

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-86296

(P2015-86296A)

(43) 公開日 平成27年5月7日(2015.5.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00 C	4J002
CO8G 59/40 (2006.01)	CO8G 59/40	4J036

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2013-226181 (P2013-226181)	(71) 出願人	000000387 株式会社A D E K A 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(22) 出願日	平成25年10月31日 (2013.10.31)	(74) 代理人	100076532 弁理士 羽鳥 修
		(74) 代理人	100143856 弁理士 中野 廣己
		(72) 発明者	遠藤 剛 福岡県飯塚市柏の森11-6 近畿大学内
		(72) 発明者	松本 幸三 福岡県飯塚市柏の森11-6 近畿大学内
		(72) 発明者	玉祖 健一 埼玉県久喜市菖蒲町昭和沼20番地 株式会社A D E K A内

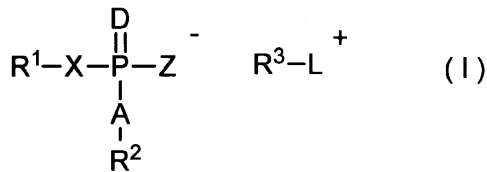
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】貯蔵安定性に優れ、かつ硬化性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】(A) エポキシ樹脂及び(B) 下記一般式(I) で表される化合物を含有してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。



(式中、R¹及びR²はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表し、R³はアルキル基を表し、Dは酸素原子又は硫黄原子を表し、X、A及びZはそれぞれ独立して酸素原子、硫黄原子又は=N-R⁴を表し、R⁴は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、Lはルイス塩基を表す。)

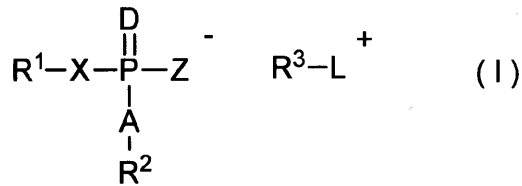
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) エポキシ樹脂及び (B) 下記一般式 (I) で表される化合物を含有してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【化 1】



10

(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表し、 R^3 はアルキル基を表し、Dは酸素原子又は硫黄原子を表し、X、A及びZはそれぞれ独立して酸素原子、硫黄原子又は $=N-R^4$ を表し、 R^4 は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、Lはルイス塩基を表す。)

【請求項 2】

前記一般式 (I) 中、D並びに、X、A及びZが酸素原子である化合物を含有してなることを特徴とする請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】

前記一般式 (I) 中、 R^1 及び R^2 の何れか一方又は両方がアリール基である化合物を含有してなることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のエポキシ樹脂組成物。

20

【請求項 4】

さらに (C) 前記一般式 (I) で表される化合物以外のエポキシ樹脂硬化剤を含有してなることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

前記 (C) 成分であるエポキシ樹脂硬化剤が、ポリカルボン酸無水物及び多価フェノールの中から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 4 記載のエポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明はエポキシ樹脂組成物に関し、詳しくは、リン酸塩を配合してなる、貯蔵安定性に優れ、且つ硬化性に優れたエポキシ樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂は、各種基材への接着性に優れており、また、エポキシ樹脂を硬化剤で硬化させた硬化物は、耐熱性、耐薬品性、電気特性、機械特性等が比較的優れているため、塗料、接着剤、各種成型材料等の幅広い用途において使用されている。

【0003】

従来、エポキシ樹脂組成物は、使用直前に硬化剤や硬化促進剤を添加する二液系が主流であった。二液系は、常温或いは低温において硬化させることができる特徴を有しているが、その反面、使用直前に計量、混合しなければならず、さらに可使時間が短く、自動機械への適用が困難である等その使用条件が制限されるという欠点を有している。このような問題点を解消するために一液硬化性エポキシ樹脂組成物が望まれている。

40

【0004】

このような一液硬化性樹脂組成物を得るためには、室温では反応しないが、加熱により反応を開始し硬化する性質を有する硬化剤、いわゆる潜在性硬化剤が必要である。潜在性硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミド、二塩基酸ジヒドラジド、三フッ化ホウ素アミン錯塩、グアナミン類、メラミン、イミダゾール類等が提案されている。しかし、例え

