

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09B 67/46 (2006.01)

D06P 1/613 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03822710. X

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 100345914C

[22] 申请日 2003.9.12 [21] 申请号 03822710. X

[30] 优先权

[32] 2002. 9. 24 [33] DE [31] 10244683.0

[86] 国际申请 PCT/EP2003/010151 2003. 9. 12

[87] 国际公布 WO2004/029159 德 2004. 4. 8

[85] 进入国家阶段日期 2005. 3. 24

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 H·赖萨施尔 M·克卢格

[56] 参考文献

EP0013576A1 1980. 7. 23

EP1103173A1 2001. 5. 30

WO02068504A1 2002. 9. 6

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

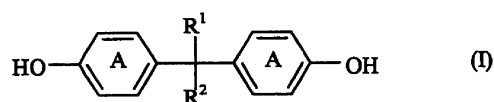
权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

包含基于烷氧基化双酚的表面活性添加剂的  
固体颜料制剂

[57] 摘要

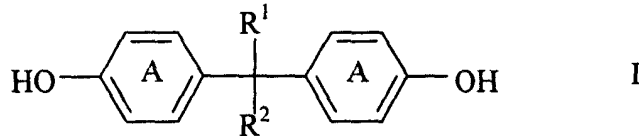
本发明涉及基本包含如下成分的固体颜料制剂：(A)60-90 重量%的至少一种颜料，和(B)10-40 重量%的至少一种选自氧化烯与通式(I)的双酚的反应产物的表面活性添加剂，其中环 A 各自可以被 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基、苯基或苯基-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基单取代或双取代，且 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独立地为氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基，还涉及它们的生产方法以及着色高分子量有机和无机材料的方法。



1. 包含如下基本成分的固体颜料制剂:

(A) 60-90 重量%的至少一种颜料, 和

(B) 10-40 重量%的至少一种表面活性添加剂, 其选自氧化烯与通式 I 的双酚的反应产物:



其中环 A 各自可以被一个或两个选自 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基、苯基和苯基-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基的取代基取代且 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 各自为甲基,

该氧化烯反应产物的酸式硫酸酯或磺酸酯以及这些酯的水溶性盐。

2. 如权利要求 1 所要求的颜料制剂, 其中组分(B)为至少一种选自氧化乙烯和/或氧化丙烯与双酚 A 和苯基乙基取代双酚 A 的反应产物、这些氧化烯化合物的酸性硫酸酯和磺酸酯及这些酯的盐的添加剂。

3. 如权利要求 1 或 2 所要求的颜料制剂, 其中组分(B)为至少一种基于双酚 A 与 4-150mol 氧化乙烯/mol 的反应产物的非离子表面活性添加剂。

4. 如权利要求 1 或 2 所要求的颜料制剂, 呈平均粒度为 50-5000 $\mu$ m 且 BET 表面积  $\leq 15\text{m}^2/\text{g}$  的颗粒形式。

5. 一种生产如权利要求 1-4 中任一项所要求的颜料制剂的方法, 包括在一些或所有添加剂(B)存在下以含水悬浮液湿磨颜料(A), 然后将该悬浮液干燥, 所述干燥必要的话在加入其余添加剂(B)之后进行。

6. 一种对大分子有机和无机材料进行着色的方法, 包括通过搅拌或振荡将如权利要求 1-4 任一项所要求的颜料制剂引入这些材料中。

7. 如权利要求 6 所要求的方法, 用于对其中液相包含水、有机溶剂或水和有机溶剂的混合物的涂料、油漆、包括印刷油墨在内的油墨和涂饰体系进行着色。

8. 一种使用调色体系对大分子有机和无机材料进行着色的方法, 包括使用如权利要求 1-4 中任一项所要求的颜料制剂作为混合组分。

9. 一种对塑料进行着色的方法，包括通过挤出、辊压、捏合或研磨将如权利要求 1-4 中任一项所要求的颜料制剂掺入塑料中。

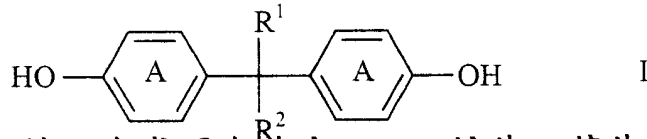
10. 一种对粉末涂料进行着色的方法，包括通过挤出、辊压、捏合或研磨将如权利要求 1-4 中任一项所要求的颜料制剂掺入粉末涂料中。

