

(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2017-532404

(P2017-532404A)

(43) 公表日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 167/04 (2006.01)	C09J 167/04 ZBP	4J040
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	4J200
C08L 101/16 (2006.01)	C08L 101/16	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2017-512689 (P2017-512689)	(71) 出願人	514056229 ヘンケル アイピー アンド ホールディ ング ゲゼルシャフト ミット ベシュレ ンクテル ハフツング
(86) (22) 出願日	平成27年9月4日 (2015.9.4)	(74) 代理人	100106297 弁理士 伊藤 克博
(85) 翻訳文提出日	平成29年5月1日 (2017.5.1)	(74) 代理人	100129610 弁理士 小野 暁子
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/048549	(72) 発明者	ヤン、 ファイ アメリカ合衆国 08846 ニュー ジ ャージー州 ミドルセックス ツリー ト ップ ロード 24
(87) 国際公開番号	W02016/037062		
(87) 国際公開日	平成28年3月10日 (2016.3.10)		
(31) 優先権主張番号	62/046, 317		
(32) 優先日	平成26年9月5日 (2014.9.5)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホットメルト接着剤組成物およびその使用

(57) 【要約】

再生可能な原材料を含むホットメルト接着剤が記載される。ホットメルト接着剤は、(a) ポリエステル系樹脂；(b) 官能性ポリオレフィンまたは官能性ワックス；および(c) 粘着付与剤を含む。ホットメルト接着剤は、石油系原材料から形成された従来のホットメルト接着剤と同様の性能特性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) ポリエステル系樹脂、(b) 官能性ポリオレフィンまたは官能性ワックスおよび (c) 粘着付与剤を含むホットメルト接着剤組成物。

【請求項 2】

ホットメルト接着剤が、 320°F で少なくとも72時間エージングした後、ホットメルト接着剤の $(V_{\text{最終}} - V_{\text{初期}}) / V_{\text{初期}}$ が30%未満である、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 3】

ポリエステル系樹脂の酸および/または無水物を有する官能性ポリオレフィンに対する比が、約20:1~約1:20の範囲である、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

10

【請求項 4】

ポリエステル系樹脂が、乳酸、ブチレンサクシネート、ブチレンサクシネート - アジペート、ブチレンサクシネート - テレフタレート、エチレンサクシネート、ブチレンサクシネート - カーボネート、グリコール酸、カプロラクトン、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヘキサノエートブチラート、ヒドロキシ酪酸 - ヒドロキシ吉草酸およびこれらの混合物のホモポリマーまたはコポリマーからなる群から選択される、請求項1に記載のホットメルト接着剤。

【請求項 5】

ポリエステル系樹脂が、乳酸、ブチレンサクシネート、ヒドロキシ酪酸またはそれらの混合物のホモポリマーまたはコポリマーである、請求項4に記載のホットメルト接着剤組成物。

20

【請求項 6】

官能性ポリオレフィンが、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ モノマーから選択されるホモポリマーまたはコポリマーである、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 7】

官能性ポリオレフィンが、 C_2 、 C_3 、 C_4 および C_8 モノマーから選択されるホモポリマーまたはコポリマーである、請求項6に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 8】

官能性ワックスが、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ から選択されるモノマーまたはコモノマーを有する、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

30

【請求項 9】

官能性ワックスが、 C_2 、 C_3 、 C_4 および C_8 から選択されるモノマーまたはコモノマーを有する、請求項8に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 10】

官能性ポリオレフィンが、カルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、イミノ基、ヒドロキシル基またはエポキシ基から選択される極性官能基を含む、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 11】

極性官能基が、無水マレイン酸、カルボン酸、アクリル酸、マレイン酸、アクリル酸エチル、酢酸ビニル、エチレン - グリシジルメタクリレート、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項10に記載のホットメルト接着剤組成物。

40

【請求項 12】

粘着付与剤が、ロジンエステル、テルペンフェノール、スチレン化テルペン、ポリテルペン、炭化水素、芳香族炭化水素、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 13】

$\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ モノマーホモポリマーまたは $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ コポリマーを有する非官能性ポリオレフィンをさらに含む、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

50

【請求項 14】

非官能性ワックス、酸化防止剤、安定剤、可塑剤、充填剤、添加剤、顔料、染料、ポリマー添加剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、レオロジー調整剤、湿潤剤、核形成剤、ブロッキング防止剤、加工助剤、UV安定剤、中和剤、滑剤、界面活性剤および接着促進剤をさらに含む、請求項 1 に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 15】

(a) 約 5 ~ 約 80 重量%のポリ乳酸、(b) 約 0.1 ~ 約 25 重量%の官能性ポリオレフィンまたは官能性ワックス、(c) 粘着付与剤および(d) 約 50 重量%までの $C_2 \sim C_{20}$ モノマーを有するポリオレフィンを含むホットメルト接着剤組成物であって、ホットメルト接着剤の $(V_{最終} - V_{初期}) / V_{初期}$ が、約 320 °F で少なくとも 72 時間エージングした後、30%未満であり、接着剤は、実質的にゴムエラストマーを含まないホットメルト接着剤組成物。

