

(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2004-18582

(P2004-18582A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08F 218/08	C08F 218/08	4F074
C08F 2/22	C08F 2/22	4J002
C08F 4/40	C08F 4/40	4J011
C08J 9/10	C08J 9/10	4J015
C08J 9/32	C08J 9/32 CER	4J100
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2002-172616 (P2002-172616)

(22) 出願日 平成14年6月13日 (2002.6.13)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 山本 広記

千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学

工業株式会社千葉工場内

(72) 発明者 小手 和洋

千葉県市原市五井南海岸6番地 電気化学

工業株式会社千葉工場内

Fターム(参考) 4F074 AA17 AA41 AC00 AC17 AC20
 AE07 AG01 AG20 BA19 BA91
 CA29 CB62 CB78 CC04X CC04Y
 CC25X CC32X CC32Y CC42 DA02
 DA37 DA59

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡材料用エマルジョン、及び発泡材料用エマルジョン組成物

(57) 【要約】

【課題】ホルムアルデヒド含有量やエマルジョンの着色が極めて少ないエチレンと酢酸ビニルを必須成分とする発泡材料用エマルジョン、及び発泡材料用エマルジョン組成物を提供する。

【解決手段】エチレンと酢酸ビニルを必須成分とする単量体混合物の重合において、ホルムアミジンスルフィン酸、二酸化チオ尿素及びこれら誘導体から選ばれた少なくとも1種以上の化合物を還元剤として用いて重合することで、ホルムアルデヒド含有量やエマルジョンの着色が極めて少ない発泡材料用エマルジョン、発泡剤、及び無機充填材を含有してなる発泡材料用エマルジョン組成物、そして壁紙を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンと酢酸ビニルを必須成分とする単量体混合物の重合に於いて、ホルムアミジンスルフィン酸、二酸化チオ尿素及びこれら誘導体から選ばれた少なくとも 1 種以上の化合物を還元剤として用いて重合することを特徴とする発泡材料用エマルジョン。

【請求項 2】

エチレンと酢酸ビニルを必須成分とするポリマー中のエチレン含有率が 14 質量%を越えて 40 質量%以下である請求項 1 に記載された発泡材料用エマルジョン。

【請求項 3】

トルエン不溶分が 50 質量%以下である発泡性に優れた請求項 1 または請求項 2 に記載された発泡材料用エマルジョン。 10

【請求項 4】

請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 項に記載された発泡材料用エマルジョンに、発泡剤と無機充填剤を含有してなる発泡材料用エマルジョン組成物。

【請求項 5】

発泡剤が熱膨張性カプセル、または O B S H 系であることを特徴とする請求項 4 に記載した発泡材料用エマルジョン組成物。

【請求項 6】

請求項 4 または請求項 5 のいずれか 1 項に記載された発泡材料用エマルジョン組成物の発泡体。 20

【請求項 7】

請求項 7 に記載された発泡体からなる室内装飾材、または壁紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、発泡材料用エマルジョン、発泡材料用エマルジョン組成物、及びその発泡体に関し、更に詳しくは熱分解型や熱膨張型の発泡剤で発泡させる接着剤、塗料、バインダー、バックング材等の発泡材料に好適に使用出来るエマルジョン組成物等に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から合成樹脂エマルジョンを用いた発泡材料は、壁紙等に用いられている。例えば、特開昭 56-103230、特開昭 56-103229 にはエチレン／塩化ビニル／ビニルエステルの共重合体エマルジョンを用いた発泡体用エマルジョン組成物が記載されている。また、特開昭 58-4879 には表面層にエチレン－酢酸ビニル共重合体のエマルジョンと水酸化アルミニウムを用い、発泡した層を有する壁紙について記載されている。他にも合成樹脂エマルジョンを用いた発泡材料に関しては特開平 1-156378、特開平 4-126240、特開平 7-80979、特開平 7-188502、特開平 9-174788、特開平 10-157046、特開平 10-157044、特開平 12-44720 に記載されている。 40

【0003】

中でも、壁紙用途については従来塩化ビニルを主成分、或いは共重合した樹脂が使用されてきたが、焼却処分時に有害な塩素ガスやダイオキシン類が発生するため、地球環境及び作業環境の観点から問題視されており、非塩ビ化の要望が強い。この非塩ビ化について市場ではエチレン－酢酸ビニル系共重合体エマルジョンが好適に使用され始めているが、製造の際に一般的に用いられている還元剤であるソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート（以下 S F S と称す）からシックハウス症候群の主原因とされるホルムアルデヒドが発生し、衛生面で好ましくないという難点があった。また、S F S 代替物質として知られている L－アスコルビン酸やグリオキサール・亜硫酸塩では、エマルジョンが着色（変色）する問題があった。 30