50

ば、ジシアンジアミド、メラミン、グアナミン類をエポキシ樹脂と混合したものは貯蔵安定性には優れているが、150以上の高温長時間の硬化条件を必要とする欠点を有している。また、これらと硬化促進剤を併用して硬化時間を短縮することも広く行われているが、貯蔵安定性が著しく損なわれるという欠点が生じてしまう。一方、二塩基酸ジヒドラジドやイミダゾール類は比較的低温で硬化はするが、貯蔵安定性に乏しい。三フッ化ホウ素アミン錯塩は貯蔵安定性に優れ硬化時間は短いという長所があるが、耐水性に劣り、そして金属に対する腐食性を持つ等それぞれに欠点を有している。

【0005】

また、例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4等にルイス塩基の塩をエポキシ樹脂の硬化剤或いは硬化触媒として使用することが提案されているが、硬化性、貯蔵安定性のバランスの優れたものは得られていない。

10

【0006】

【特許文献1】特開平7-304857号公報

【特許文献2】特開平9-202831号公報

【特許文献3】特開2008-19350号公報

【特許文献4】特開2012-12431号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明の目的は、貯蔵安定性に優れ、且つ硬化性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のリン酸塩がエポキシ樹脂硬化剤或いは硬化促進剤としての効果を発揮し、前記目的を達成しうることを見だし、本発明に到達した。

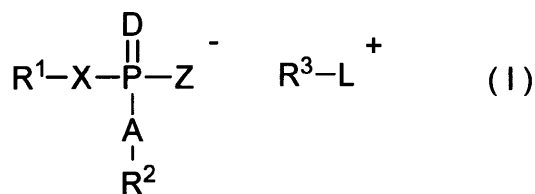
【0009】

すなわち、本発明は、(A)エポキシ樹脂及び(B)一般式(I)で表される化合物を含有してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物を提供するものである。

【0010】

30

【化1】



(式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表し、 R^3 はアルキル基を表し、Dは酸素原子又は硫黄原子を表し、X、A及びZはそれぞれ独立して酸素原子、硫黄原子又は $=\text{N}-\text{R}^4$ を表し、 R^4 は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、Lはルイス塩基を表す。)

40

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、入手容易な原料を構成要素とし、程よい硬化特性と保存安定性とのバランスを兼ね備えた実用的な樹脂組成物が得られるようになった。特に常温で固体の硬化性樹脂成分を含まない一液型樹脂組成物とすることで、作業性に優れると共に狭所接着や含浸接着にも適した一液型樹脂組成物を提供できるようになった。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明のエポキシ樹脂組成物について詳細に説明する。

50

先ず、(A)成分であるエポキシ樹脂について説明する。

【0013】

本発明に使用される(A)成分であるエポキシ樹脂としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ピロカテコール、フロログルクシノール等の単核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；ジヒドロキシナフタレン、ピフェノール、メチレンビスフェノール(ビスフェノールF)、メチレンビス(オルトクレゾール)、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール(ビスフェノールA)、イソプロピリデンビス(オルトクレゾール)、テトラプロモビスフェノールA、1,3-ビス(4-ヒドロキシクミルベンゼン)、1,4-ビス(4-ヒドロキシクミルベンゼン)、1,1,3-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1,2,2-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、チオビスフェノール、スルホニルビスフェノール、オキシビスフェノール、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック、エチルフェノールノボラック、ブチルフェノールノボラック、オクチルフェノールノボラック、レゾルシンノボラック、テルペンフェノール等の多核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ポリグリコール、チオジグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ビスフェノールA-エチレンオキシド付加物等の多価アルコール類のポリグリシジルエーテル；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレントetraヒドロフタル酸等の脂肪族、芳香族又は脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類及びグリシジルメタクリレートの単独重合体又は共重合体；N,N-ジグリシジルアニリン、ビス(4-(N-メチル-N-グリシジルアミノ)フェニル)メタン、ジグリシジルオルトトルイジン等のグリシジルアミノ基を有するエポキシ化合物；ビニルシクロヘキサジエポキシド、ジシクロペンタンジエンジエポキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート等の環状オレフィン化合物のエポキシ化合物；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン共重合体等のエポキシ化共役ジエン重合体、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環化合物があげられる。また、これらのエポキシ樹脂は末端イソシアネートのプレポリマーによって内部架橋されたもの或いは多価の活性水素化合物(多価フェノール、ポリアミン、カルボニル基含有化合物、ポリリン酸エステル等)で高分子量化したものでよい。

