent.
- 10 2. The material of claim 1, further comprising, in parts by weight, less than about two percent (<2%) curing agent accelerator.
- 15 3. The material of claim 2, wherein said curing agent accelerator is a modified urea.
- 20 4. The material of claim 1, further comprising, in parts by weight, from about twenty-five percent (25%) to fifty-five percent (55%) filler.
- 25 5. The material of claim 4, wherein said filler is selected from the group consisting of: calcium carbonate, mica, montmorillonite, aramide pulp, nanoclay, fumed silica, and a combination thereof.
- 30 6. The material of claim 1, further comprising in parts by weight, less than about one percent (<1%) coloring agent.
7. The material of claim 6, wherein said coloring agent is a metal oxide.
8. The material of claim 1, wherein said ethylene polymer is in a solid state and selected from the group consisting of: ethylene-vinyl acrylate, ethylene-vinyl acetate, ethylene-methyl acrylate, ethylene-butyl acrylate, EMA/GMA, ethylene/α-olefin, ethylene-ethyl acrylate, and a combination thereof.

WO 03/022953

PCT/US02/28185

9. The material of claim 1, wherein said epoxy is in a solid state and selected from a group consisting of: bisphenol A, bisphenol F, novolac, modified urethane, and a combination thereof.

5 10. The material of claim 1, wherein said blowing agent is selected from the group consisting of azodicarbonamide, p,p-Oxybisbenzene sulfonyl hydrazide, p-Toluene sulfonyl hydrazide, expandel, and a combination thereof.

11. The material of claim 1, wherein said curing agent is selected from the 10 group consisting of cyanoguanidine, dicyanamide, imidazoles, and a combination thereof.

12. The material of claim 1, wherein said epoxy resin is comprised of less 15 than about 75% epoxy resin in a solid state and less than about 25% epoxy resin in a liquid state.

13. The material of claim 12, wherein said epoxy resin in a solid state is bisphenol A resin.

14. The material of claim 12, wherein said epoxy resin in a liquid state is a 20 epoxy phenol novolac resin

20 15. A material comprising of in parts by weight:
about 3.8 percent ethylene-methyl acrylate copolymer;
about 23.49 percent of an adduct of bisphenol A epoxy;
about 24.24 percent bisphenol A epoxy resin;
25 about 0.26 percent epoxy phenol novolac resin;
about 0.12 percent azodicarbonamide;
about 0.5 percent methylene diphenyl bis;
about 1.55 percent cyanoguanidine;
about 45.84 percent calcium carbonate; and
30 about 0.19 percent metal oxide.

16. A method for forming a material for structural reinforcement comprising the steps of:

WO 03/022953

PCT/US02/28185

- providing in parts by weight less than about twenty percent (<20%) ethylene copolymer;
providing in parts by weight less than about forty percent (<40%) epoxy;
providing in parts by weight less than about thirty percent (<45%) epoxy-based resin;
5 providing in parts by weight less than about two percent (<2%) blowing agent;
providing in parts by weight from about one percent (1%) to about five percent (5%) curing agent; and
combining said ethylene copolymer, said epoxy, said epoxy-based resin, said
10 blowing agent, and said curing agent to form said material for structural reinforcement.

17. The method of claim 16, further comprising of at least one component selected from the group consisting of in parts by weight: less than about two percent (<2%) curing agent accelerator; from about twenty-five percent (25%) to fifty-five percent (55%) filler; less than about one percent (<1%) coloring agent; and a combination thereof.

18. A method of reinforcing structural members comprising the steps of:
20 providing a structural member having two substrates forming a space to be joined;
providing a material comprising of in parts by weight: less than about twenty percent (<20%) ethylene copolymer, less than about forty percent (<40%) epoxy, less than about thirty percent (<45%) epoxy-based resin, less than about two percent (<2%) blowing agent and from about one percent (1%) to about five percent (5%) curing agent;
placing said material in proximity of said space to be joined;
exposing said material to a heat source causing said material to flow, fill, and
25 cure in said space to be joined.

30 19. The method of claim 18, wherein said material is further comprised at least one component selected from the group consisting of in parts by weight: less than about two percent (<2%) curing agent accelerator; from about twenty-five

WO 03/022953

PCT/US02/28185

percent (25%) to fifty-five percent (55%) filler; less than about one percent (<1%) coloring agent; and a combination thereof.