## 包含基于烷氧基化双酚的表面活性添加剂的固体颜料制剂

本发明涉及包含如下基本成分的固体颜料制剂：

(A) 60-90 重量%的至少一种颜料，和

(B) 10-40 重量%的至少一种表面活性添加剂，其选自氧化烯与通式 I 的双酚的反应产物：



其中环 A 各自可以被一个或两个选自 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基、苯基和苯基-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基的取代基取代且 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独立地为氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基。

本发明进一步涉及这些颜料制剂的生产以及它们在对大分子有机和无机材料进行着色中的用途。

液体体系如涂料、清漆、乳胶漆和印刷油墨通常使用颜料配制剂着色，所述颜料配制剂包含水、有机溶剂或其混合物。除了阴离子、阳离子、非离子或两性分散剂外，这些颜料配制剂通常必须添加用于稳定化的其他助剂，如干壳抑制剂、防冻性增强剂、增稠剂和防结皮剂。

需要在色彩性能和分散性上与液体配制剂相类似，但不要求所述添加并更易于处理的新型颜料制剂。然而，简单干燥液体配制剂不能提供具有类似应用性能的固体颜料制剂。

DE-A-199 05 269 描述了包括分散剂以及额外总是包括增稠剂并且用于对水性应用介质进行着色的固体颜料配制剂，所述分散剂基于非离子或离子改性苯酚-苯乙烯聚乙二醇醚或乙氧基化蓖麻油与少量这些醚或磷酸酯的混合物，而所述增稠剂基于任选部分氢化的聚乙烯醇或阴离子多羟基化合物。

EP-A-84 645 和 403 917 公开了用于着色水性、醇性和水性-醇性涂料和印刷油墨的高度浓缩的固体颜料配制剂，包括至多 30 重量%的基于至少双官能胺与氧化丙烯和氧化乙烯的反应产物的添加剂。

US-A-4 056 402 和 4 127 422 描述了用于水性涂饰体系的干燥无尘颜料组合物。然而，这些颜料组合物除了非离子分散剂外还包括作为必要组分的至少 10 重量%水溶性纤维素醚或水分散性聚乙烯基化合物并因此不同于本发明的颜料制剂。

EP-A-1 081 195 公开了用于对塑料进行着色的粒状颜料制剂。这些颜料制剂包括非离子聚乙烯蜡添加剂并通过使颜料与蜡在溶剂涂饰过程中接触和喷雾干燥而生产。然而，该生产方法仅可用于在有机溶剂中涂饰的有机颜料。

最后，在本发明的优先权日均未公开的文献 DE-A-102 04 304 以及 102 04 583、102 27 657 和 102 28 199 描述了包括基于聚醚的非离子表面活性添加剂或这些添加剂与基于适当改性聚醚的阴离子表面活性添加剂的混合物的固体颜料制剂的使用。

本发明的目的是提供同时具有有利的应用性能，尤其是高颜色强度和宽范围的应用介质中特别良好的调入分散性以及高储存稳定性的固体颜料制剂。

我们发现该目的由开头所定义的颜料制剂实现。

本发明进一步提供了一种生产颜料制剂的方法，包括在一些或所有添加剂(B)存在下以含水悬浮液湿磨颜料(A)，然后干燥该悬浮液，所述干燥必要的话在已经加入其余的添加剂(B)之后。

本发明还提供了一种对大分子有机或无机材料进行着色的方法，包括通过搅拌或振摇将颜料制剂引入这些材料中。

本发明的颜料制剂包括作为必要成分的颜料(A)和表面活性添加剂(B)。

本发明颜料制剂中的组分(A)可以是有机颜料或无机颜料。应理解的是颜料制剂还可以包括各种有机颜料或各种无机颜料的混合物或有机颜料和无机颜料的混合物。

颜料以细碎形式存在。因此，颜料通常具有的平均粒度为 0.1-5 $\mu\text{m}$ ，尤其是 0.1-3 $\mu\text{m}$ ，特别是 0.1-1 $\mu\text{m}$ 。

