

(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2005-113103

(P2005-113103A)

(43) 公開日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int. Cl.⁷

C09D 163/00

C09D 5/08

C09D 157/02

F I

C09D 163/00

C09D 5/08

C09D 157/02

テーマコード (参考)

4J038

審査請求 未請求 請求項の数 3 書面 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2003-381790 (P2003-381790)
(22) 出願日 平成15年10月6日 (2003.10.6)(71) 出願人 000221797
東邦化学工業株式会社
東京都中央区明石町6番4号
(72) 発明者 千葉 正喜
三重県四日市市小浜町300-1 東邦化学工業株式会社内
(72) 発明者 阪 和也
三重県四日市市小浜町300-1 東邦化学工業株式会社内
(72) 発明者 田方 範雄
東京都中央区明石町6-4 東邦化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ塗料組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 環境安全性、エポキシ樹脂等との相溶性に優れ、また顔料との濡れ性、防食性、重ね塗り性等に優れたエポキシ塗料組成物を提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂(A)と硬化剤(B)および、分子中に水酸基とカルボキシル基を有する変性炭化水素樹脂(C)を含有するエポキシ塗料組成物。変性炭化水素樹脂(C)が、第一段階反応で、石油の熱分解で得られる芳香族を含むモノオレフィン留分(C9留分)と脂肪族系共役二重結合を含む留分(C5留分)の混合物とフェノール類を重合する事により、分子内に不飽和基と水酸基を含有する樹脂を得、第二段階で有機不飽和酸を付加することにより製造される、酸価が2~50、軟化点が40~150であることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エポキシ樹脂 (A) と、硬化剤 (B) および、分子中に水酸基とカルボキシル基を有する変性炭化水素樹脂 (C) を含有するエポキシ塗料組成物であって、該変性炭化水素樹脂 (C) の配合量が、エポキシ樹脂 (A) 固形分 100 重量部に対し、10 ~ 500 重量部であるエポキシ塗料組成物。

【請求項 2】

変性炭化水素樹脂 (C) が、

(1) 第一段反応で、石油の熱分解で得られる沸点が 140 ~ 200 の芳香族を含む、モノオレフィン留分 (C9 留分) に、沸点 20 ~ 80 の脂肪族系共役二重結合を含む留分 (C5 留分) を重量比で 1 ~ 50 % 混合し、さらにフェノール類を加え、フリーデルクラフト型触媒の存在下で重合することにより、分子内に不飽和基と水酸基 (0.1 ~ 2.0 個) を含有する不飽和炭化水素樹脂を得る。

(2) 第二段反応で、第一段反応で得られた不飽和炭化水素樹脂の不飽和基に、有機不飽和酸を加熱反応で付加することにより製造できるものであって、酸価が 2 ~ 50 で、軟化点が 40 ~ 150 であることを特徴する、請求項 1 に記載のエポキシ塗料組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のエポキシ塗料組成物を含有する船舶用塗料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ノントール型エポキシ塗料組成物に関するものであり、さらに詳しくは顔料との濡れ性を改善し、耐水性、重ね塗り性、及び密着性に優れ、特に船舶の塗装に適したエポキシ塗料組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来 of タール系エポキシ塗料は、防食性、耐水性、耐薬品性に優れていることから、船舶用、一般構造物用など広い範囲で使用されている。

しかしながら、タールを含有することから、環境安全面での問題が懸念されるのみならず、黒色であるため、カラー化の選択がむずかしく、使用範囲も限定されるなどの不具合がある。

【0003】

そこで、石油系炭化水素樹脂を用いたノントール型エポキシ塗料が開発されたが、石油系炭化水素樹脂は極性基を含まないので、エポキシ樹脂及び硬化剤との相溶性に劣り、硬化物が白濁するなど、塗料としては不適である。

近年、相溶性を改善するため、石油の分解で得られる不飽和留分をフェノール類共存下で重合した水酸基含有の炭化水素樹脂について、特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3、特許文献 4、特許文献 5 などに開示されている。又、特許文献 6 によると石油分解で得られる 140 ~ 220 の芳香族留分を蒸留して得た、高純度のインデン留分 60 ~ 90 % をフェノール類共存下で重合して製造された、水酸基含有炭化水素樹脂を使用した例なども挙げられている。

