

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C07C 2/66		C07C 2/66	4G069
B01J 29/70		B01J 29/70	Z 4H006
C07C 15/14		C07C 15/14	4H039
// C07B 61/00	300	C07B 61/00	300

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2002 - 114847(P 2002 - 114847)

(22)出願日 平成14年 4 月17日(2002.4.17)

特許法第30条第 1 項適用申請有り 平成13年11月 1 日 ~
2 日 社団法人石油学会主催の「函館大会(特別講演
招待講演 第31回石油・石油化学討論会)」において文
書をもって発表

(71)出願人 391012257

岐阜大学長
岐阜県岐阜市柳戸 1 番 1

(72)発明者 杉 義弘

岐阜県岐阜市柳戸 1 番 1 岐阜大学工学部
内

(72)発明者 窪田 好浩

岐阜県岐阜市柳戸 1 番 1 岐阜大学工学部
内

(74)代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣 (外 1 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 4 , 4 ' - ジイソプロピルピフェニルの合成方法及び触媒

(57)【要約】

【課題】 ピフェニルのイソプロピル化反応において
4 , 4 ' - ジイソプロピルピフェニルの選択性を向上さ
せることができる 4 , 4 ' - ジイソプロピルピフェニル
の合成方法及び触媒を提供する。

【解決手段】 4 , 4 ' - ジイソプロピルピフェニルの
合成方法は、ピフェニルとプロピレンとを触媒の存在下
に反応させ、ピフェニルのイソプロピル化反応を行い、
4 , 4 ' - ジイソプロピルピフェニルを合成する 4 ,
4 ' - ジイソプロピルピフェニルの合成方法であって、
前記触媒は S S Z - 2 4 ゼオライトである。骨格にホウ
素 (B) を含む S S Z - 2 4 ゼオライトは、ピフェニル
のイソプロピル化反応に対する S S Z - 2 4 ゼオライト
の活性を高めるために、その骨格内にアルミニウム (A
l) が導入されるのが好ましい。このとき、 S i O₂ /
A l₂ O₃ は、モル比で好ましくは 1 7 2 ~ 7 6 8 であ
る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ビフェニルとプロピレンとを触媒の存在下に反応させ、ビフェニルのイソプロピル化反応を行い、4,4'-ジイソプロピルビフェニルを合成する4,4'-ジイソプロピルビフェニルの合成方法であって、

前記触媒はSSZ-24ゼオライトであることを特徴とする4,4'-ジイソプロピルビフェニルの合成方法。

【請求項 2】 SSZ-24ゼオライトより構成され、請求項 1 に記載の4,4'-ジイソプロピルビフェニルの合成方法に用いられることを特徴とする触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ビフェニルとプロピレンとを触媒の存在下に反応させ、ビフェニルのイソプロピル化反応を行い、4,4'-ジイソプロピルビフェニルを合成する4,4'-ジイソプロピルビフェニルの合成方法及び触媒に関するものである。より詳しくは、ビフェニルのイソプロピル化反応において4,4'-ジイソプロピルビフェニルの選択性を向上させることができる4,4'-ジイソプロピルビフェニルの合成方法及び触媒に関するものである。

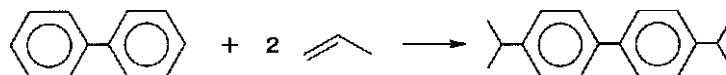
【0002】

【従来の技術】従来、工業的に需要が多い4,4'-ジイソプロピルビフェニルは、触媒としてY型ゼオライトを用い、ビフェニルとプロピレンとを反応させ、ビフェニルのイソプロピル化反応を行うことにより合成されている。

【0003】Y型ゼオライトは、その細孔構造に内径が大きいとともに多次元方向に延びる空孔を有し、表面に固体酸触媒として作用する酸点を備えている。そして、4,4'-ジイソプロピルビフェニルを合成するときには、Y型ゼオライトの表面の酸点を利用してビフェニルのイソプロピル化反応が進行する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、この従来の4,4'-ジイソプロピルビフェニルの合成方法においては、ビフェニルのイソプロピル化反応によって合成される生成物の分布に占める4,4'-ジイソプロピルビフェニルの割合は熱力学的平衡組成に近く、その選択性