20. The method of claim 18, wherein said heat source exposes said material to a temperature of between about 285 °F to about 400 °F.

21. The method of claim 19, wherein
said structural member having two substrates forming said space to be joined
are a hem flange joint of an automobile, wherein said two substrates are cleaned,
10 electrodeposition coated, and exposed to a heat source to form said hem flange
joint;
said material is then placed in proximity of said space to be joined of said hem
flange joint;
said ethylene polymer is about 3.8 percent ethylene-methyl acrylate
15 copolymer;
said epoxy is about 23.49 percent bisphenol A epoxy;
said epoxy resin is comprised of about 24.24 percent bisphenol A epoxy resin
and about 0.26 percent epoxy phenol novolac resin;
said blowing agent is about 0.12 percent azodicarbonamide;
20 said curing agent is about 1.55 percent cyanoguanidine;
said curing agent accelerator is about 0.5 percent methylene diphenyl bis;
said filler is about 45.84 percent calcium carbonate;
said coloring agent is about 0.19 percent metal oxide; and
said heat source exposes said material to a temperature of about 340 °F for
25 about 30 minutes.

22. The method of claim 19, wherein
said structural member having two substrates forming said space to be joined
are a hem flange joint of an automobile, wherein said two substrates are cleaned,
30 electrodeposition coated, and exposed to a heat source to form said hem flange
joint;
said material is then placed in proximity of said space to be joined of said hem
flange joint;

WO 03/022953

PCT/US02/28185

said ethylene polymer is about 3.8 percent ethylene-methyl acrylate copolymer;

said epoxy is about 23.49 percent bisphenol A epoxy;

said epoxy resin is comprised of about 24.24 percent bisphenol A epoxy resin

5 and about 0.26 percent epoxy phenol novolac resin;

said blowing agent is about 0.12 percent azodicarbonamide;

said curing agent is about 1.55 percent cyanoguanidine;

said curing agent accelerator is about 0.5 percent methylene diphenyl bis;

said filler is about 45.84 percent calcium carbonate;

10 said coloring agent is about 0.19 percent metal oxide; and

said heat source exposes said material to a temperature of about 340 °F for about 30 minutes.

23.The method of claim 19, wherein

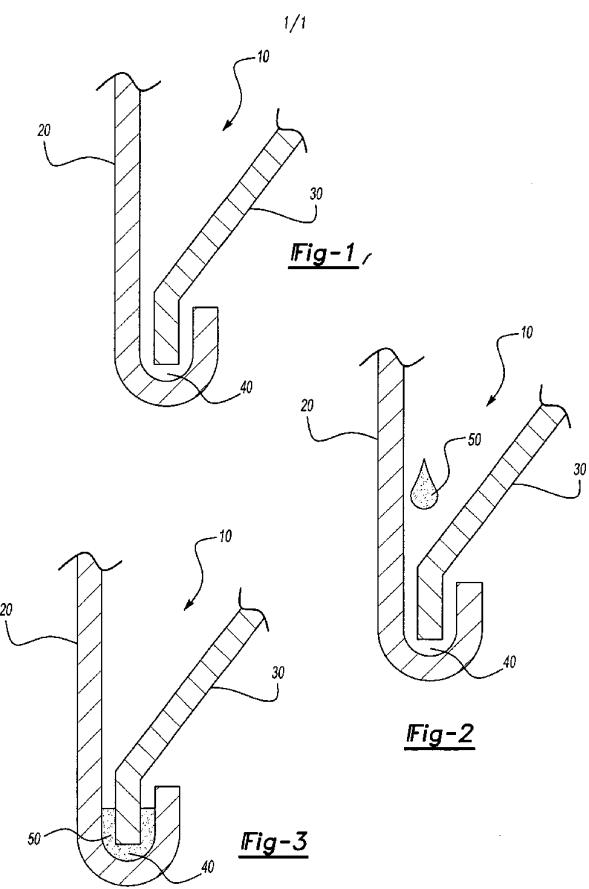
said structural member having two substrates forming said space to be joined are a
15 hem flange is pre-crimped.

24.The method of claim 19, wherein

said structural member having two substrates forming said space to be joined are a
hem flange is crimped.