しかし、昨今の塗料の高機能化に伴い、顔料との濡れ、防食性、耐水性のほか、接着性、重ね塗り性など、高度の性能が要求されるに至り、上記の開示資料の範囲では、これらの性能要求を満足するまでには至っていない。

【特許文献 1】 特開昭 53 - 141361

【特許文献 2】 特開昭 54 - 43259

【特許文献 3】 特開昭 54 - 46258

【特許文献 4】 特開昭 61 - 203111

【特許文献 5】 特開平 9 - 263713

10

20

30

40

50

【特許文献6】 特開平11-323247

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明が解決しようとする課題は、前述の通り、環境安全性、エポキシ樹脂等との相溶性に優れ、また顔料との濡れ性、防食性、重ね塗り性等に優れたエポキシ塗料組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、分子内に水酸基およびカルボキシル基を含んだ変性炭化水素樹脂が、エポキシ樹脂、および硬化剤との相溶性に優れていることを見出した。

その結果、環境安全上の問題もなく、色調が淡色で、顔料との濡れ性、防食性、耐水性および、塗膜の重ね塗り、密着性において、優れたエポキシ塗料組成物の発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明はエポキシ樹脂(A)と硬化剤(B)及び分子中に水酸基およびカルボキシル基を有する変性炭化水素樹脂(C)を含有するエポキシ塗料組成物であって、該変性炭化水素樹脂(C)の配合量が、エポキシ樹脂(A)固形分100重量部に対して10~500重量部であるエポキシ塗料組成物を提供するものである。

また、本発明の好ましい態様として、変性炭化水素樹脂(C)は、(1)第一段反応で、石油の熱分解で得られる沸点が140~200の芳香族を含む、モノオレフィン留分(C9留分)に、沸点20~80の脂肪族系共役二重結合を含む留分(C5留分)を重量比で1~50%混合し、さらにフェノール類を加え、フリーデルクラフト型触媒の存在下で重合し、分子内に不飽和基と水酸基(0.1~2.0個)を含有する不飽和炭化水素樹脂を得る。(2)第二段反応で、第一段反応で得られた不飽和炭化水素樹脂の不飽和基に、有機不飽和酸を加熱反応で付加することにより製造でき、酸価が2~50で、軟化点が40~150である。

【0007】

また、本発明のエポキシ塗料組成物は、防食性、耐水性等に優れるため、船舶用、一般構造物用の塗料として使用することができる。

【発明の効果】

【0008】

分子中に水酸基とカルボキシル基を有する変性炭化水素樹脂(C)は、エポキシ樹脂や硬化剤との相溶性に優れ、該変性炭化水素樹脂を配合したエポキシ塗料組成物は塗布時の作業性、耐水性、防食性、付着性にも優れた効果が見られる。また、タールを一切含有しないため、環境上の問題もなく、しかも淡色の塗膜を形成できることから、主に船舶や一般構造物の防食塗料としても有用である。

【0009】

本発明に係るエポキシ塗料組成物の諸性能は、分子中に水酸基とカルボキシル基の双方を有する変性炭化水素樹脂(C)を使用することにより得られるが、これは主に、水酸基とカルボキシル基が適度な割合で存在することによりエポキシ樹脂および硬化剤との相溶性を改善するためであると考えられる。特に水酸基が多いと、親水性が増し、塗料の耐水性、防食性に悪い影響をおよぼし、さらには密着性の低下につながる。そこで、適量のカルボキシル基を導入することで親水性と疎水性のバランスをとることができ、その結果耐水性、防食性、密着性、および、顔料の濡れ性を改善するものと思われる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下本発明について詳細に説明する。

本発明で説明するエポキシ樹脂(A)は、1分子に少なくとも2個以上のエポキシ基を

10

20

30

40

50

有するものであり、エポキシ当量150～600のものが適当であり、さらに好ましくは180～500である。この様な樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂肪族型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール型エポキシ樹脂、ダイマー酸変性エポキシ樹脂など、従来公知のものが挙げられ、これは1種のみ又は2種以上混合して使用することができる。