このとき、ビフェニルのイソプロピル化反応を促進するために、プロピレンはビフェニルに対して当量よりも過剰に加えられる。また、目的物である4,4'-ジイソプロピルビフェニル以外にも、イソプロピルビフェニル、3,4'-ジイソプロピルビフェニル等のジイソプロピルビフェニル又はトリイソプロピルビフェニルが副生成物として合成される。

はほとんど向上されていないという問題があった。

【0005】本発明は、上記のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、ビフェニルのイソプロピル化反応において4,4'-ジイソプロピルビフェニルの選択性を向上させることができる4,4'-ジイソプロピルビフェニルの合成方法及び触媒を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項 1 に記載の発明の4,4'-ジイソプロピルビフェニルの合成方法は、ビフェニルとプロピレンとを触媒の存在下に反応させ、ビフェニルのイソプロピル化反応を行い、4,4'-ジイソプロピルビフェニルを合成する4,4'-ジイソプロピルビフェニルの合成方法であって、前記触媒はSSZ-24ゼオライトである。

【0007】請求項 2 に記載の発明の触媒は、SSZ-24ゼオライトより構成され、請求項 1 に記載の4,4'-ジイソプロピルビフェニルの合成方法に用いられるものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体化した一実施形態について詳細に説明する。4,4'-ジイソプロピルビフェニルの合成方法は、ビフェニルとプロピレンとを触媒の存在下に反応させ、ビフェニルのイソプロピル化反応を行い、4,4'-ジイソプロピルビフェニルを合成する4,4'-ジイソプロピルビフェニルの合成方法である。そして、触媒はSSZ-24ゼオライト（以下、単にSSZ-24ともいう）である。

【0009】まずビフェニルのイソプロピル化反応について説明する。ビフェニルのイソプロピル化反応はビフェニルのアルキル化反応の一つであり、液相のビフェニルと気相のプロピレンとが反応する多相（不均一）反応、又は気相のビフェニルと気相のプロピレンとが反応する気相反応である。このビフェニルのイソプロピル化反応を行い、4,4'-ジイソプロピルビフェニルを合成するときには、下記反応式に示すように、1molのビフェニルに2molのプロピレンを反応させる。

【0010】

【化 1】

【0011】ビフェニルのイソプロピル化反応での反応温度は、4,4'-ジイソプロピルビフェニルの選択性を示す選択率と、ビフェニルのイソプロピル化反応の転化率とを向上させるために、好ましくは150~300である。150未満では、ビフェニルのイソプロピル化反応の転化率が低下しやすい。一方、300を超えると、4,4'-ジイソプロピルビフェニルの異性化

反応が起きるために、4, 4'-ジイソプロピルピフェニルの選択率が低下しやすい。

【0012】また、ピフェニルのイソプロピル化反応での反応圧力は、ピフェニルのイソプロピル化反応が多相反応として進行するときには、ピフェニルとプロピレンとを十分に反応させるために、好ましくは0.2~2MPaである。0.2MPa未満では、ピフェニルとプロピレンとを十分に反応させることができない。さらに、4, 4'-ジイソプロピルピフェニルの異性化反応が起きるために、4, 4'-ジイソプロピルピフェニルの選択率が低下しやすい。一方、2MPaを超えても、ピフェニルとプロピレンとの反応をそれ以上促進しにくい。

【0013】さらに、ピフェニルのイソプロピル化反応での反応時間は、例えばSSZ-24の成分であるSiO₂とAl₂O₃との比を表すSiO₂/Al₂O₃が172のSSZ-24を触媒として用い、250の反応温度でピフェニルのイソプロピル化反応を行うときには、好ましくは0.1~4時間である。

【0014】0.1時間未満では、ピフェニルとプロピレンとを十分に反応させることができない。一方、4時間を超えると、4, 4'-ジイソプロピルピフェニルの異性化反応が起きるために、4, 4'-ジイソプロピルピフェニルの選択率が低下しやすい。