WO 03/022953

PCT/US02/28185



【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

CORRECTED VERSION

(19) World Intellectual Property Organization International Bureau

(43) International Publication Date
20 March 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2003/022953 A1(51) International Patent Classification⁷: C09J 163/00, C08L 63/00, C08G 59/00, B62D 29/00

Lake Angela Drive, Richmond, MI 48062 (US), ANTRIM, Jeanne; Apt. 332, 770 Orion Road, Lake Orion, MI 48362 (US).

(21) International Application Number: PCT/US2002/028185

(74) Agent: ORR, Theresa, A.; Dobrusin & Thennisch PC, Suite 311, 401 S. Old Woodward Avenue, Birmingham, MI 48009 (US).

(22) International Filing Date: 5 September 2002 (05.09.2002)

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Filing Language: English

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GG, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 60/318,183 7 September 2001 (07.09.2001) US

10/234,902 4 September 2002 (04.09.2002) US

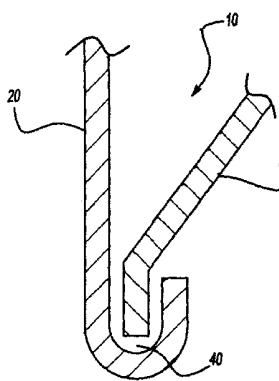
(71) Applicant: L & L PRODUCTS, INC. [US/US]; 160 McLean Drive, Romeo, MI 48065 (US).

(72) Inventors: CZAPLICKI, Michael, J.; 1035 Pointe Place, Rochester, MI 48307 (US). KOSAL, David, J.; 67903

[Continued on next page]

(54) Title: STRUCTURAL HOT MELT MATERIAL AND METHODS

WO 2003/022953 A1



(57) Abstract: The present invention relates to a material, method, and application for reinforcement of structural members (10), especially joints such as a hem flange joint of an automobile. The method and material of the present invention comprises of combining, in parts by weight: less than about twenty percent (<20%) ethylene copolymer, less than about forty percent (>40%) epoxy, less than about thirty percent (<35%) epoxy-based resin, less than about two percent (<2%) blowing agent and from about one percent (1%) to about five percent (5%) curing agent (and optionally add any of the following components: less than about two percent (<2%) curing agent accelerator, from about twenty-five percent (25%) to fifty-five percent (55%) filler, and less than about one percent (<1%) of coloring agent). The application of the present invention comprises of: (1) providing a structural member (10) having two substrates (20, 30) forming a space to be joined (40); (2) placing the material (50) of the present invention in proximity of the space to be joined (40); (3) exposing the material (50) to a heat source causing it to flow, fill, and cure in the defined area or space to be joined (40).

WO 2003/022953 A1



Published:
— with international search report

(15) Information about Correction:
see PCT Gazette No. 14/2004 of 1 April 2004, Section II

(48) Date of publication of this corrected version:
1 April 2004

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT						
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td style="width: 10%;">Int.</td> <td style="width: 10%;">Int'l Application No</td> </tr> <tr> <td colspan="2">PCT/US 02/28185</td> </tr> </table>			Int.	Int'l Application No	PCT/US 02/28185	
Int.	Int'l Application No					
PCT/US 02/28185						
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09J163/00 C08L63/00 C08G59/00 B62D29/00						
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09J C08L C08G B62D						
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched						
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, 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.				
P, X	WO 02 26551 A (L & L PRODUCTS INC) 4 April 2002 (2002-04-04) page 8, line 29 -page 9, line 14 page 11, line 11-20 --- US 6 263 635 B1 (CZAPLICKI MICHAEL J) 24 July 2001 (2001-07-24) column 3, line 1-15 --- WO 01 41950 A (L & L PRODUCTS INC) 14 June 2001 (2001-06-14) page 5, line 22 -page 6, line 15 --- WO 01 58741 A (L & L PRODUCTS INC) 16 August 2001 (2001-08-16) page 3, line 27 -page 4, line 9 --- -/--	1-14, 16-20, 23,24				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to support the priority date of another document as a special reason (see specification) *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						
Date of the actual completion of the international search 4 November 2002		Date of mailing of the international search report 12/11/2002				
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 890 nl Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Ellrich, K				