10

【請求項 16】

基材と請求項 1 に記載の接着剤を含む組成物とを含む物品。

【請求項 17】

ケース、カートン、トレイ、ラベル、製本、バッグまたは使い捨て物品である、請求項 16 に記載の物品。

【請求項 18】

基材と請求項 15 に記載の接着剤を含む組成物とを含む物品。

【請求項 19】

ケース、カートン、トレイ、ラベル、製本、バッグまたは使い捨て物品である、請求項 18 に記載の物品。

20

【請求項 20】

(a) 約 275 °F ~ 約 400 °F で (i) ポリエステル系樹脂、(ii) 官能性ポリオレフィンまたは官能性ワックス、(iii) 粘着付与剤を含む接着剤を形成する工程、(b) 約 275 °F ~ 約 400 °F で基材上に接着剤を塗布する工程、および(c) 第 2 の基材を塗布された接着剤に適用する工程を含む、物品を製造する方法であって、

基材が、紙、板紙、プラスチックフィルム、金属箔、剥離紙、綿、または不織布であり、接着剤の粘度が、320 °F で少なくとも 72 時間エージング後、30%未満の変化である方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、環境に優しいホットメルト接着剤に関する。ホットメルト接着剤は、再生可能な成分をかなり含み、接着剤は十分な均一性、接着性および熱安定性を有する。

【背景技術】

【0002】

ホットメルト接着剤の製造に使用される主な原材料は、ポリマー、粘着付与剤およびワックスである。原材料は、典型的には、エネルギー集約的プロセスを用いて石油から合成される。加えて、石油の大部分が世界中の様々な地域から輸送され、これにより二酸化炭素排出量が増加する。

40

【0003】

一般に、ホットメルト接着剤の原材料はほとんど再生可能な資源から作られていないため、環境に悪影響を及ぼす。

【0004】

二酸化炭素排出量を削減し、環境に優しい製品を製造することに対する要求が大きい。環境にやさしいパッケージとして宣伝されている製品には、パッケージ内も環境に優しい接着剤が含まれていることが望ましい。環境にやさしい接着剤を製造する 1 つの方法は、ホットメルト接着剤をすべてまたはほとんど再生可能な資源から形成することにより、二

50

酸化炭素排出量を減少させることである。

【 0 0 0 5 】

ポリ乳酸は、再生可能な資源から作られている。しかし、国際公開第 9 5 / 1 0 5 7 7 号パンフレットに記載されているように、ポリ乳酸系接着剤は熱的に不安定である。廃棄時の迅速な生分解が望ましいが、接着剤は、塗布および使用中に安定でなければならない。純粋なポリ乳酸も脆い。米国特許第 5 , 2 5 2 , 6 4 6 号および第 5 , 3 1 2 , 8 5 0 号は、大量の可塑剤および粘着付与剤を接着剤を軟化させるために組成物に添加することを教示するが、接着剤は依然として熱的に不安定である。米国特許第 5 , 2 5 2 , 6 4 6 号および第 5 , 1 6 9 , 8 8 9 号に従って製造された接着剤は、1 5 0 に曝されると 2 4 時間後に 3 6 % の粘度変化をもたらし、7 2 時間後には最大 9 6 % の粘度変化を生じる。

10

【 0 0 0 6 】

さらに、ポリ乳酸は接着剤の他の成分、例えば粘着付与剤およびワックスとの相溶性がなく、加熱すると相分離が起こる。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、実質的に再生可能な原材料から製造された相分離のない均一で、非脆性かつ熱的に安定な接着剤であるホットメルト接着剤を提供することを目的とする。このホットメルト接着剤は、より環境に優しい包装材料を形成するために使用することができる。

20

【 0 0 0 8 】

本発明は、再生可能な原材料を利用するホットメルト接着剤に関する。ホットメルト接着剤は、石油系原材料から形成された従来のホットメルト接着剤と同様の性能特性を有する。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

一実施形態では、(a) ポリエステル系樹脂、 ; (b) 官能性ポリオレフィンまたは官能性ワックス ; および (c) 粘着付与剤を含有するホットメルト接着剤を提供する。ホットメルト接着剤の粘度 ($v_{最終} - v_{初期}$) / $v_{初期}$ は、安定したままであり、ホットメルト接着剤が 3 2 0 ° F で少なくとも 7 2 時間エージングされた後、3 0 % 未満の変化である。

30

【 0 0 1 0 】

別の実施形態では、(a) 約 5 ~ 約 8 0 重量 % のポリ乳酸、 ; (b) 約 0 . 1 ~ 約 2 5 重量 % の官能性ポリオレフィンまたは官能性ワックス、 ; (c) 粘着付与剤 ; および (d) 約 5 0 重量 % までの C 2 ~ C 2 0 モノマーを有する非官能性ポリオレフィンを含むホットメルト接着剤組成物を提供する。ホットメルト接着剤は、実質的にゴムエラストマーを含まない。ホットメルト接着剤の粘度 ($v_{最終} - v_{初期}$) / $v_{初期}$ は、安定したままであり、約 3 2 0 ° F で少なくとも 7 2 時間エージングした後、3 0 % 未満の変化である。

【 0 0 1 1 】

さらに別の実施形態は、基材および (a) ポリエステル系樹脂、 (b) 官能性ワックスの官能性ポリオレフィン ; および (c) 粘着付与剤を含むホットメルト接着剤組成物を含む包装物品を目的とする。物品は、ケース、カートン、トレイ、ラベル、製本またはバッグである。

40

【 0 0 1 2 】

別の実施形態は、(1) 約 2 7 5 ° F ~ 約 4 0 0 ° F で加熱下、(i) ポリエステル系樹脂、(i i) 官能性ポリオレフィンまたは官能性ワックス、および (i i i) 粘着付与剤を含む接着剤を形成する工程、