【0011】

本発明の重合用原料として使用される、フェノール類としてはフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、プチルフェノール、キシレノールなどの一価フェノール、ニルフェノール、ジニルフェノール等のアルキル置換フェノールを例示することができる。またこれらを混合して使用することも出来る。

10

【0012】

本発明で使用される硬化剤(B)は、エポキシ樹脂の硬化剤として公知のものを用いることができる。例えば各種脂肪族、又は芳香族アミン類、ポリアミド樹脂、酸無水物類、フェノール樹脂、ポリイソシアネート等が例示される。これらは1種又は2種以上混合して使用する事ができる。

特に好ましくは、アミン系硬化剤であり、例えばメタキシレンジアミン、イソホロンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、ジアミノジフェニルメタンなどの脂肪族ポリアミン類、芳香族ポリアミン類、これらポリアミン類のエポキシ樹脂アダクト物、ポリアミドアミン類、ポリアミド樹脂などが挙げられる。これら1種のみ又は2種以上混合して使用することができる。

20

【0013】

上記エポキシ樹脂(A)及び硬化剤(B)の割合は、両成分の種類により適宜選択できる。一般には、エポキシ樹脂100重量部当り硬化剤10～500重量部の範囲から選択することが出来る。硬化剤(B)として好ましいアミン系硬化剤を用いる場合は、通常((B)の活性水素当量)/(A)中のエポキシ当量)で示される当量比が0.5～1.0の範囲になるように選択することが適当である。

【0014】

本発明における変性炭化水素樹脂(C)は、まず第一段反応で、予めフェノール類を、石油分解で得られるC9留分に混合し、更に、共役二重結合を含むC5留分を重量比で1～50%範囲で混ぜたものを、フリーデルクラフト型触媒下で重合することにより得ることができる、分子中に不飽和基を持った水酸基含有不飽和炭化水素樹脂である。

30

次に第二段反応で、第一段反応で得られた水酸基含有不飽和炭化水素樹脂の不飽和基に、有機不飽和酸を常法で加熱反応させて、酸価が2～50の範囲となるようにカルボキシル基を導入し、軟化点40～150を有する水酸基とカルボキシル基含有の変性炭化水素樹脂(C)を得る。

【0015】

ここで、例えばC9留分のみで重合した重合物は、第二段反応を進めるに足りる不飽和結合を分子内に有していないため、有機不飽和酸の付加によるカルボキシル基の導入は難しいとすることができる。

40

【0016】

有機不飽和酸の付加は、無水マレイン酸、フマル酸などの不飽和酸の他、有機不飽和酸を加熱し、常法で付加する方法が挙げられる。

【0017】

変性炭化水素樹脂(C)の原料となる反応成分を更に詳しく説明すると、石油の熱分解で、エチレン、プロピレンを製造する際、副生物として得られるC9留分には、反応成分として、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、インデン、メチルインデンなどのモノオレフィンが含まれている。また、C5留分の反応成分には、イソプレン、ピペリレン、シクロペンタジエンなどの共役二重結合のモノマーが含まれている。

【0018】

50

本発明のエポキシ塗料組成物に用いられる変性炭化水素樹脂(C)は、1分子中にフェノール性水酸基を0.1~2.0個、好ましくは0.2~1.0個含有する。これは重合に際して各原料の仕込み量、重合条件等により適宜調整することができる。フェノール性水酸基が2.0個を超えて存在すると親水性が増し、防食塗料としての耐水性、防食性が劣り、好ましくない。また、0.1個未満では、エポキシ樹脂、およびアミン類等の硬化剤との相溶性が低下し、同様に好ましくない。また、変性炭化水素樹脂(C)の酸価は2~50である。酸価が2未満の場合は塗料の顔料の濡れ性、密着性において好ましくなく、酸価が50を超えれば耐水性、防食性において好ましくない。変性炭化水素樹脂(C)が最も塗料の特徴を引き出すためには、分子中に水酸基を0.1~2.0個有し、かつ酸価が2~50範囲であることが好ましい。