【0014】

また、(A)エポキシ樹脂は、エポキシ当量70~3000、更に90~2000であるものが好ましい。該エポキシ当量が70未満では、硬化物の物性が低下するおそれがあり、3000よりも大きい場合には、十分な硬化性が得られないおそれがあるため好ましくない。

次に、(B)成分である一般式(I)で表される化合物について説明する。

【0015】

前記一般式(I)中、 R^1 及び R^2 で表されるアルキル基としては、それぞれ独立して、メチル、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基、アミル基、イソアミル基、第三アミル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、第三オクチル基、ノニル基、デシル基等の炭素原子数1~10のアルキル基等が挙げられ、 R^1 及び R^2 で表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ノニルフェニル基、フラニル基(フラン環)等の炭素原子数4~15のアリール基等が挙げられ、 R^3 で表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基、アミル基、イソアミル基、第三アミル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、オクチル基、2-エチ

ルヘキシル基、第三オクチル基、ノニル基、デシル基等の炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基等が挙げられる。

X、A 又は Z が = N - R⁴ のとき、R⁴ で表されるアルキル基及びアリアル基としては、それぞれ R¹ 及び R² で表されるアルキル基及びアリアル基として例示したものと同様に基が挙げられる。

前記一般式 (I) 中、L で表されるルイス塩基としては、例えば、ピリジン及びその誘導体、イミダゾール及びその誘導体、ピラゾール及びその誘導体、トリアゾール及びその誘導体、トリエチルアミン等の 3 級アミン、DBU 等のアミジン類、トリフェニルホスフィン等の 3 価のホスフィン類が挙げられる。

【0016】

(B) 成分である一般式 (I) で表される化合物の中では、R¹ 及び R² の何れか一方又は両方がアリアル基である化合物は、エポキシ樹脂との反応性の観点から好ましく、D 並びに、X、A 及び Z が酸素原子である化合物は、原料の入手の容易さから好ましい。

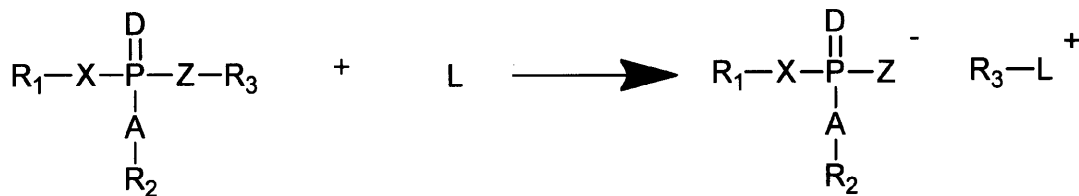
R³ が直鎖のアルキル基である化合物は、合成の観点から好ましい。

【0017】

本発明に使用される一般式 (I) で表される含リン化合物を製造する方法としては、例えば、下記の反応式により製造することができる。

【0018】

【化 2】



(式中、R¹、R²、R³、D、X、A、Z 及び L は前記一般式 (I) と同義である。)

【0019】

上記の反応では溶媒を使用することもできる。該溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸 n-ブチル等のエステル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；テレピン油、D-リモネン、ピネン等のテルペン系炭化水素油；ミネラルスピリット、スワゾール # 310 (コスモ松山石油 (株))、ソルベッソ # 100 (エクソン化学 (株)) 等のパラフィン系溶剤；四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、塩化メチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素；クロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素；ジオキサン、アセトニトリル、二硫化炭素、ジメチルスルホキシド、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン等が挙げられる。

【0020】

これらの反応は、0 ~ 250、好ましくは室温 ~ 200 で、0.5 時間 ~ 72 時間、好ましくは 1 時間 ~ 24 時間かけて実施することができる。

【0021】

本発明のエポキシ樹脂組成物においては、(A) エポキシ樹脂 100 質量部に対し、(B) 一般式 (I) で表される化合物は、0.001 ~ 50 質量部、好ましくは 0.01 ~ 20 質量部使用される。

【0022】

本発明のエポキシ樹脂組成物において、(B) 成分である前記一般式 (I) で表される化合物は、エポキシ樹脂硬化剤として作用するものであるが、(C) 前記一般式 (I) で表される化合物以外のエポキシ樹脂硬化剤を併用することもできる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