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本願は前述の問題を解決するものであり、非塩ビ化とホルムアルデヒド含有量やエマルジョンの着色が極めて少ないことを特徴とする発泡性に優れる発泡材料用合成樹脂エマルジョン、発泡材料エマルジョン用組成物、及びその発泡体を提供するものである。

【0005】

【問題を解決するための手段】

すなわち、本発明はエチレンと酢酸ビニルを必須成分とする単量体混合物の重合に於いて、ホルムアミジンスルフィン酸、二酸化チオ尿素及びこれら誘導体から選ばれた少なくとも1種以上の化合物を還元剤として用いて重合することを特徴とする合成樹脂エマルジョンであり、ホルムアルデヒド含有量やエマルジョンの着色が極めて少なく製造できること見出したのである。

10

さらにトルエン不溶分が50質量%以下であることを特徴とする環境に優しい発泡材料用エマルジョンである。

また該発泡材料用エマルジョン、発泡剤、及び無機充填剤を含有してなる発泡材料用エマルジョン組成物であり、該発泡材料用エマルジョン組成物からなる発泡体、及び壁紙である。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の発泡材料用エマルジョンは重合触媒として使用される還元剤がホルムアミジンスルフィン酸、二酸化チオ尿素、及びこれら誘導体から選ばれた1種以上の化合物である。このエマルジョン組成物にさらに発泡剤、無機充填材を含有することにより発泡材料用エマルジョン組成物、その発泡体、及び壁紙が得られる。

20

【0007】

本発明の重合触媒用還元剤はホルムアミジンスルフィン酸、二酸化チオ尿素、及びこれら誘導体から選ばれた1種以上の化合物である。この使用量は特に制限されるものではないが、好ましくは反応させる全単量体100質量部に対して0.01~1.0質量部、さらに好ましくは0.08~0.5質量部である。これら還元剤の添加量がこの範囲より少ないと重合途中に還元剤が枯渇し残存単量体が増える傾向があり、この範囲より多いと重合性は良好であるが無駄に添加することになり経済性の点で好ましくない。また、使用方法も酸化剤を添加する前に重合系内に添加しても良いし、酸化剤と共に重合系内に添加しても良い。また酸化還元反応、通称レドックス重合を円滑に進めるため、鉄、銅、コバルト、ニッケル、クロム、亜鉛、マンガン、バナジウム、モリブデン、セリウム等の硫酸塩等の水溶性金属化合物やピロリン酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩等のキレート形成化合物を併用することが望ましい。

30

【0008】

本発明における還元剤であるホルムアミジンスルフィン酸と二酸化チオ尿素は水溶液中で互換異性体として存在することが公知であるが、これらの誘導体としては、N, N'-ジフェニルチオ尿酸、N, N'-ジベンジルチオ尿酸やN, N'-ジシクロヘキシルチオ尿素等のチオ尿素誘導体を過酸化水素で酸化させて得られたものや、特許2808489号公報のアミノ酸と二酸化チオ尿素とを反応させて得られる水溶性の二酸化チオ尿素誘導体などが挙げられる。勿論、これらの誘導体の1種以上を、ホルムアミジンスルフィン酸及び/又は二酸化チオ尿素と併用することができる。

40

【0009】

これら還元剤と併用する酸化剤、通称ラジカル開始剤としては、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、過硼酸カリウム等の無機ラジカル開始剤や、t-ブチルヒドロパーオキシド、キュメンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等のケトンパーオキシド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等のパーオキシケタール、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド、t

50

ーブチルパーオキシアセテート、ｔ-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル、ビス(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等の有機ラジカル開始剤を使用することができる。好ましくは、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、ｔ-ブチルヒドロパーオキシド、キュメンヒドロパーオキシド、ｔ-ブチルパーオキシアセテート、ｔ-ブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられる。

【0010】

重合方法は特に限定されず、重合温度は使用するラジカル開始剤の種類により異なるが一般的には40～80℃である。重合はエマルジョンに含有する未反応の単量体が1質量%以下となるまで行うことが望ましい。また、公知の乳化重合法が用いられ、例えば、モノマー逐次添加法、一括仕込法等が挙げられるが特に制限されるものではない。 10

【0011】

本発明の合成樹脂エマルジョンの組成はエチレンと酢酸ビニルを必須とし、エチレンと酢酸ビニルとその他共重合可能な単量体の割合は質量比で3～40：97～60：0～20、好ましくは14～40：86～60：0～20である。