10

【0019】

また、変性炭化水素樹脂(C)の軟化点が40未満の場合は塗膜の表面に樹脂がブリードして粘着性が残存する場合がある。一方、150を超える場合は塗料の粘度が高く、塗膜の物性が低下するので好ましくない。なお、本発明による変性炭化水素樹脂(C)の好ましい数平均分子量の範囲は400~2500である。

【0020】

本発明のエポキシ塗料組成物を得るため、エポキシ樹脂(A)100重量部に対して、変性炭化水素樹脂(C)を10~500重量部配合する。配合量が10重量部未満では、得られた塗膜の硬度が硬く、耐衝撃性が劣る。一方500重量部を越えると、塗膜の柔らかさは増すが、耐水性が劣るなど、何れも好ましくない。

20

【0021】

本発明のエポキシ塗料組成物には、可撓性を付与するため等の目的で、液状の改質剤、例えばキシレン樹脂、トルエン樹脂、ブチルグリシジルエーテルなどの反応性樹脂を、エポキシ樹脂100重量部に対して、50重量部以下の範囲で添加してもよい、これらの添加物は、耐水性維持の面から芳香族系のものが好適に使用される。

【0022】

本発明のエポキシ塗料組成物には、更に必要に応じて、体質顔料、着色顔料等の顔料類、反応性希釈剤、有機溶剤、沈降防止剤、タレ止め剤、湿潤剤、反応促進剤、付着性付与剤、脱水剤等、通常の塗料用添加剤などを、適宜配合してもよい。

【0023】

また、本発明の組成物は、エポキシ樹脂を含む主剤と硬化剤、好ましくはアミン系硬化剤からなる、二液型塗料であり、通常、ジンクプライマーなどの防錆塗膜に塗装される。すなわち、まず鋼板にショットブラストをかけてミルスケールを除き、エチルシリケート系などの無機ジンクショッププライマーを塗布し、その後本発明の塗料組成物の塗布を行う。プライマーはジンクシリケート等に限らず、各種のプライマーを使用することができる。

30

また、プライマーなしの鋼板等であっても、塗装が可能であり、十分な防食効果が得られる。塗装方法としては、エアースプレー、エアレスプレー、刷毛塗り、ローラーなど従来公知の方法を採用することができ、上記塗料組成物を乾燥膜厚で、150~500 μ mになるように塗布することができる。

40

【0024】

以下、実施例と比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

なお、部および%は、それぞれ重量部および重量%を示す

【0025】

実施例1

1) 変性炭化水素樹脂(C)の製造

まず第一段反応で、石油の熱分解により得られた沸点140~200の芳香族C9留分(モノオレフィン55%含有)100部に、沸点20~80の脂肪族系C5留分(共役二重結合30%含有)5部を加え、更に、フェノール8部を添加して反応温度20に

50

保ちながら、触媒の三フッ化ホウ素フェノール錯体 1.0 部を 1 時間で滴下した。その後同じ温度で、4 時間熟成し反応を終了した。その後、苛性ソーダ溶液で触媒を分解し、水洗した後に、減圧蒸留により未反応油および低重合物を除去し、分子中に水酸基 0.6 個含有した水酸基含有不飽和炭化水素樹脂 60 部を得た。

次に第二段反応として、第一段反応で得られた樹脂 40 部に、無水マレイン酸 0.4 部を添加し、200 で 3 時間反応させた後、減圧処理を行い、未反応の無水マレイン酸を除去した。この樹脂の酸価は 6 であり、分子中に水酸基およびカルボキシル基を含有する変性炭化水素樹脂 (C) が得られた。また、得られた変性炭化水素樹脂 (C) の軟化点は 98 であった。