ここで、例えば、ポリカルボン酸無水物、多価フェノール等を硬化剤として併用した場合、(B)成分はこれら硬化剤に対する硬化触媒としても機能する。

【 0 0 2 4 】

前記多価フェノールとしては、例えば、ジヒドロキシフェノール、ピフェノール、ビスフェノール、ハロゲン化ピフェノール、ハロゲン化ビスフェノール、アルキル化ピフェノール、アルキル化ビスフェノール、トリスフェノール、フェノール-アルデヒドノボラック樹脂、置換フェノールアルデヒドノボラック樹脂、フェノール-炭化水素樹脂、置換フェノール-炭化水素樹脂及びそれらの任意の組み合わせのような分子当たり平均して1個より多い芳香族ヒドロキシル基を有する化合物があげられ、前記ポリカルボン酸無水物としては、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、水素化メチルナジック酸無水物、無水フタル酸、無水トリメット酸、無水ピロメット酸等が挙げられる。

10

【 0 0 2 5 】

また、汎用のエポキシ樹脂硬化剤を併用することができ、該エポキシ樹脂硬化剤としては、例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1-(2-メチルイミダゾール-1-イルメチル)ナフタレン-2-オール等のイミダゾール類；ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアルキルポリアミン類；1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノ-3,6-ジエチルシクロヘキサン、イソホロンジアミン等の脂環式ポリアミン類；m-キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン類等があげられる。また、これらのポリアミン類と、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル、ビスフェノールF-ジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類又はカルボン酸のグリシジルエステル類等の各種エポキシ樹脂とを常法によって反応させることによって製造されるポリエポキシ付加変性物；これらの有機ポリアミン類と、フタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸等のカルボン酸類とを常法によって反応させることによって製造されるアミド化変性物；これらのポリアミン類とホルムアルデヒド等のアルデヒド類及びフェノール、クレゾール、キシレノール、第三ブチルフェノール、レゾルシン等の核に少なくとも一個のアルデヒド化反応性場所を有するフェノール類とを常法によって反応させることによって製造されるマンニヒ化変性物等があげられる。さらに、ジシアンジアミド、イミダゾール類等の潜在性硬化剤も使用できる。

20

30

【 0 0 2 6 】

本発明のエポキシ樹脂組成物において、(C)成分である前記一般式(I)で表される化合物以外のエポキシ樹脂硬化剤を併用する場合、その使用量は、(B)成分の使用量に併せて適宜決められるものであるが、(A)エポキシ樹脂100質量部に対し、好ましくは、20~100質量部、より好ましくは50~80質量部である。

【 0 0 2 7 】

本発明のエポキシ樹脂組成物では、必要に応じて、硬化触媒；モノグリシジルエーテル類、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ベンジルアルコール、コールタール等の反応性又は非反応性の希釈剤(可塑剤)；ガラス繊維、炭素繊維、セルロース、ケイ砂、セメント、カオリン、クレー、水酸化アルミニウム、ベントナイト、タルク、シリカ、微粉末シリカ、二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化鉄、瀝青物質等の充填剤若しくは顔料；
 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N- (アミノエチル) -
 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N- (アミノエチル) - N' -
 - アミノプロピルトリエトキシシラン、
 - アニリノプロピルトリエトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N- (N-ビニルベンジルアミノエチル) -
 - アミノプロピルトリエトキシシラン、
 - メタク
 リロキシプロピルトリメトキシシラン、
 - クロロプロピルトリメトキシシラン、
 - メ

40

50

ルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；キャンデリラワックス、カルナウバワックス、木ろう、イボタロウ、みつろう、ラノリン、鯨ろう、モンタンワックス、石油ワックス、脂肪酸ワックス、脂肪酸エステル、脂肪酸エーテル、芳香族エステル、芳香族エーテル等の潤滑剤；増粘剤；チキソトロピック剤；酸化防止剤；光安定剤；紫外線吸収剤；難燃剤；消泡剤；防錆剤；コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ等の常用の添加物を含有してもよく、さらに、キシレン樹脂、石油樹脂等の粘着性の樹脂類を併用することもできる。

本発明のエポキシ樹脂組成物におけるこれらの任意の添加剤の使用量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜決められる。