【0015】次いで、SSZ-24について説明する。SSZ-24はゼオライトの一種であり、図1に示すように、国際ゼオライト協会(International Zeolite Association)によるSSZ-24のFramework TypeはAFIである。図1において、頂点11はSSZ-24の骨格内のケイ素原子(Si)等を示し、辺12はSi-O-Si結合等を示している。

【0016】SSZ-24は、図2に示すN(16)-Methylsparteinium(MeSPA⁺)等の高高い有機structure-directing agent(有機SDA)を用いた水熱合成により合成され、四面体であるSiO₄及びBO₄を骨格の基本構造とするボロシリケートとしてのみ結晶化する。このとき、SSZ-24の骨格内には、ケイ素とホウ素(B)とが含まれている。

【0017】図1に示すように、SSZ-24は、その細孔構造は12員環細孔13から構成されるとともに一次元方向に延びるストレートチャンネルであり、外表面及び細孔内には固体酸触媒として作用する酸点を備えている。そして、4, 4'-ジイソプロピルピフェニルを合成するときには、SSZ-24の外表面及び細孔内の各酸点を利用してピフェニルのイソプロピル化反応が進行する。

【0018】ここで、骨格内にホウ素を含むSSZ-24、即ち図1の各頂点11の内の少なくとも一つの頂点11がホウ素であるSSZ-24は、ピフェニルのイソ

プロピル化反応に対するSSZ-24の活性を高めるために、骨格内にアルミニウム(Al)が導入されるのが好ましい。即ち、図1の各頂点11の内の少なくとも一つの頂点11がアルミニウムであるのが好ましい。

【0019】これは、SSZ-24の骨格内にアルミニウムが導入されることにより、SSZ-24の外表面及び細孔内の各酸点の数が増加するためと推定される。尚、以下の説明においては、骨格内にホウ素を含むSSZ-24を[B]-SSZ-24ともいうとともに、骨格内にアルミニウムが導入されたSSZ-24を[Al]-SSZ-24ともいう。

【0020】SSZ-24の骨格内へのアルミニウムの導入は、例えば[B]-SSZ-24の骨格内のホウ素の少なくとも一部がアルミニウムに置換されることにより行われる。このとき、[Al]-SSZ-24の成分であるSiO₂とAl₂O₃との比を表すSiO₂/Al₂O₃は、4, 4'-ジイソプロピルピフェニルを含むジイソプロピルピフェニルの収率と、ピフェニルのイソプロピル化反応の転化率とを向上させるために、モル比で好ましくは172~768である。

【0021】このモル比が172未満では、ピフェニルのイソプロピル化反応において副生成物であるトリイソプロピルピフェニル等の収率が增大することによって、目的物である4, 4'-ジイソプロピルピフェニルを含むジイソプロピルピフェニルの収率が低下しやすい。これは、SSZ-24の骨格内に導入されるアルミニウムの量が減少するために、外表面に存在する酸点を利用した立体的な規制を受けないピフェニルのイソプロピル化反応、即ち非選択的なピフェニルのイソプロピル化反応が促進されるためと推定される。

【0022】一方、モル比が768を超えると、ピフェニルのイソプロピル化反応の転化率が低下しやすい。これは、SSZ-24の骨格内に導入されるアルミニウムの量が減少するために、SSZ-24の外表面及び細孔内の各酸点の数の増加の割合が小さい。よって、SSZ-24の活性の高められる割合が小さいために、ピフェニルのイソプロピル化反応の促進が不十分であるためと推定される。

【0023】SSZ-24は、ピフェニルのイソプロピル化反応の触媒として使用されるときには、その量はピフェニル1molに対して好ましくは0.5~10gである。0.5g未満では、ピフェニルのイソプロピル化反応を十分に促進することができない。一方、10gを超えても、ピフェニルのイソプロピル化反応をそれ以上促進することができない。

【0024】次に、SSZ-24の合成方法について説明する。SSZ-24を合成するときには、例えばSiO₂と有機SDAとNaOHとNa₂B₄O₇とH₂Oとが、モル比でSiO₂:有機SDA:NaOH:Na₂B₄O₇:H₂O=1:0.2:0.1:0.04:50と