(2) 約 2 7 5 ° F ~ 約 4 0 0 ° F で基材上に接着剤を塗布する工程、および

(3) 第 2 の基材を塗布された接着剤に適用する工程を含む、物品を製造する方法を目的とする。基材は、紙、板紙、プラスチックフィルム、金属箔、剥離紙、綿、または不織布

50

である。ホットメルト接着剤の粘度 ($v_{最終} - v_{初期}$) / $v_{初期}$ は、安定したままであり、ホットメルト接着剤が、320 °F で少なくとも72時間エージング後、30%未満の変化である。

【0013】

発明の詳細な説明

本発明は、経時的な熱安定性を提供する再生可能な原材料から製造されたホットメルト接着剤組成物を提供する。

【0014】

接着剤は、ポリエステル系樹脂を含む。一実施形態では、ポリエステル系樹脂は非晶質ポリエステル系樹脂である。他の実施形態では、ポリエステル系樹脂は、半結晶性ポリエステル系樹脂である。ポリエステル系樹脂には、乳酸、ブチレンサクシネート、ブチレンサクシネート - アジペート (adipate)、ブチレンサクシネート - テレフタレート、エチレンサクシネート、ブチレンサクシネート - カーボネート、グリコール酸、カプロラクトン、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヘキサノエートブチラート、ヒドロキシ酪酸 - ヒドロキシ吉草酸およびそれらの混合物が挙げられる。

10

【0015】

用語「乳酸」は、式 $CH_3CH(OH)CO_2H$ の化合物を指す。乳酸は、2つの光学異性体 (L - (+) - 乳酸または (S) - 乳酸、およびその鏡像 D - (-) - 乳酸または (R) - 乳酸) の一つであることができ、または乳酸は、スカレミックまたはラセミ体であり得る。「ポリ乳酸」または「ポリラクチド」という用語は、式 $-(CH(CH_3)C(=O)-O)_n-$ の熱可塑性ポリエステルを指し、n はポリマーの分子量が約 500 ~ 約 1,000,000、および典型的には約 10,000 ~ 約 1,000,000 である。ポリ-L-ラクチドは、L、L-ラクチド (L-ラクチドとしても知られている) の重合から生じる生成物である。本明細書に記載の重合方法を使用して、ポリ乳酸またはポリ乳酸コポリマーを重合することができる。特定のホモポリマーの例には、ポリ(L-乳酸)、ポリ(DL-乳酸)、シンジオタクチックポリ(DL-乳酸)、およびアタクチックポリ(DL-乳酸)が含まれる。

20

【0016】

上記ポリ乳酸系樹脂は、L-乳酸および/またはD-乳酸を主成分として含むポリマーであり、乳酸以外の他の共重合成分を含んでもよい。このような他の共重合成分単位の例としては、多価カルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸およびラクトンが挙げられる。具体例としてシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、フマル酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸などの多価カルボン酸；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘプタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール；ビスフェノールAまたはビスフェノールとエチレンオキサイド、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびポリテトラメチレングリコールとの付加反応により得られる芳香族多価アルコール；グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸；グリコリド、 ϵ -カプロラクトングリコリド、 δ -カプロラクトン、 ϵ -プロピオラクトン、 ϵ -ブチロラクトン、 ϵ -または δ -ブチロラクトン、ピバロラクトンおよび ϵ -バレロラクトンなどのラクトン類などが挙げられる。乳酸以外の他の共重合単位の含有量は、全モノマー単位100モル%に対して、通常0~50モル%、好ましくは0~30モル%である。

30

40

【0017】

ポリエステル系樹脂は、接着剤の全重量の少なくとも約5重量%存在するが、ポリエス

50

テル系樹脂の含有量を変えて塗布条件に合わせて接着剤を配合してもよい。好ましくは、ポリエステル樹脂の量は、二酸化炭素排出量を最小にするために接着剤中の再生不能な原材料の量よりも多い。

【0018】

一実施形態では、ポリ乳酸は、結晶化および再結晶のごくわずかな熱を有する実質的に非晶質である。非晶質ポリ乳酸は、固体状態で規則的な三次元構造を持たない。それらの分子鎖は空間内で完全にランダムに配置される。別の実施形態において、ポリ乳酸は、半結晶性ポリ乳酸である。半結晶性ポリ乳酸は、融点 (T_m) を示し、融点是非晶質ポリ乳酸には存在しない。さらに、半結晶材料の溶融転移とは異なり、非晶質ポリ乳酸のガラス転移はそれに関連するエンタルピー変化 (ΔH) を有さない。

10

【0019】

融点、 T_m 、および融解のエンタルピーまたは熱 (ΔH_m) は、示差走査熱量測定 (DSC) によって決定することができる。この技術は、当業者に周知であり、科学文献に十分に記載される。

【0020】

接着剤は、接着剤中に非官能性ポリオレフィンをさらに含むことができる。非官能性ポリオレフィンとは、オレフィンに基づく構造単位を有し、オレフィンホモポリマーまたはコポリマーであってもよい。オレフィンとしては、エチレンまたは3~20の炭素原子を有するモノマー構造が好ましい。3~20個の炭素原子を有するオレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンおよびそれらの組み合わせを含む。これらは単独でまたはこれらの2種以上を組み合わせる用いることができるが、オレフィンとしてエチレンまたはプロピレンを好ましくは含む。