有机颜料通常为有机彩色和黑色颜料。无机颜料同样可以是有色颜料

(彩色、黑色和白色颜料)且还有光泽颜料和通常用作填料的无机颜料。

下面给出合适有机有色颜料的实例:

- 单偶氮颜料: C. I. 颜料棕 25;  
C. I. 颜料橙 5, 13, 36, 38, 64 和 67;  
C. I. 颜料红 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31,  
48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 51:1, 52:1, 52:2, 53,  
53:1, 53:3, 57:1, 58:2, 58:4, 63, 112, 146, 148, 170,  
175, 184, 185, 187, 191:1, 208, 210, 245, 247 和 251;  
C. I. 颜料黄 1, 3, 62, 65, 73, 74, 97, 120, 151, 154,  
168, 181, 183 和 191;  
C. I. 颜料紫 32;
- 双偶氮颜料: C. I. 颜料橙 16, 34, 44 和 72;  
C. I. 颜料红 144, 166, 214, 220, 221 和 242;  
C. I. 颜料黄 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126,  
127, 155, 174, 176, 180 和 188;
- 偶氮缩合颜料: C. I. 颜料黄 93, 95 和 128;  
C. I. 颜料红 144, 166, 214, 220, 242 和 262;  
C. I. 颜料棕 23 和 41;
- 三苯并[cd,jk]芘-5,10-二酮颜料: C. I. 颜料红 168;
- 蒽醌颜料: C. I. 颜料黄 147, 177 和 199;  
C. I. 颜料紫 31;
- 蒽素嘧啶颜料: C. I. 颜料黄 108;
- 喹吡啶酮颜料: C. I. 颜料橙 48 和 49;  
C. I. 颜料红 122, 202, 206 和 209;  
C. I. 颜料紫 19;
- 喹啉酮颜料: C. I. 颜料黄 138;
- 二酮吡咯并吡咯颜料: C. I. 颜料橙 71, 73 和 81;  
C. I. 颜料红 254, 255, 264, 270 和 272;
- 二噁嗪颜料: C. I. 颜料紫 23 和 37;

- C. I. 颜料蓝 80;
- 黄烷士酮颜料: C. I. 颜料黄 24;
- 阴丹酮颜料: C. I. 颜料蓝 60 和 64;
- 二氢异吲哚颜料: C. I. 颜料橙 61 和 69;
  - C. I. 颜料红 260;
  - C. I. 颜料黄 139 和 185;
- 异吲哚啉酮颜料: C. I. 颜料黄 109, 110 和 173;
- 异宜和蓝酮颜料: C. I. 颜料紫 31;
- 金属配合物颜料: C. I. 颜料红 257;
  - C. I. 颜料黄 117, 129, 150, 153 和 177;
  - C. I. 颜料绿 8;
- 紫环酮颜料(Perinonpigmente): C. I. 颜料橙 43;
  - C. I. 颜料红 194;
- 茈系颜料: C. I. 颜料黑 31 和 32;
  - C. I. 颜料红 123, 149, 178, 179, 190 和 224;
  - C. I. 颜料紫 29;
- 酞菁颜料: C. I. 颜料蓝 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 和 16;
  - C. I. 颜料绿 7 和 36;
- 皮蒽酮颜料: C. I. 颜料橙 51;
  - C. I. 颜料红 216;
- 吡唑嗪啉酮颜料: C. I. 颜料橙 67;
  - C. I. 颜料红 251;
- 硫靛颜料: C. I. 颜料红 88 和 181;
  - C. I. 颜料紫 38;
- 三芳基碳铀颜料: C. I. 颜料蓝 1, 61 和 62;
  - C. I. 颜料绿 1;
  - C. I. 颜料红 81, 81:1 和 169;
  - C. I. 颜料紫 1, 2, 3 和 27;
- C. I. 颜料黑 1(苯胺黑);

- C. I. 颜料黄 101(醛连氮黄);

- C. I. 颜料棕 22。

合适无机有色颜料的实例是:

- 白色颜料: 二氧化钛(C. I. 颜料白 6), 锌白, 颜料级氧化锌; 硫化锌, 锌钡白;