10

20

30

40

50

なるように調製したゲルを耐熱密閉容器に入れた後、175 で5日間静置する。次いで、生じた沈殿を濾過、洗浄及び乾燥した後、さらに650 で4時間焼成することによって包接された有機SDAを取除き、SSZ-24としての[B]-SSZ-24を合成する。

【0025】続いて、[A1]-SSZ-24の合成方法について説明する。

[A1]-SSZ-24を合成するときには、例えば[B]-SSZ-24に硝酸アルミニウム処理を施して[B]-SSZ-24の骨格内のホウ素の少なくとも一部をアルミニウムに置換することにより、SSZ-24の骨格内にアルミニウムを導入する。

【0026】即ち、硝酸アルミニウム(A1(N₃O₃))を水に溶解させた後、その溶液に[B]-SSZ-24を懸濁させる。このときの[B]-SSZ-24と硝酸アルミニウムと水との割合は、重量比で[B]-SSZ-24：硝酸アルミニウム：水=1：1：50である。次いで、この懸濁液を18時間還流した後、濾過及び乾燥する。

【0027】そして、[B]-SSZ-24に施す硝酸アルミニウム処理の回数を調整することによってSSZ-24の骨格内に導入されるアルミニウムの量を調整した後、さらに550 で4時間焼成することによって[A1]-SSZ-24を合成する。

【0028】続いて、4,4'-ジイソプロピルピフェニルの合成方法について説明する。4,4'-ジイソプロピルピフェニルを合成するときには、上記反応式に示すように、ピフェニルとプロピレンとをSSZ-24の存在下に反応させ、ピフェニルのイソプロピル化反応を行う。

【0029】このとき、SSZ-24の細孔内においては、酸点を利用してピフェニルのイソプロピル化反応が進行する。そして、細孔の内径による立体的な規制を受けることによって、合成されるイソプロピルピフェニル、ジイソプロピルピフェニル及びトリイソプロピルピフェニルの内、嵩低いイソプロピルピフェニル及びジイソプロピルピフェニルが嵩高いトリイソプロピルピフェニルに対して優先して細孔外へ拡散される。一方、SSZ-24の外表面においては、酸点を利用して非選択的なピフェニルのイソプロピル化反応が進行する。

【0030】以上詳述した本実施形態によれば、次のような効果が発揮される。

・ 本実施形態の4,4'-ジイソプロピルピフェニルの合成方法及び触媒によれば、ピフェニルとプロピレンとを触媒の存在下に反応させ、ピフェニルのイソプロピル化反応を行い、4,4'-ジイソプロピルピフェニルを合成する4,4'-ジイソプロピルピフェニルの合成方法である。そして、前記触媒はSSZ-24ゼオライトである。

【0031】SSZ-24の細孔構造はストレートチャ

ネルであり、SSZ-24は、その細孔構造によって、内径が大きいとともに多次元方向に延びる空孔を細孔構造に有するY型ゼオライトに対して、4,4'-ジイソプロピルピフェニルの選択性が向上されていると推定される。このため、ピフェニルのイソプロピル化反応において4,4'-ジイソプロピルピフェニルの選択性を向上させることができる。

【0032】・ 本実施形態の4,4'-ジイソプロピルピフェニルの合成方法によれば、SSZ-24の骨格内にアルミニウムを導入することにより、ピフェニルのイソプロピル化反応に対するSSZ-24の活性を高めることができる。

【0033】なお、前記実施形態を次のように変更して構成することもできる。

・ 前記SSZ-24は、希土類元素を担持することによって外表面に不活性化処理が施されてもよい。このとき、希土類元素は好ましくはランタン(La)又はセリウム(Ce)である。このように構成した場合は、SSZ-24の外表面に存在する酸点のほとんどが不活性化され、外表面の酸点を利用した非選択的なピフェニルのイソプロピル化反応の進行は抑制される。このため、副生成物であるトリイソプロピルピフェニルの収率が低下することにより、目的物である4,4'-ジイソプロピルピフェニルを含むジイソプロピルピフェニルの収率を向上させることができる。

【0034】・ 前記ピフェニルのイソプロピル化反応を行い、4,4'-ジイソプロピルピフェニルを合成するときに、ピフェニルのイソプロピル化反応に使用されるSSZ-24以外の触媒とSSZ-24とを併用してもよい。