20

【0021】

非官能性ポリオレフィンとは、接着剤中に約50重量%まで存在してもよい。塗布条件に依存して、非官能性ポリオレフィンの量は接着剤中で変化する。

30

【0022】

接着剤は、官能性ポリオレフィンまたは官能性ワックスをさらに含む。ポリオレフィンとは、典型的には約2000ダルトンを超える範囲の重量平均分子量を有し、ワックスは約2000ダルトン未満の重量平均分子量を有する。

【0023】

官能性ポリオレフィンとは、非官能性ポリオレフィンの基本構造単位を有し、オレフィンホモポリマーまたはオレフィンと共重合可能な化合物を共重合させることによって得られるコポリマーであってもよい。官能性ポリオレフィンまたはワックスは、 $C_2 \sim C_{20}$ のモノマーまたはコモノマーによって形成される。好ましくは、官能性ポリオレフィンまたはワックスは、 C_2 、 C_3 、 C_4 および C_8 から選択されるモノマーまたはコモノマーを有する。

40

【0024】

官能性ポリオレフィンまたは官能性ワックスは、オレフィン系鎖を合成し、続いてオレフィン鎖上に反応またはグラフトすることによって極性官能基を導入することによって極性官能基で修飾する。極性官能基は、オレフィン鎖の末端または鎖の内部の構造単位に導入することができる。

【0025】

官能性ポリオレフィンの「極性官能基」の例として、カルボン酸基、酸無水物基、アミ

50

ノ基、イミノ基、ヒドロキシル基またはエポキシ基が挙げられる。官能性ポリオレフィンまたはワックスの好ましい極性官能基には、無水マレイン酸、カルボン酸、アクリル酸、マレイン酸、アクリル酸エチル、酢酸ビニル、エチレン-グリシジルメタクリレート、およびそれらの混合物が含まれる。極性官能基は、グラフトを介してオレフィン鎖の末端に導入されてもよいし、オレフィン鎖の末端以外のオレフィン鎖の内部の構造単位に導入されてもよい。極性官能基のレベルは、ポリマーまたはワックスの約0.1重量%~約35重量%までの範囲である。

【0026】

非限定的な官能性ポリオレフィンはまた、オレフィン鎖にグラフトされたビニル関連(コ)ポリマー、エチレン/メチルアクリレート/グリシジルメタクリレート共重合樹脂、エチレン-グリシジルメタクリレート-スチレンコポリマーおよび無水マレイン酸変性ポリエチレンコポリマーを含む。例示的な官能性ポリオレフィンおよびワックスとして、ポリエチレンにグラフトされた無水マレイン酸、ポリエチレンにグラフトされたエチルアクリレート、ポリエチレンにグラフトされたビニルアセテート、エチルアクリレートとポリエチレンにグラフトされた無水マレイン酸との混合物およびエチレンとアクリル酸のコポリマーが挙げられる。好ましい官能性ポリオレフィンワックスには、無水マレイン酸グラフトポリエチレン、エチルアクリレートグラフトポリエチレン、酢酸ビニルグラフトポリエチレン、アクリル酸エチルおよび無水マレイン酸グラフトポリエチレン、およびエチレンとアクリル酸のコポリマーが含まれる。

10

【0027】

官能性ポリオレフィンおよびワックスは、DowのAFFINITY GA 1000 R、GA 1900、およびGA 1950、NOF CorporationのMODIPERシリーズ、住友化学のBOND FASTシリーズ、DuPontのFUSABONDシリーズ、およびHoneywellのA-C 500, 600, 900、および5000シリーズの商品名で入手することができる。

20

【0028】

官能性ポリオレフィンまたはワックスに対するポリエステル系樹脂の比率は、約20:1~1:20の範囲である。ここでも、接着剤中の再生可能なポリエステル系樹脂を最大にすることは、全体的な二酸化炭素排出量を減少させる。

30

【0029】

別の実施形態では、接着剤は、ゴム系のエラストマーを本質的に含まない。ゴム系エラストマーは、ビニル系芳香族炭化水素ブロックおよび共役ジエンブロックを含む。

40

【0030】

本発明のホットメルト接着剤における粘着付与剤は、特に限定されない。粘着付与剤は、粘着付与樹脂とポリエステル系樹脂との相溶性に基づいて選択すべきである。さらに、粘着付与剤を選択する際には、安定性、粘度、色、軟化点および臭気も考慮する必要がある。

【0031】

ポリエステル系樹脂の好ましい粘着付与剤には、ロジンエステル、テルペン、脂肪族または芳香族炭化水素樹脂が含まれる。一実施形態では、好ましい粘着付与剤は、再生可能な資源である古い木の切り株、樹液、木材源および柑橘類に由来する。

40

【0032】

粘着付与樹脂の例としては、天然ロジン、ロジンエステル、変性ロジン、水添ロジン、天然ロジンのグリセロールエステル、変性ロジンのグリセロールエステル、天然ロジンのペンタエリスリトールエステル、変性ロジンのペンタエリスリトールエステル、水添ロジンのペンタエリスリトールエステル、天然テルペンのコポリマー、天然テルペンの三次元ポリマー、水素化テルペンのコポリマーの水素化誘導体、ポリテルペン樹脂、テルペン-フェノール、ポリテルペン、フェノール系変性テルペン樹脂の水素化誘導体、スチレン化テルペン、非晶質石油炭化水素樹脂、非晶質石油炭化水素樹脂の水素化誘導体、芳香族石油炭化水素樹脂、芳香族石油炭化水素樹脂の水素化誘導体、環状非晶質石油炭化水素樹脂