- 黑色颜料: 氧化铁黑(C. I. 颜料黑 11), 铁锰黑, 尖晶石黑(C. I. 颜料黑 27); 碳黑(C. I. 颜料黑 7);

- 彩色颜料: 氧化铬, 水合氧化铬绿; 铬绿(C. I. 颜料绿 48); 钴绿(C. I. 颜料绿 50); 群青绿;

钴蓝(C. I. 颜料蓝 28 和 36; C. I. 颜料蓝 72); 群青蓝; 锰蓝; 群青紫; 钴紫和锰紫;

氧化铁红(C. I. 颜料红 101); 硫硒化镉(C. I. 颜料红 108); 硫化铈(C. I. 颜料红 265); 钼铬红(C. I. 颜料红 104); 群青红;

氧化铁棕(C. I. 颜料棕 6 和 7), 混合棕, 尖晶石相和刚玉相(C. I. 颜料棕 29, 31, 33, 34, 35, 37, 39 和 40), 铬钛黄(C. I. 颜料棕 24), 铬橙;

硫化铈(C. I. 颜料橙 75); 氧化铁黄(C. I. 颜料黄 42); 镍钛黄(C. I. 颜料黄 53; C. I. 颜料黄 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164 和 189); 铬钛黄; 尖晶石相(C. I. 颜料黄 119); 硫化镉和硫化镉锌(C. I. 颜料黄 37 和 35); 铬黄(C. I. 颜料黄 34), 钒酸铋(C. I. 颜料黄 184)。

常用作填料的无机颜料的实例是透明二氧化硅、研磨石英、氧化铝、氢氧化铝、天然云母、天然和沉淀白垩以及硫酸钡。

光泽颜料是具有单相或多相结构的片状颜料, 其颜色变换因干涉、反射和吸收现象的相互作用而显著。实例是铝片和铝、氧化铁以及带有一种或多种涂层, 尤其是金属氧化物涂层的云母片。

本发明的颜料制剂中的组分(B)为至少一种选自氧化烯与式 I 的双酚的反应产物的表面活性添加剂。

合适的双酚 I 优选为未取代的双酚 A ( $R^1=R^2=-CH_3$ )。取代的双酚 A 也

特别合适，尤其是已经与苯乙烯反应且总共被 4 个与两个 OH 基团相邻的苯基-1-乙基取代的双酚 A。

氧化烯优选为 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 氧化烯，更优选为氧化乙烯和氧化丙烯。

所述双酚 I 可能已经仅与一种氧化烯反应或与多种氧化烯反应。当反应产物是聚合物时，使用多种氧化烯可能形成无规聚合物或优选嵌段共聚物。优选使双酚 I 首先与氧化丙烯反应，然后与氧化乙烯反应，但反应也可以另一顺序进行。

添加剂(B)通常含有 4-150mol 氧化烯/mol 双酚 I。

有用的表面活性添加剂(B)不仅是非离子氧化烯加合物本身而且它们是它们的酸式硫酸酯或磺酸酯(通过与硫酸或磺酸反应而得到)以及尤其是它们的水溶性盐，尤其是碱金属盐，特别是钠盐，以及铵盐。这类阴离子添加剂(B)尤其基于上述苯基乙基取代的双酚 A 衍生物。

本发明的颜料制剂优选包含非离子形式的添加剂(B)。

特别优选的添加剂(B)是双酚 A 与氧化丙烯的反应产物，优选与氧化乙烯的反应产物，所述反应产物含有 4-150mol，优选 4-100mol，尤其是 4-50mol 氧化烯/mol 双酚 A。

此类表面活性添加剂是已知的且例如以名称 Pluriol<sup>®</sup>(BASF)和 Atlas<sup>®</sup>(Uniqema)市购。

本发明的颜料制剂包含 60-90 重量%，优选 70-85 重量%的组分(A)和 10-40 重量%，优选 15-30 重量%的组分(B)。

本发明的颜料制剂可有利地通过本发明生产方法在一些或所有添加剂(B)存在下以含水悬浮液湿磨颜料(A)，然后干燥该悬浮液而得到，所述干燥必要的话在已经加入其余的添加剂(B)之后进行。