【0035】

【実施例】次に、実施例を挙げて前記実施形態をさらに具体的に説明する。

(実施例1及び実施例2) 実施例1においては、まずSiO₂と有機SDAとNaOHとNa₂B₄O₇とH₂Oとが、モル比でSiO₂：有機SDA：NaOH：Na₂B₄O₇：H₂O=1：0.2：0.1：0.04：50となるように調製したゲルを耐熱密閉容器に入れた後、175 で5日間静置した。

【0036】次いで、生じた沈殿を濾過及び洗浄した後室温で乾燥し、さらに焼成して有機SDAを取除いて[B]-SSZ-24を合成した。このときの焼成条件は、焼成開始温度を30 とし、昇温速度を2 /分を設定することにより310分かけて650 にまで昇温した後、650 で4時間焼成した。

【0037】続いて、合成した[B]-SSZ-24に硝酸アルミニウム処理を1回施した後、さらに550 で4時間焼成することにより、SiO₂/Al₂O₃がモル比で768の[A1]-SSZ-24を合成した。即ち、まず硝酸アルミニウム九水和物を蒸留水に溶解させ

た後、合成した [B] - S S Z - 24 を懸濁させた。

【 0038 】このときの [B] - S S Z - 24 と硝酸アルミニウムと蒸留水との割合は、重量比で [B] - S S Z - 24 : 硝酸アルミニウム : 蒸留水 = 1 : 1 : 50 とした。そして、この懸濁液を 18 時間還流した後に濾過及び乾燥し、さらに 550 °C で 4 時間焼成することにより、 SiO_2 / Al_2O_3 がモル比で 768 の [A1] - S S Z - 24 を合成した。

【 0039 】そして、後述するようにビフェニルとプロピレンとを [A1] - S S Z - 24 の存在下に反応させ、ビフェニルのイソプロピル化反応を行って 4, 4' - ジイソプロピルビフェニルを合成した。

【 0040 】まず上下攪拌式 100ml オートクレーブ (以下、反応容器ともいう) に 50mmol のビフェニルと 250mg の合成した [A1] - S S Z - 24 とを封入した後、反応容器内の空気を窒素と置換した。続いて、反応容器内の懸濁液を攪拌しながら昇温し、所定の温度 (反応温度) に達した後に反応容器内にプロピレンを導入した。

【 0041 】このとき、反応圧力であるプロピレン圧は 0.8MPa とした。次いで、プロピレン圧を 0.8MPa に保つとともに反応温度を一定に保ち、反応容器内にプロピレンを導入し始めてから 4 時間後にプロピレンの導入を停止して 4, 4' - ジイソプロピルビフェニルの合成を行った。ここで、反応温度を 200 °C、225 °C、250 °C、275 °C 又は 300 °C とし、各反応温度について 4, 4' - ジイソプロピルビフェニルの合成をそれぞれ行った。

【 0042 】実施例 2 においては、合成した [B] - S S Z - 24 に硝酸アルミニウム処理を 3 回施して SiO_2 / Al_2O_3 がモル比で 172 の [A1] - S S Z - 24 を合成した以外は、実施例 1 と同様にして [A1] - S S Z - 24 及び 4, 4' - ジイソプロピルビフェニルの合成を行った。ここで、反応温度を 150 °C、175 °C、200 °C、225 °C 又は 250 °C とし、各反応温度について 4, 4' - ジイソプロピルビフェニルの合成をそれぞれ行った。

【 0043 】実施例 1 及び実施例 2 において、反応容器内の懸濁液から [A1] - S S Z - 24 を濾別した後、濾液をトルエンによって 100ml にまで希釈した。続いて、ガスクロマトグラフ GC - 14A (株式会社島津製作所製の商品名) を用いて希釈液の各成分の定量分析を行った後、ビフェニルのイソプロピル化反応の転化率、4, 4' - ジイソプロピルビフェニルの選択率及び生成物分布に占める各成分の割合をそれぞれ計算した。それらの結果を図 3 及び図 4 に示す。