50

および環状非晶質石油炭化水素樹脂の水素化誘導体が挙げられる。

【0033】

塗布条件に応じて、接着剤中の粘着付与剤の量は、異なる。典型的には、粘着付与剤は、接着剤の全重量に基づき、約10～約60重量%存在する。

【0034】

接着剤は、任意に、非官能性ワックスを含む。接着剤中のワックスの種類および量は特に限定されず、塗布条件および必要に応じて変更することができる。一実施形態では、接着剤は、フィッシャー・トロプシュワックスおよびポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックスおよびポリプロピレンワックス）などの合成ワックス；パラフィンワックスおよび微晶質ワックスのような石油ワックスを含む。別の実施形態において、および好ましくは、ワックスは、カルボン酸および長鎖アルコールのエステル、または長鎖脂肪酸および第一級アルコールなどの置換炭化水素の混合物を含む動物および植物などの再生可能資源由来である。好ましいワックスには、カルナウバワックス、パームワックス、キャストールワックス、および大豆ワックスが含まれる。別の実施形態では、ワックスの混合物、石油由来ワックスおよび動物/植物由来ワックスの両方を接着剤に利用することができる。ここでも、接着剤中の再生可能な原材料を最大化することにより、全体的な二酸化炭素排出量が低減される。

10

【0035】

本発明の接着剤は、種々の添加剤をさらにも含む。非限定的な例として酸化防止剤、安定剤、充填剤、添加剤、顔料、染料、ポリマー添加剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、レオロジー調整剤、保湿剤、核形成剤、ブロッキング防止剤、加工助剤、UV安定剤、中和剤、滑剤、界面活性剤および接着促進剤が挙げられる。

20

【0036】

好ましい酸化防止剤は、チオエステル、ホスフェート、芳香族アミン、ヒンダードフェノール、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、2, 2'-エチリデンビス（4, 6-ジ-tert-ブチルフェノール）、1, 1-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、ジラウリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス（ラウリルチオプロピオネート）、アルキルアリアルジおよびポリホスフェート、チオホスフィット、およびそれらの組合せまたは誘導体が挙げられる。

30

【0037】

可塑剤を添加してもよいが、接着剤の軟化のためまたは脆化を減少させるための必要な成分ではない。ポリ乳酸は脆弱であることはよく知られており、したがって、接着は、ポリ乳酸系接着剤の依然として課題である。可塑剤は、接着剤中の他の成分と相溶性である限り、特に限定されない。可塑剤の例として、無色、無臭のパラフィン系オイル、ナフテン系オイル、芳香族オイルが挙げられる。

【0038】

本発明の接着剤は、均一な接着剤として形成され、明確な分離層に相分離しない単一の均質材料中に貯蔵安定性を維持する。ホットメルト接着剤は、典型的には、数日間タンク内で製造され、貯蔵されるので、タンク全体にわたって均一な接着剤を長期間維持することが望ましい。相分離した接着剤を基材上に塗布すると、接着剤の性能が一貫しておらず、信頼性が低くなる可能性がある。ポリエステル系樹脂は、加熱下、本発明の接着剤中に他の成分と均一相で長期間混和する。特定の理論に拘束されることなく、官能性ポリオレフィン接着剤中のポリ乳酸と相溶性であると考えられる。官能性ポリオレフィンとポリエステル系樹脂は、コロイド分散体を形成し、ミセル状の構造を形成する。ポリエステル系樹脂粒子は官能性ポリオレフィンの極性官能基で取り囲まれ、非極性尾部はミセル構造の極性部分から分岐する。

40

安定化された粒子のために、極性の低い物質、例えば粘着付与剤、ポリオレフィン、ワ

50

ックスを、相分離した非相溶系を形成することなく接着剤にさらに含めることができる。さらに、ポリエステル系樹脂の脆性はミセル構造から改質され、接着剤はより柔軟である。

【0039】

本発明のさらに好ましい態様として、ホットメルト接着剤は、100,000 mPa・s以下、好ましくは約30,000 mPa・s未満、より好ましくは約10,000未満、最も好ましくは約5,000 mPa・s未満の160 での初期粘度（または溶融粘度）を有する。本明細書での、160 における粘度（または溶融粘度）とは、Brookfield粘度計でNo. 27のスピンドルを用いて測定した値を意味する。

【0040】

本発明のホットメルト接着剤の粘度は、長時間にわたって貯蔵安定性のままである。接着剤を少なくとも72時間320°F（160 ）のエイジング条件にさらした後でさえ、接着剤の粘度は比較的变化しないままであり、接着剤が貯蔵安定であることを示す。（以下の（i）で示される）ホットメルト接着剤の粘度は、30%、29%、28%、27%、26%、25%、24%、23%、22%、21%、20%、19%、18%、17%、16%、15%、14%、13%、12%、11%、10%未満である。

【0041】

【化1】

$$\frac{(V_{\text{最終}} - V_{\text{初期}})}{V_{\text{初期}}} \quad (i)$$

【0042】

ポリ乳酸は水および水分に敏感であることはよく知られている。空気、熱に曝されるとポリ乳酸は劣化し、したがって従来のポリ乳酸系接着剤はエイジング条件下で分解する傾向がある。このように、従来のポリ乳酸系接着剤の粘度は、熱に曝されるとわずか数時間で大幅に減少する。驚くべきことに、本発明のホットメルト接着剤は貯蔵安定性のままであり、均一な相のままであり、熱に長時間曝されても実質的に分解しない。