エチレンの割合が40質量%を越えると樹脂が軟らかくなり過ぎて、発泡体として強度が低下するばかりでなく、塩ビ製品とブロッキングし易くなる。

また、エチレンの割合が3質量%未満になると、樹脂が硬くなり過ぎて、発泡体として割れ易くなり作業上好ましくない。

【0012】

その他共重合可能な単量体としては例えばプロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等の酢酸ビニル以外のビニルエステル類、アクリル酸、メタアクリル酸、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタアクリレート、プロピルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート等のモノカルボン酸やそのエステル類、マレイン酸、イタコン酸等のジカルボン酸、及びそのモノ、またはジエステル、または無水物等、スチレン等の芳香族系ビニル類、(メタ)アクリルアミド等のアミド類、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の多官能単量体類、その他2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル等が挙げられるが、これらの成分はエチレン-酢酸ビニル共重合体系エマルジョンの性能を阻害しない範囲で一種以上含有させることができる。 20 30

【0013】

また、本発明のエチレンと酢酸ビニルを必須とするエマルジョン組成物(以下「EVA」と称す)のトルエン不溶分は50質量%以下であると発泡倍率が高くなり、発泡体、とりわけ壁紙としては意匠性の点で好ましい。

このトルエン不溶分が多いと発泡性、特に発泡倍率が劣る結果になる。

【0014】

本発明のEVA系エマルジョンの乳化重合に使用される乳化分散剤はポリビニルアルコール(以下「PVA」と称す)を使用することが一般的であり、接着性や強度・強靱性の点で好ましい。PVAは重合度、鹼化度、使用量等によっては、その強靱性のために発泡性を低下させることがあり、好ましくは本発明によるトルエン不溶分がその範囲になるように調整する必要がある。 40

【0015】

PVAとしては、特に制限はなく通常のPVAを用いることができ、例えば脂肪酸ビニルエステルの1種または2種以上を重合して得られる単独重合体または共重合体、若しくは他の共重合可能な単量体の共重合体を鹼化して得られるPVA、或いはこれらのPVAを変性した変性PVAが挙げられる。上記PVAにおいて、共重合可能な他の単量体としては、例えばエチレン、プロピレン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の重合性モノカルボン酸類、マレイン酸、イタコン酸等の重合性ジカルボン酸類、無水マレイン酸等の重合性ジカルボン酸無水物、重合性モノカルボン酸類や重合性ジカル 50

ボン酸類のエステル類、及びその塩類、アクリルアミド、メタクリルアミド等の重合性酸アミド類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、グリシジル基を有する単量体、アルキルビニルエーテル類、スルホン基を有する単量体等が挙げられる。また、PVAの変性としては例えばアセトアセチル変性が挙げられる。

【0016】

PVAの鹸化度は65～100モル%が好ましい。65モル%未満では、PVAの親水性が低くなり水溶性が低下し液状組成物が得られ難くなる場合がある。また、PVAの重合度は100～4500が好ましい。100未満では得られる皮膜強度が小さく、且つ耐水性も劣る。一方、4500を越えると合成樹脂エマルジョンが高粘度液となるため、重合や各種の配合、調整に支障をきたす場合がある。

10

【0017】

PVA以外にメチルセルロースやヒドロキシエチルセルロース等の水溶性高分子、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤やそれらの塩、ラウリル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルエーテル硫酸塩エステル塩やメチルタウリン酸塩、スルホコハク酸塩、エーテルスルホン酸塩、リン酸エステル塩などのアニオン系界面活性剤、ポリアルキレングリコール類系、脂肪酸エステル系、高級アルコール系等のノニオン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩やアミン塩類等のカチオン系界面活性剤、その他の両性界面活性剤もPVAと同様に使用することができる。尚、界面活性剤はPVAに比べ凝集力が小さく、発泡性、特に発泡倍率は良好であるものの、熱によるへたりの問題が発生する可能性がある。従って界面活性剤はPVAと併用する方法が好ましいが、単独使用しても問題無い。