颜料(A)可以干粉或滤饼形式用于本发明方法中。

所用颜料(A)优选是涂饰产品，即该颜料的初级粒度已经被调整到所需的应用值。尤其在有机颜料情况下，该涂饰是有利的，因为合成出的粗材料通常不适合直接使用。在无机颜料情况下，例如在氧化物和钽酸铋颜料情况下，初级粒度也可以在颜料合成过程中调节，从而可以将合成出的颜料悬浮液直接用于本发明方法中。

因为涂饰颜料(A)通常在干燥过程中或在过滤组件上再附聚,所以将其湿磨,例如在搅拌介质磨中以含水悬浮液研磨。

湿磨应在至少一部分用于易于生产的颜料制剂的添加剂(B)存在下进行,并且优选在湿磨之前加入全部量的添加剂(B)。

可以将本发明颜料制剂的粒度控制到特定值,这取决于所选择的干燥方法—喷雾造粒和流化床干燥、喷雾干燥、在桨叶干燥器中干燥、蒸发和随后的研磨。

喷雾和流化床造粒可以生产出平均粒度为 50-5000 $\mu\text{m}$ ,尤其是 100-1000 $\mu\text{m}$  的粗碎颗粒。喷雾干燥通常生产出平均粒度 $<20\mu\text{m}$  的颗粒。细碎的制剂可以通过在桨叶干燥器中干燥和通过蒸发并随后研磨而得到。然而,本发明的颜料制剂优选呈颗粒形式。

喷雾造粒优选使用同一材料喷嘴(Einstoffdüse)在喷雾塔中进行。此时将悬浮液以较大的液滴喷雾,并蒸发水。添加剂(B)在干燥温度下熔融并因此导致形成具有特别光滑的表面的基本球形颗粒(BET 值通常 $\leq 15\text{m}^2/\text{g}$ ,尤其 $\leq 10\text{m}^2/\text{g}$ )。

在喷雾塔中的气体入口温度通常为 180-300 $^{\circ}\text{C}$ ,优选 150-300 $^{\circ}\text{C}$ 。气体出口温度通常为 70-150 $^{\circ}\text{C}$ ,优选 70-130 $^{\circ}\text{C}$ 。

得到的粒状颜料的残留水分含量优选 $<2$ 重量%。

本发明的颜料制剂尤其因其优异的颜色性能以及尤其是其调入特性而具有显著的用途,这些颜色性能与液体颜料配制剂相当,尤其是颜色强度、亮度、色调和遮盖力,调入特性是指它们可以简单地通过搅拌或振摇而以最小的能量输入分散在应用介质中。这尤其应用于粗碎颜料颗粒,所述颗粒构成本发明颜料制剂的优选实施方案。

与液体颜料配制剂相比,本发明的颜料制剂额外具有下列优点:它们具有更高的颜料含量。液体配制剂倾向于在储存过程中发生粘度变化且必须与防腐剂和用于提高防冻性和/或防干性(防结壳性)的试剂混合,但本发明的颜料制剂呈现非常良好的储存稳定性。它们就包装、储存和运输而言在经济上和生态上均是有利的。因为它们不含溶剂,因此在使用上更灵活。

本发明呈颗粒形式的颜料制剂具有显著优异的抗磨耗性、最小的压缩

或团聚倾向、均匀的粒度分布、良好的倾倒性、流动性和计量加入性以及处理和应用时的无尘性。

本发明的颜料制剂对任何类型的大分子有机和无机材料的着色都非常有用。此时的液体应用介质可以是纯水性的；包含水和有机溶剂如醇的混合物；或仅基于有机溶剂如醇，二醇醚，酮如甲基乙基酮，酰胺如 N-甲基吡咯烷酮和二甲基甲酰胺，酯如乙酸乙酯、乙酸丁酯和乙酸甲氧基丙基酯，或芳族或脂族烃，如二甲苯、矿物油和溶剂油。

如果需要的话，可以首先将制剂调入与特殊应用介质相容的溶剂中，再次使用最小的能量输入，然后引入该应用介质中。例如，可以使用颜料制剂在二醇或其他常用于油漆和涂料工业的溶剂如乙酸甲氧基丙基酯中的淤浆来使用于水性体系的颜料制剂与烃类体系或基于硝基纤维素的体系相容。