【0043】

ホットメルト接着剤は、一般的に知られているホットメルト接着剤の製造方法を用いて、ポリエステル系樹脂、官能性ポリオレフィンまたはワックス、粘着付与剤、および任意に非官能性ポリオレフィンおよび添加剤を約275°F（135 ）～約400°F（204 ）で混合することにより形成することができる。成分の添加順序、加熱方法等は特に限定されない。

【0044】

ホットメルト接着剤の塗布方法は特に限定されない。接着剤は第1の基板上に塗布され、次に第2の基板が第1の基板上に適用され、それによって接着剤が2つの基板の間に挿入される。このような塗布方法は、接触塗布と非接触塗布とに大別することができる。「接触塗布」とは、ホットメルト接着剤を塗布する際に噴出機を部材やフィルムに接触させる塗布方法である。接触塗布法の例としては、スロットコーターコーティング、ロールコーターコーティング等が挙げられる。「非接触塗布」とは、ホットメルト接着剤を塗布する際に、噴出機を部材やフィルムに接触させない塗布方法をいう。非接触塗布法の例には、螺旋状に塗布できるスパイラルコーティング、波状に塗布できるオメガコーティングおよびコントロールシームコーティング、面状に塗布できるスロットスプレーコーティングおよびカーテンスプレーコーティング、点状に塗布できるドットコーティングなどを例示できる。

【 0 0 4 5 】

基材には、バージンおよびリサイクルクラフト紙、高密度および低密度クラフト紙、チップボードおよび種々の処理および被覆がなされたクラフト紙およびチップボード、プラスチックフィルム、木材、金属箔、剥離紙、綿、不織布、複合材料などが含まれる。これらの複合材料は、アルミニウムホイルにラミネート加工され、さらに、ポリエチレン、マイラ、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、エチレン酢酸ビニルおよび種々の他の種類のフィルムなどのフィルム材料にラミネート加工されたチップボードを含むことができる。

【 0 0 4 6 】

ホットメルト接着剤は、高速硬化（10秒未満の硬化）および物品を包装するための非感圧接着剤として特に有用である。ホットメルト接着剤は、コンバージョン、たばこ製造、製本、袋の端閉じおよび不織布市場において広く使用され得る。接着剤は、ケース、カートン、およびトレイ形成接着剤として、またたとえば、シリアル、クラッカー、ピール製品の包装におけるヒートシールを含むシーリング接着剤として特に使用される。荷造り業者への出荷前にその製造業者により接着剤が適用されるカートン、ケース、箱、袋、トレイなどの容器は、本発明に包含される。

10

【 0 0 4 7 】

本発明は、非限定的であり、本発明を説明するためだけの以下の例の分析により、よりよく理解することができる。

【 実施例 】

20

【 0 0 4 8 】

例

接着剤試料は、ブラベンダー（Brabender）中で成分を一緒に合わせることで形成し、160 で約1時間加熱した。相分離または接着剤の均一性が観察され、記された。

【 0 0 4 9 】

ポリエステル系樹脂は、NatureWorksのINGEO Biopolymers 6361 Dである。

非官能性ポリオレフィン、エチレンコポリマーである。

官能性ポリオレフィンは無水マレイン酸グラフトポリエチレンコポリマーである。

30

粘着付与剤は、ロジンエステル、テルペンフェノール、スチレン化テルペンの混合物である。

ワックスは、約97 の凝固点を有するフィッシャー・トロブシュワックスおよび/またはAOCSCc 18-80に従って測定されたメトラ滴点が158 °Fである水素化大豆油グリセリドである。

可塑剤はVertellusのCITRIFLEX A4である。

酸化防止剤は、BASFのIrganox 1010またはIrgafos 168の混合物である。

【 0 0 5 0 】

接着試験 - 単一の溝付き段ボール紙を2" x 3"の基材に切断した。320 °F ~ 350 °Fのホットメルトの溶融ビーズを、基材の中央に（幅に沿って）引き出した。次いで、第2の基材を第1の基材上に直ちに重ね、その間に接着剤を置き、50gの重りを5秒間構造物の上に置いた。次いで、この構造物を室温で24時間コンディショニングし、次に試験温度（135 °F、室温または40 °F）で24時間保存した。24時間の貯蔵の後、試料を90 °剥離モードの貯蔵温度で手で応力を加えた。次いで、繊維剥離の有無を記した。

40

【 0 0 5 1 】

エージング条件試験（熱安定性試験） - 100gの試料を、内径2.375インチの開口部を有する8オンスの透明ガラス瓶に入れた。ガラス瓶の開口部はアルミニウムホイルで覆われていた。次いで、この瓶を350 °Fの予熱したブルーMベンチトップオープン

50

(Blue M Electric Company)に入れた。瓶は24時間間隔で3区間まで(最大72時間)オープンに保存した。各間隔で、瓶をオープンから取り出し、周囲条件に置き、粘度を測定した。

【0052】

観察 - 接着剤を試験して、試料が均一(瓶全体で均質)または相分離(瓶内の明確な分離層)かどうかを決定した。この観察は、試料を作製した直後、およびエージング試験中の各間隔の後にも行った。