20

【0018】

発泡材料用エマルジョンに添加される発泡剤は熱により分解し、窒素ガスを発生するOB SH [p, p' -オキシピス (ベンゼンスルホヒドラジド)] やブタン等の炭化水素を包含し熱により炭化水素と外殻の樹脂が膨張する熱膨張性マイクロカプセルが使用できるが、熱膨張性マイクロカプセルが好適に使用される。本発明ではEVA系エマルジョンのトルエン不溶分を50%以下にすることにより発泡性に優れるため、従来の合成樹脂エマルジョンに比べ同量の添加量では高発泡体を得られ、また同じ発泡倍率の発泡体を得るためには発泡剤が少量ですむ利点がある。これら発泡剤は一般的に市販されているものを使用することができ、例えば、OB SHは永和化成工業株式会社製の商品名「ネオセルボン」、熱膨張性マイクロカプセルは松本油脂製薬株式会社製の商品名「マイクロスフェア」、日本フィライト株式会社製の商品名「エクспанセル」を挙げることができる。中でも、発泡倍率や発泡後の表面状態の点で熱膨張性マイクロカプセルが好ましい。

30

【0019】

発泡材料用エマルジョン組成物に使用される充填剤としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、塩基性炭酸亜鉛、水酸化第一鉄、タルク、シリカ類、クレー、二酸化チタン、ケイ酸マグネシウム等がある。中でも水酸化アルミニウムや炭酸カルシウムを好適に使用することができる。

40

【0020】

発泡材料用組成物には必要に応じて各種添加剤を添加することができる。例えば、酸化チタン等の隠蔽剤、着色を目的とする顔料、分散剤、増粘剤、消泡剤、浸透性調節剤（表面張力調節剤）、耐ブロッキング剤、難燃剤、有機系・無機系の発泡体、珪砂、珪石等の骨材、セメント等の水硬性無機材料等を適宜使用することができる。

【0021】

発泡材料用エマルジョン組成物はEVA系エマルジョンを主成分としてなる発泡材料用エマルジョン、発泡剤、及び無機充填剤を混合して製造される。発泡材料用組成物を乾燥後、加熱することにより発泡体を得ることができる。発泡体は基材の上に発泡材料用エマルジョン組成物を塗布し乾燥後、加熱発泡させることにより発泡体と基材と

50

の複合材を得ることもできる。基材としてはプラスチックシート或いはフィルム、金属、木材、紙、タイル、煉瓦、コンクリート等、発泡体が接着するものであれば特に限定はされない。この中で難燃紙や一般紙上に発泡材料用エマルジョン組成物を塗布し乾燥後、加熱発泡させた壁紙が特に好ましい。

【0022】

【実施例】

以下さらに詳細に実施例をもって説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。尚、本発明記載の部及び％は、特に記載が無ければ何れも質量基準で示したものである。

【0023】

10

<実施例1>

攪拌機付の高圧重合缶にPVA（電気化学工業株式会社製）B-05とB-17を各2部、酢酸ソーダ0.2部、ホルムアミジンスルフィン酸（和光純薬工業株式会社製）0.2部、硫酸第一鉄7水和物0.005部、エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム0.01部を90部の純水に溶解してから仕込み、さらに攪拌下酢酸ビニルモノマー100部を仕込み、窒素で重合缶内部を置換した後、エチレン25部を充填した。温度を55℃とした後、5％の過硫酸アンモニウム水溶液を連続添加し重合を行った。未反応の酢酸ビニルモノマー量が1％未満になるまで重合を継続し、残存するエチレンをパージしEVAエマルジョンを得た。生成したEVAエマルジョン中の未反応の酢酸ビニルモノマーを減圧除去し、未反応の酢酸ビニルモノマーが0.5質量％以下、エチレンと酢酸ビニルの組成は質量比で19：81（エチレン含有率19％）、トルエン不溶分45％、不揮発分55.0％の安定なEVAエマルジョンを得た。ホルムアルデヒドの含有量は定量限界未満であった。このEVAエマルジョンを不揮発分基準で100部、市販の熱膨張性マイクロカプセルを不揮発分基準で15部、水酸化アルミニウムを主体にした酸化チタンとの混合無機充填剤を135部、熱膨張性マイクロカプセル、無機充填剤の分散剤、及び消泡剤を3部混合して発泡材料用エマルジョン組成物を得た。次いで、難燃紙上に乾燥後の厚みが0.1mmになるようにこの発泡材料用エマルジョン組成物を塗布し、120℃で1分間乾燥し、さらに170℃で30秒間発泡させて発泡体を得た。

20

これらについて以下の試験を実施した。

試験結果を表1に示す。

30

【0024】

<試験条件>

1. 合成樹脂エマルジョンの物性

（1）不揮発分：JIS K 6828に準ずる。

（2）トルエン不溶分：合成樹脂エマルジョンの乾燥皮膜を細かく裁断し、この皮膜0.5g（a）を50mlのトルエンに浸漬し、50℃で5時間振とうした後、200メッシュ金網で濾過回収した不溶分の乾燥した重量（b）を測定し、 $100 \times (b) / (a)$ の式より算出した。