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No. PCT/US 02/28185
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 34453 A (L & L PRODUCTS INC) 17 May 2001 (2001-05-17) page 5, line 15-23 ----	1-14
Y	US 5 755 486 A (WYCECH JOSEPH S) 26 May 1998 (1998-05-26) claims; table 1 ----	1-24
Y	US 5 575 526 A (WYCECH JOSEPH S) 19 November 1996 (1996-11-19) column 5, line 10-67 ----	1-24

Form PCT/SAV210 (continuation of second sheet) July 1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			
Information on patent family members			
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0226551	A 04-04-2002	AU 9331101 A WO 0226551 A1 US 2002125739 A1	08-04-2002 04-04-2002 12-09-2002
US 6263635	B1 24-07-2001	AU 2082101 A WO 0142076 A1 US 2001017018 A1	18-06-2001 14-06-2001 30-08-2001
WO 0141950	A 14-06-2001	AU 4714401 A EP 1248690 A2 WO 0141950 A2	18-06-2001 16-10-2002 14-06-2001
WO 0158741	A 16-08-2001	US 6467834 B1 AU 3096501 A WO 0158741 A1	22-10-2002 20-08-2001 16-08-2001
WO 0134453	A 17-05-2001	US 6358584 B1 AU 2468801 A WO 0134453 A1	19-03-2002 06-06-2001 17-05-2001
US 5755486	A 26-05-1998	AU 711241 B2 AU 5750596 A BR 9609162 A CA 2221126 A1 CN 1187792 A ,B CZ 9703677 A3 EP 0827473 A1 HU 9900371 A2 JP 11505777 T PL 324907 A1 PL 182181 B1 SI 9620084 A SK 157397 A3 WO 9637400 A1 US 6455126 B1	07-10-1999 11-12-1996 09-05-2000 28-11-1996 15-07-1998 13-05-1998 11-03-1998 28-05-1999 25-05-1999 22-06-1998 30-11-2001 30-06-1998 03-06-1998 28-11-1996 24-09-2002
US 5575526	A 19-11-1996	AU 2544895 A BR 9507661 A CA 2189348 A1 CZ 9603372 A3 DE 69527620 D1 DE 758965 T1 EP 1153824 A2 EP 0758965 A1 ES 2148117 T1 JP 10500917 T PL 317261 A1 US 6168226 B1 WO 9532110 A1 US 6406078 B1 US 5884960 A	18-12-1995 07-10-1997 30-11-1995 14-05-1997 05-09-2002 22-10-1998 14-11-2001 26-02-1997 16-10-2000 27-01-1998 01-04-1997 02-01-2001 30-11-1995 18-06-2002 23-03-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 5/00	C 0 8 K 5/23	
C 0 9 J 11/04	C 0 9 J 5/00	
C 0 9 J 11/06	C 0 9 J 11/04	
C 0 9 J 123/08	C 0 9 J 11/06	
C 0 9 J 163/00	C 0 9 J 123/08	
//(C 0 8 L 63/00	C 0 9 J 163/00	
C 0 8 L 23:08)	C 0 8 L 63/00	A
	C 0 8 L 23:08	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N,0,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 デイビッド ジェイ. コーサル

アメリカ合衆国、ミシガン州 48062、リッチモンド、レイク アンジェラ ドライブ 67
903

(72)発明者 ジャン アントリム

アメリカ合衆国、ミシガン州 48362、レイク オリオン、オリオン ロード 770、アパートメント 332

F ターム(参考) 4F074 AA17 AA22 AA23 AA64 AA72 AC17 AC26 AC32 AC36 AG01
AG06 BA13 BA17 BA19 BB01 CA21 CA22 CA26 CC04Y DA35
4J002 BB052 BB062 BB072 CD051 CD061 CL063 DE010 DE239 DJ009 DJ019
DJ049 DJ059 EQ017 ER026 ET006 ET018 EU116 FA043 FD019 FD090
FD146 FD158 FD327 GN00
4J036 AA05 AD08 AF06 DC25 DC26 DC31 DC40 FA03 FA05 FA12
FB02 FB13 JA15
4J040 DA032 DA042 DA052 DA062 DE032 DF042 EC001 EC002 EC061 EC062
EC071 EC072 EC232 EC401 EC402 HA136 HA196 HA306 HA356 HC12
HC14 HC15 HC16 HC19 HC21 JB02 KA17 KA35 KA37 KA42
NA16 PA28