【0053】

粘度 - 接着剤試料の粘度をBrookfield粘度計、スピンドル27で測定した。試料粘度は、接着剤を製造した直後、およびエージング状態に曝してから24時間後および72時間後に測定した。

10

【0054】

表1の接着剤は、米国特許第5,169,889,889号および第5,252,646号の教示に従って製造された。接着剤をエージング条件下で試験した場合、接着剤の粘度は元の粘度から36~96%に減少した。

【0055】

【表1】

表 1

20

	USPN 5,169,889 例 IV	USPN 5,252,646 例 7	USPN 5,252,646 例 9
ポリ乳酸または3-ヒドロキシ酪酸および3-ヒドロキシ吉草酸のポリエステル	40	50	50
粘着付与剤(ロジンまたはポリエチレングリコールのフェニルエーテル)	60	50	50
酸化防止剤	0.1	0.2	0.2
安定性試験			
300°Fでの粘度 初期(cP)	24000	--	--
350°Fでの粘度 初期(cP)		335	4125
300°Fでの粘度24時間後(cP)	15300	--	--
350°Fでの粘度72時間後(cP)	--	15	175

30

40

【0056】

表2の接着剤試料の成分を以下に列挙する。

【0057】

【表 2】

表 2

	比較 A	比較 B	試料 1
ポリエステル系樹脂	44	30	30
ポリオレフィン		25	
官能性ポリオレフィン			25
粘着付与剤	40	30	30
ワックス	10	14	14
可塑剤	5		
酸化防止剤	1	1	1
初期観察	相分離	相分離	均一
接着性			
135°F	なし	なし	繊維剥離
73°F	なし	なし	繊維剥離
40°F	なし	なし	繊維剥離
安定性試験			
320°Fでの粘度 初期 (cP)	--	--	1890
320°Fでの粘度 24時間後 (cP)	--	--	1835
320°Fでの粘度 72時間後(cP)	--	--	1840

10

20

30

【 0 0 5 8 】

比較接着剤試料 A および B 相は、分離した。相分離した接着剤については、安定性試験を実施しなかった。比較試料とは異なり、接着剤試料 1 は均一であった。また、接着剤試料 1 は、高、低および室温での繊維板に良好に接着した。加えて、試料 1 の粘度は、320°F で 72 時間エージング後であっても比較的变化しないままであり、30%未満で変化した。

【 0 0 5 9 】

表 3 の接着剤試料の成分を以下に列挙する。

【 0 0 6 0 】

40

【表 3】

表 3

	試料 2	試料3	試料 4	試料 5
ポリエステル系樹脂	9	40	50	58.5
官能性ポリオレフィン	1	12	8	4.8
粘着付与剤	45	20	13	7.0
非官能性ポリオレフィン	28	13	16	19.5
ワックス	16	14	12	9.2
酸化防止剤	1	1	1	1.0
初期観察	均一	均一	均一	均一
接着性				
135°F	繊維剥離	繊維剥離	繊維剥離	繊維剥離なし
73°F	繊維剥離	繊維剥離	繊維剥離	繊維剥離
40°F	繊維剥離	--	繊維剥離	繊維剥離
安定性試験				
320°Fでの粘度 初期 (cP)	810	2685	7475	23350
320°Fでの粘度 24時間後 (cP)	770	2595	6800	20000
320°Fでの粘度 72時間後(cP)	--	2480	--	--
安定性試験後の観察	均一	均一	均一	均一

10

20

30

【 0 0 6 1 】

試料 2 ~ 5 は均一であり、少なくとも 2 つの温度条件で良好な繊維剥離を有し、少なくとも 72 時間のエージング条件下で貯蔵安定性を維持した。試料 2 ~ 5 は均一であり、エージング条件に曝した後ですら均一であった。表 3 は、異なる塗布条件に適合できる広い範囲の粘度を有する接着剤を作成できることを示す。

【 0 0 6 2 】

表 4 の接着剤試料の成分を以下に列挙する。

40

【 0 0 6 3 】

【表 4】

表 4

	比較 C	比較 D	試料 6
ポリ乳酸	25	25	25
官能性ポリオレフィン	20	20	28
ゴムエラストマー	8	8	0
粘着付与剤	32	32	32
ワックス	0	14	14
オイル	14	0	0
酸化防止剤	1	1	1
初期観察	粗い (滑らかでない)	相分離	均一
安定性試験			
350°Fでの粘度 初期(cP)	3650	試験せず	1200
硬化時間	>50 秒	試験せず	6 秒
安定性試験後の観察(24 時間)	相分離	相分離したまま	均一

10

20

【 0 0 6 4 】

30

ポリ乳酸にゴムエラストマーを添加すると、混合時すぐにまたは時間の経過とともに、粗いまたは相分離した接着剤を形成した。さらに、ポリ乳酸にゴムを添加すると、接着剤の硬化時間が著しく増加する。接着剤、試料 6 は、速い（10 秒未満の）硬化特性を有しながらも、均一な接着剤を形成し、熱安定性試験の後、均一なままである。

【 手 続 補 正 書 】

【 提 出 日 】 平成 29 年 5 月 12 日 (2017.5.12)