（3）エチレン含有率：プロトンNMRによるピーク強度の積分値より算出したEVAポリマー中の含有率。

40

（4）ホルムアルデヒド含有量：厚生労働省令34号に準じた水蒸気蒸留法。

（5）エマルジョンの着色度：エマルジョンをガラス板に厚さ1mm程度に引き伸ばし、着色の度合を目視で確認した。

2. 発泡体（壁紙）の物性

（1）発泡倍率：（170℃、30秒間発泡後の発泡体単独の厚み）／（120℃、1分間乾燥後（発泡前）の発泡材料用エマルジョン組成物単独の厚み）

【0025】

<実施例2>

実施例1において乳化分散剤組成、溶解に使用した純水の量、エチレンの仕込み量及び酢酸ビニルモノマーの添加方法を以下のように変更した以外は、実施例1と同様に重合を行

50

った。

乳化分散剤はB-05を2.8部、B-17を0.6部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを0.8部とし、溶解に使用した純水は62部とした。エチレンの仕込み量は19部とし、酢酸ビニルモノマーは全量100部のうち、重合初期には67部を仕込み、過硫酸アンモニウムの添加を開始してから約3時間後に残りの33部を2時間かけて重合缶に添加した。

得られたEVAエマルジョン及び発泡体の試験結果を、表1に示した。

【0026】

<比較例1～3>

実施例1において使用した還元剤を表1の通りに変更した以外は、実施例1と同様に重合 10
を行った。

得られたEVAエマルジョン、及び発泡体の試験結果を、表1に示した。

【0027】

<比較例4>

実施例1

において5%過硫酸アンモニウム水溶液を5%のt-ブチルヒドロパーオキサイドに変更した以外は、実施例1と同様に重合を行った。

得られたEVAエマルジョン、及び発泡体の試験結果を表1に示した。

【0028】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
	FAS	FAS	SFS	L-A	GSB	FAS
還元剤種類						
【合成樹脂エマルジョンの物性】						
不揮発物(%)	55.0	65.0	55.1	54.8	55.4	55.3
トルエン不溶分(%)	45	28	48	42	46	60
エチレン含有率(%)	19	16	19	19	19	19
ホルムアルデヒド含有量(mg/kg)	5>	5>	100	15	9	5>
エマルジョンの着色度	白色	白色	白色	薄黄色	薄黄色	白色
【壁紙の物性】						
発泡倍率(倍)	5.5	6.0	5.4	5.5	5.4	4.5

注)FAS:ホルムアミジンスルフィン酸、SFS:ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート(住友精化株式会社製)
 L-A:L(+)-アスコルビン酸(和光純薬工業株式会社製)
 GSB:グリオキサール・亜硫酸水素ナトリウム1水和物(和光純薬工業株式会社製)

10

20

30

【0029】

実施例1～2を比較例1～3と比較すると、ホルムアルデヒドの含有量が極めて低い。また比較例2、3は、エマルジョンが薄黄色に着色しており、その着色も放置時間の経過と共に激しくなっていく傾向が認められた。

40

【0030】

実施例1～2と比較例4を比較して、トルエン不溶分が低いと、発泡倍率が高くなる傾向が認められた。

【0031】

【発明の効果】

エチレンと酢酸ビニルを必須成分とする単量体混合物の重合において、ホルムアミジンスルフィン酸、二酸化チオ尿素及びこれら誘導体から選ばれた少なくとも1種以上の化合物を還元剤として用いて重合することの特徴とするエマルジョンよりなる発泡材料用エマル

50

ジョン、発泡剤、及び無機充填材を含有してなる発泡材料用組成物または壁紙は、シックハウス症候群の主原因とされるホルムアルデヒド含有量やエマルジョンの着色が極めて少なく、環境に優しい。

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 O 8 K 3/00	C O 8 K 3/00	
C O 8 L 31/04	C O 8 L 31/04	S
E O 4 F 13/00	E O 4 F 13/00	B
/(C O 8 F 218/08	C O 8 F 218/08	
C O 8 F 210:02)	C O 8 F 210:02	

Fターム(参考) 4J002 BF031 DE077 DE097 DE117 DE137 DE147 DE237 DE277 DG047 DG057
DJ007 DJ017 DJ037 DJ047 EQ026 FA106 FD017 FD326 GT00 HA07
4J011 AA09 AA10 DA01 KA10 KA16 KB22 KB29
4J015 CA02 CA04
4J100 AA02Q AG04P CA04 DA39 FA20 JA13