得られた樹脂の性状については表 1 に示す。

10

2) 塗料化

容器にエポキシ樹脂 100 部、チタン白 50 部、タルク 100 部、変性炭化水素樹脂 (C) 120 部、タレ止め 5 部ならびに可塑剤 15 部、混合溶剤 (MIBK / キシレン; 25 / 25) 50 部を添加し、攪拌機で均一に混合して、主剤とした。これに硬化剤として、ポリアミド樹脂 80 部 (固形換算) を添加して、混合攪拌してエポキシ塗料組成物を得た。組成および塗料評価結果については表 2、表 3 に示す。

【0026】

実施例 2、3

表 1 に示した処方により、実施例 1 と同じ条件で変性炭化水素樹脂 (C) を製造した。その性状は表 1 に示す。

20

塗料化については、実施例 1 において示したものと同一方法で塗料化した。組成、および塗料評価結果については表 2、表 3 に示す。

【0027】

比較製造例 1

1) 樹脂の製造

第一段反応を C9 留分 100 部を (C5 留分は処方せずに)、フェノール 8 部の共存下で重合した以外は、実施例 1 と同じ条件で行い、水酸基含有炭化水素樹脂を得た。次の第二段反応による無水マレイン酸の付加反応は行わなかった。得られた樹脂の性状については表 1 に示す。

2) 塗料化

塗料化については、実施例 1 において示したものと同一方法で塗料化した。組成、および塗料評価結果については表 2、表 3 に示す。

30

【0028】

比較製造例 2

1) 樹脂の製造

第一段反応を C9 留分 100 部のみ (C5 留分、フェノールの非共存下) で重合した以外は、実施例 1 と同じ条件で行い、水酸基を含有していない炭化水素樹脂を得た。

次の第二段反応で、この樹脂 40 部に、無水マレイン酸 0.4 部を添加し、実施例 1 と同様に無水マレイン酸の付加反応を試みた。しかしながら、実施例 1 とは異なり、得られた樹脂の酸価は 1.6 と低い値であった。これは、第一段反応で得られた樹脂が、付加反応を進めるに足りる不飽和結合を有していないため、反応性が劣ったものと推察される。

40

得られた樹脂の性状については表 1 に示す。

2) 塗料化

塗料化については、実施例 1 において示したものと同一方法で塗料化した。組成、および塗料評価結果については表 2、表 3 に示す。

【0029】

比較製造例 3

1) 樹脂の製造

比較例 1 で得られた水酸基含有炭化水素樹脂 40 部に無水マレイン酸 0.4 部を添加し、第二段反応を試みたが、比較例 2 と同様に反応性が劣り、得られた樹脂の酸価は 1.7

50

と低い値であった。

得られた樹脂の性状については表 1 に示す。

2) 塗料化

塗料化については、実施例 1 において示したものと同一方法で塗料化した。組成、および、塗料評価結果については、表 2、表 3 に示す。

【0030】

【表 1】

項目		実施例			比較例			
		1	2	3	1	2	3	
炭化水素樹脂	組成 (部)	C9 留分	100	100	100	100	100	100
		C5 留分	5	20	40	0	0	0
		フェノール	8	5	5	8	0	8
		無水マレイン酸※1	1.0	3.0	4.0	0	1.0	1.0
	性状	軟化点℃	98	96	93	99	147	102
		水酸基値 KOHmg/g	55	40	45	50	0	50
		水酸基 個/分子	0.6	0.5	0.5	0.5	0	0.5
		酸価(KOHmg/g)	6	17	22	0	1.6	1.7

※1) 無水マレイン酸の数字は水酸基含有不飽和炭化水素樹脂に対する重量%

【0031】

【表 2】

項目		実施例			比較例			
		1	2	3	1	2	3	4
塗料の組成 (重量部)	エポキシ樹脂 ※2	100	100	100	100	100	100	タールエポキシ塗料 (市販品)
	チタン白	50	50	50	50	50	50	
	タルク	100	100	100	100	100	100	
	変性炭化水素樹脂 (c) 実施例 1	120						
	変性炭化水素樹脂 (c) 実施例 2		120					
	変性炭化水素樹脂 (c) 実施例 3			60				
	炭化水素樹脂 ※3 比較製造例 1				120			
	炭化水素樹脂 ※4 比較製造例 2					120		
	炭化水素樹脂 ※5 比較製造例 3						120	
	可塑剤 ※6	15	15	15	15	15	15	
	タレ止め剤 ※7	5	5	5	5	5	5	
	混合溶剤 ※8	50	50	50	50	50	50	
	硬化剤 ※9	80	80	80	80	80	80	