【 手 続 補 正 1 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 特 許 請 求 の 範 囲

【 補 正 対 象 項 目 名 】 全 文

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 特 許 請 求 の 範 囲 】

【 請 求 項 1 】

(a) ポリエステル系樹脂、(b) 官能性ポリオレフィンまたは官能性ワックスおよび (c) 粘着付与剤を含むホットメルト接着剤組成物であって、
官能性ポリオレフィンまたは官能性ワックスが、カルボン酸基、酸無水物基、アミノ基、イミノ基、ヒドロキシル基またはエポキシ基から選択される極性官能基を含み、
ホットメルト接着剤が、320 °F で少なくとも 72 時間エージングした後、ホットメルト接着剤の (粘度_{最終} - 粘度_{初期}) / 粘度_{初期} が 30 % 未満であるホットメルト接着剤組成物。

【請求項 2】

ポリエステル系樹脂が、乳酸、ブチレンサクシネート、ヒドロキシ酪酸またはそれらの混合物のホモポリマーまたはコポリマーである、請求項 1 に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 3】

官能性ポリオレフィンが、 C_2 、 C_3 、 C_4 および C_8 モノマーから選択されるホモポリマーまたはコポリマーである、請求項 1 に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 4】

官能性ワックスが、 C_2 、 C_3 、 C_4 および C_8 から選択されるモノマーまたはコモノマーを有する、請求項 1 に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 5】

極性官能基が、無水マレイン酸、カルボン酸、アクリル酸、マレイン酸、アクリル酸エチル、酢酸ビニル、エチレン-グリシジルメタクリレート、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 6】

(a) ポリエステル系樹脂、(b) 官能性ポリオレフィンまたは官能性ワックス、(c) 粘着付与剤および(d) $C_2 \sim C_{20}$ モノマーホモポリマーまたは $C_2 \sim C_{20}$ コポリマーを有する非官能性ポリオレフィンを含むホットメルト接着剤組成物。

【請求項 7】

非官能性ワックス、酸化防止剤、安定剤、可塑剤、充填剤、添加剤、顔料、染料、ポリマー添加剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、レオロジー調整剤、湿潤剤、核形成剤、ブロッキング防止剤、加工助剤、UV 安定剤、中和剤、滑剤、界面活性剤および接着促進剤をさらに含む、請求項 1 に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 8】

(a) 5 ~ 80 重量%のポリ乳酸、(b) 0.1 ~ 2.5 重量%の官能性ポリオレフィンまたは官能性ワックス、(c) 粘着付与剤および(d) 5.0 重量%までの $C_2 \sim C_{20}$ モノマーを有するポリオレフィンを含むホットメルト接着剤組成物であって、ホットメルト接着剤の(粘度_{最終} - 粘度_{初期}) / 粘度_{初期}が、320 °Fで少なくとも72時間エージングした後、30%未満であり、接着剤は、実質的にゴムエラストマーを含まないホットメルト接着剤組成物。

【請求項 9】

基材と請求項 8 に記載の接着剤を含む組成物とを含み、ケース、カートン、トレイ、ラベル、製本、バッグまたは使い捨て物品である物品。

【請求項 10】

(a) 275 °F ~ 400 °Fで(i) ポリエステル系樹脂、(i i) 官能性ポリオレフィンまたは官能性ワックス、(i i i) 粘着付与剤を含む接着剤を形成する工程、(b) 275 °F ~ 400 °Fで基材上に接着剤を塗布する工程、および(c) 第 2 の基材を塗布された接着剤に適用する工程を含む、物品を製造する方法であって、
 基材が、紙、板紙、プラスチックフィルム、金属箔、剥離紙、綿、または不織布であり、接着剤の粘度が、320 °Fで少なくとも72時間エージング後、30%未満の変化である方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 2015/048549
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09J 167/00 (2006.01)</i> <i>C09J 123/08 (2006.01)</i> <i>C08K 5/09 (2006.01)</i>		
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)		
C09J 167/00, 123/08, C08K 5/09		
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 practicable, search terms used)		
PatSearch (RUPTO internal), USPTO, PAJ, Esp@cenet, DWPI, EAPATIS, PATENTSCOPE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5252646 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION) 12.10.1993, col. 4, lines 9-14, 36-55, col. 5, lines 5-25, col. 7, lines 33-40, table II, claims	1-9, 12, 14, 16, 17, 20
Y		10, 11, 13
A		15, 18, 19
Y	WO 2009/100414 A1 (HENKEL CORPORATION et al.) 13.08.2009, p. 1, par. 6, p. 3, par. 3	10, 11
Y	US 2012/0328805 A1 (H.B. FULLER COMPANY) 27.12.2012, abstract, par. [0016]-[0032]	13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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	"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
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"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		Date of mailing of the international search report
10 December 2015 (10.12.2015)		14 January 2016 (14.01.2016)
Name and mailing address of the ISA/RU: Federal Institute of Industrial Property, Berezhkovskaya nab., 30-1, Moscow, G-59, GSP-3, Russia, 125993 Facsimile No: (8-495) 531-63-18, (8-499) 243-33-37		Authorized officer I. Eliseeva Telephone No. 499-240-25-91

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 エオディス、 アンドレア キーズ

アメリカ合衆国 08844 ニュー ジャージー州 ヒルズボロ バナー ドライブ 2

Fターム(参考) 4J040 BA171 BA181 BA201 DA001 ED011 ED081 GA05 GA07 GA11 GA14
 GA22 HB01 HB03 JB01 KA25 KA26 KA29 KA31 KA35 KA38
 KA42 MA02 MA09 MA10 MA13 NA06 NA10
 4J200 AA04 AA28 BA12 BA13 BA14 DA19 EA03 EA05 EA09 EA21