【0028】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、例えば、コンクリート、セメントモルタル、各種金属、皮革、ガラス、ゴム、プラスチック、木、布、紙等に対する塗料或いは接着剤；包装用粘着テープ、粘着ラベル、冷凍食品ラベル、リムーバルラベル、POSラベル、粘着壁紙、粘着床材の粘着剤；アート紙、軽量コート紙、キャストコート紙、塗工板紙、カーボンレス複写機、含浸紙等の加工紙；天然繊維、合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維等の収束剤、ほつれ防止剤、加工剤等の繊維処理剤；シーリング材、セメント混和剤、防水材等の建築材料；電子・電気機器用封止剤等の広範な用途に使用することができる。

【実施例】

【0029】

次に、本発明を製造例及び実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明はこれら製造例及び実施例により何ら限定されるものではない。

【0030】

〔製造例1〕

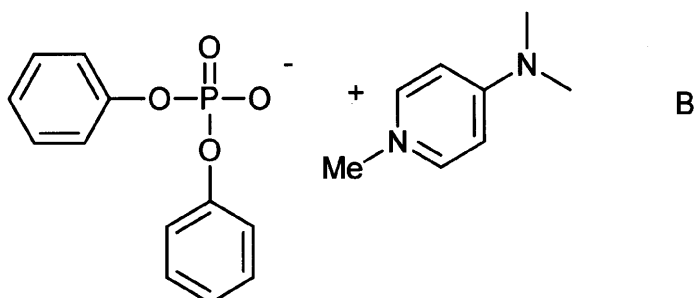
回転子、還流管及びセプタムを備えた100mL三口フラスコを十分に乾燥、窒素置換し、シリンジで、メタノール、トリエチルアミン及び脱水テトラヒドロフランを仕込み、溶液を攪拌しながら、クロロリン酸ジフェニルを反応温度が30を超えないようにゆっくり滴下した。滴下終了後、一晚攪拌した。反応溶液に飽和アンモニウムクロライド溶液(5mL)及び水(5mL)を加え良く攪拌した。溶液を分液漏斗に移し、酢酸エチル(10mL)で3回抽出し有機層を得た。有機層を水(10mL)で洗浄し、次いで無水硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を除去して無色液体を得た(粗収率：81.2%、GC純度：97.9%)。粗生成物をカラムクロマトグラフィで精製(固定相：シリカゲル、移動相：酢酸エチル/n-ヘキサン(1vol/2vol)、Rf=0.31)してジフェニルモノメチルリン酸(無色液体、総収率：70.5%、GC純度>99%、³¹P-NMR：10.97ppm)を得た。

【0031】

回転子及び還流管を備えた30mL丸底フラスコに上記で製造したジフェニルモノメチルリン酸及びDMAPを仕込み、窒素雰囲気下、100で2時間攪拌した。室温まで冷却し、下記試料Bを得た(白色固体、収率：98.9%、NMR純度>99%、³¹P-NMR：-9.96ppm)。

【0032】

【化3】



10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

〔 実施例 1 〕

上記得られた試料 B を用いて、以下の方法により、硬化性及び貯蔵安定性を調べた。

【 0 0 3 4 】

(硬化性)

アデカレジ EP - 4 1 0 0 E ((株) A D E K A 製ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エポキシ当量 9 0 0) に試料 B を 1 0 m o l % 混合し、 1 8 0 で 1 時間、続いて 2 3 0 で 3 時間加熱した結果、タックのない硬化物を得た。

【 0 0 3 5 】

(貯蔵安定性)

アデカレジ EP - 4 1 0 0 E、及びアデカグリシロール ED - 5 0 9 S ((株) A D E K A 製 p - 第三ブチルフェニルグリシジルエーテル、エポキシ当量 1 8 0) の質量比 9 / 1 の混合物に、試料 B を 1 0 m o l % 混合し、室温で 1 週間放置したが、無色透明で流動性のある液状であった。

フロントページの続き

(72)発明者 小川 亮

埼玉県久喜市菖蒲町昭和沼 2 0 番地 株式会社 A D E K A 内

Fターム(参考) 4J002 CD011 CD031 CD041 CD051 CD061 CD071 CD121 CD131 CD191 EF127
EJ037 EW046 FD010 FD020 FD146 FD147 FD310 GH01 GJ01 GJ02
GK02
4J036 AA01 AB01 AB02 AB03 AB10 AC01 AC03 AC05 AD04 AD08
AD20 AD21 AF06 AF08 AF16 AG04 AG05 AH05 AH07 AJ18
DA05 DB06 DB15 DD07 FB07 HA12 JA01 JA06 JA07 JA13
KA01