※2) エピコート#1001 (ジャパン エポキシレジン社製)

※3) 比較製造例1で得られたカルボキシル基を含有していない水酸基含有炭化水素樹脂

※4) 比較製造例2で得られた水酸基を含有していない炭化水素樹脂

※5) 比較製造例3で得られた水酸基含有炭化水素樹脂

※6) ニカノールL キシレン樹脂 (三菱ガス化学社製)

※7) ディスパロンA-630 (楠本化成社製)

※8) 混合溶剤 (キシレン/MIBKの等量混合品)

※9) ポリアミド樹脂; バーサミド115 (ヘンケル白水社製)

10

20

30

【0032】

【表 3】

項目	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
耐衝撃性 (500 g x 30 c m) ※10	合格	合格	合格	合格	割れ	合格	合格
耐冷熱繰返(-20°C x 1 60°C x 1h)3 回 ※11	合格	合格	合格	合格	割れ	合格	合格
耐海水性 ※12	○	○	○	△	△	△	○
塗膜の色	白	白	白	白	白	白	黒
屈曲性 ※13	○	○	○	△	△	△	○
塗布時のハケ塗り作業性 ※14	○	○	○	△	△	△	○
剥離性 (1回塗り後7日目に2回塗り)※15	○	○	○	△	△	△	○

10

20

30

40

※10) J I S K-5 4 0 0-1 9 9 0に規定するデュボン衝撃試験

テストピースは脱脂磨き軟鋼板 (200 x 100 x 0.6mm) に約 250 μ m膜厚になるようにアプリケーションで塗布し、20°C x 65%RH 雰囲気中で7日乾燥し、これを試験片として使用した。

※11) J I S K-5400-1990 に従い耐冷熱繰返し試験

テストピースは脱脂磨き軟鋼板にシリケート系プライマー約 20 μ mの膜厚に塗布し1日乾燥後、アプリケーションで約 250 μ mの塗膜になるよう塗布 (20°C x 65%RH で7日間乾燥した試験片を使用した)。

※12) ※10の試験片と同じものを、50°Cの海水中に6ヶ月、浸漬しその後塗膜面を目視で評価。

○：異常なし △：フクレがわずかに発生 ×：フクレが著しく発生

※13) ※10の試験片を使用 20°C 雰囲気中で塗面を外側に90度に折り曲げ、折り曲げ部分の塗膜の亀裂を目視で評価した。

○：亀裂なし △：わずかある ×：かなりある

※14) テストピースは脱脂磨き軟鋼板の、ノンプライマー試験片を使用して、塗布時のハケ塗り作業性を評価した。

○：均一塗膜で伸展、作業性良 △：均一塗膜の伸展、作業性やや劣る

※15) 脱脂磨き軟鋼板に約 200 μ mになるようにアプリケーションで塗布し 20°C x 65%RH 雰囲気中で7日間乾燥後更に1回塗りの上面に2回目を塗布 (200 μ m) して3日間乾燥した。これを試験片とした。

試験片を海水に30日間浸漬し、ナイフによるピーリング付着試験 (5mm巾) で層間剥離を評価。

○：良好 △：層間剥離が見られる

【 0 0 3 3 】

表3の実施例1~3に示したように、本発明のエポキシ塗料組成物は、耐久性、防食性、塗布時の作業性等に優れていることがわかる。また、タールを一切含有しないため環境上の問題もなく、しかも淡色の塗膜を形成できることから、船舶や一般構造物の防食塗料としても有用である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J038 CB141 CB142 DA032 DB001 DB002 DB061 DB062 DB081 DB082 DB091
DB092 DB121 DB122 DB351 DB352 DG262 DH002 GA03 GA06 JA35
JB04 KA03 LA02 NA03 NA24 NA27 PB07 PC02