可以用本发明的颜料制剂着色的材料的实例包括涂料，例如建筑涂料、工业涂料、汽车涂料、可辐射固化涂料；油漆，包括建筑外墙和建筑内墙用油漆，例如木漆、白漆、刷墙粉、乳胶漆；溶剂性印刷油墨，例如胶印油墨，苯胺印刷油墨，甲苯轮转凹印油墨，织物印刷油墨，可辐射固化油墨；水性油墨，包括喷墨油墨；滤色器；建筑材料(通常仅在建筑材料和粒状颜料制剂干混后加入水)，例如硅酸盐打底体系、水泥、混凝土、灰泥、石膏；沥青、堵缝材料；纤维素材料，例如纸张、纸板、硬纸板、木材和木质基材，它们各自可以被涂敷或涂饰；粘合剂；例如用于药物工业中的成膜聚合物保护性胶体；化妆品制品；洗涤剂。

本发明的颜料制剂特别可用作调色或配色体系中的混合组分。由于其调入特性，它们可以以固体直接用于该目的。然而，如果需要的话也可以首先将它们转化成基色、清漆料和调色剂(尤其是具有高固含量的色浆，“HS 色浆”)，或甚至更高度着色的调色浆，然后形成混合体系的组分。所需色调的配合以及因此有色组分的混合可以经由色卡系统在非常多的色调梯度内肉眼进行，所述色调梯度基于颜色标准如 RAL、BS 和 NCS，或优选在计算机控制下进行，从而可以得到数目不受限制的色调(“计算机配色”)。

本发明的颜料制剂对着色塑料和粉末涂料也非常有用。它们可以通过

挤出、辊压、捏合或研磨掺入塑料和粉末涂料中。

### 实施例

#### 本发明粒状颜料制剂的制造和测试

颜料粒通过将  $x$  kg 涂饰颜料(A)和  $y$  kg 添加剂(B)在 150kg 水中的悬浮液球磨至  $d_{50}$  值为  $<1\mu\text{m}$ ，然后使用单一材料喷嘴在喷雾塔中于  $165^\circ\text{C}$  的气体入口温度和  $70^\circ\text{C}$  的气体出口温度下喷雾造粒而生产。

所用添加剂如下：

B1: 乙氧基化双酚 A(15mol EO/mol 双酚 A)。

B2: 单硫酸化的乙氧基化四苯基乙基取代双酚 A(100mol EO/mol 双酚 A; US-A-4 218 218: 表面活性剂 13)。

颜料颗粒的颜色强度在水性乳胶漆中以白色还原体系(报道为 DIN 55986 着色当量(CE))比色测定。为此，在每种情况下将 1.25g 粒状颜料和 50g 具有 16.4 重量%的白色颜料含量( $\text{TiO}_2$ , Kronos 2043)的水性苯乙烯-丙烯酸酯基测试粘合剂(BASF 测试粘合剂 00-1067)的混合物在 150ml 塑料烧杯中通过以 1500rpm 运行高速搅拌机 3 分钟而均化。然后使用  $100\mu\text{m}$  绕线膜施涂器将所得色浆施涂于黑色和白色试验卡上并干燥 30 分钟。

使用市售含水颜料配制剂制造的各对应乳胶漆各自被设定 CE 值为 100 (标准)。CE 值  $<100$  是指颜色强度高于标准值，而 CE  $>100$  因此指颜色强度更低。

此外，颜色强度在  $40^\circ\text{C}$  下储存 5 天后评价。

下表列出了所生产的颜料颗粒的组成和在每种情况下得到的 CE 值。

表

实施例	颜料		添加剂		CE	
	(A)	x kg	(B)	y kg	即时	5 天/ $40^\circ\text{C}$
1	P.V. 23	78	B1	22	100	100
2	P.V. 23	78	B2	22	100	100
3	P.R. 122	75	B1	25	98	99
4	P.R. 122	75	B2	25	100	100
5	P.Y. 74	77	B1	23	100	100
6	P.Y. 74	77	B2	23	105	105