【 0044 】尚、図 3 においては、実線は反応温度の変化に伴うビフェニルのイソプロピル化反応の転化率の変化を示し、二点鎖線は反応温度の変化に伴う 4, 4' - ジイソプロピルビフェニルの選択率の変化を示す。ま

た、図 4 においては、反応温度が 300 °C での実施例 1 の生成物分布と、反応温度が 200 °C での実施例 2 の生成物分布とを示す。さらに、BP はビフェニルを示し、IPBs はイソプロピルビフェニルを示す。また、DIIPBs はジイソプロピルビフェニルを示し、TIIPBs はトリイソプロピルビフェニルを示す。

【 0045 】図 3 に示すように、実施例 1 においては、反応温度が 200 ~ 300 °C において、4, 4' - ジイソプロピルビフェニルの選択率が約 75 % と高い値となった。また、反応温度が上昇するに伴って、ビフェニルのイソプロピル化反応の転化率が約 90 % という高い値にまで向上された。さらに、図 4 に示すように、実施例 1 は実施例 2 に対して生成物分布に占めるトリイソプロピルビフェニル等の割合が減少し、目的物である 4, 4' - ジイソプロピルビフェニルを含むジイソプロピルビフェニルの割合が増加した。

【 0046 】一方、実施例 2 においては、図 3 に示すように、反応温度が 150 ~ 200 °C において、4, 4' - ジイソプロピルビフェニルの選択率が実施例 1 と同様に約 75 % と高い値となった。また、反応温度が上昇するに伴って、ビフェニルのイソプロピル化反応の転化率が約 100 % という高い値にまで向上された。さらに、実施例 1 の 200 ~ 300 °C という反応温度に対して、反応温度が 150 °C 等の低い温度においてもプロピレンのイソプロピル化反応を進行させることができた。

【 0047 】次に、前記実施形態から把握できる技術的思想について以下に記載する。

(1) 前記 S S Z - 24 ゼオライトの骨格内にはアルミニウム (A1) が導入されている請求項 2 に記載の触媒。この構成によれば、ビフェニルのイソプロピル化反応に対する S S Z - 24 ゼオライトの活性を高めることができる。

【 0048 】(2) 前記骨格内にアルミニウム (A1) が導入された S S Z - 24 ゼオライトの成分である SiO_2 と Al_2O_3 との比を表す SiO_2 / Al_2O_3 は、モル比で 172 ~ 768 に設定されている上記 (1) に記載の触媒。この構成によれば、4, 4' - ジイソプロピルビフェニルを含むジイソプロピルビフェニルの収率を向上させることができるとともに、ビフェニルのイソプロピル化反応の転化率を向上させることができる。

【 0049 】(3) 前記 S S Z - 24 ゼオライトは、その骨格内にケイ素 (Si) とホウ素 (B) とを含むポロシリケートとして構成され、硝酸アルミニウム処理が施されて骨格内のホウ素 (B) の少なくとも一部がアルミニウム (A1) に置換されることにより、骨格内にアルミニウム (A1) が導入されている上記 (1) 又は上記 (2) に記載の触媒。この構成によれば、S S Z - 24 ゼオライトの骨格内にアルミニウム (A1) を容易に導入することができる。

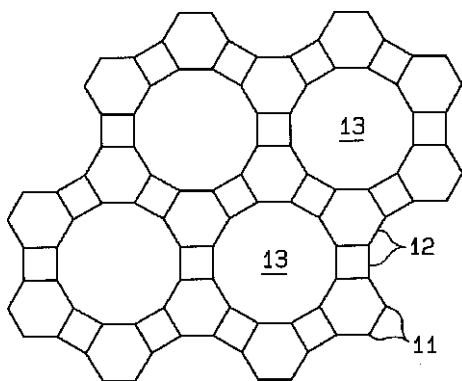
【 0050 】

【発明の効果】本発明は、以上のように構成されているため、次のような効果を奏する。請求項1に記載の発明の4,4'-ジイソプロピルビフェニルの合成方法及び請求項2に記載の発明の触媒によれば、ビフェニルのイソプロピル化反応において4,4'-ジイソプロピルビフェニルの選択性を向上させることができる。

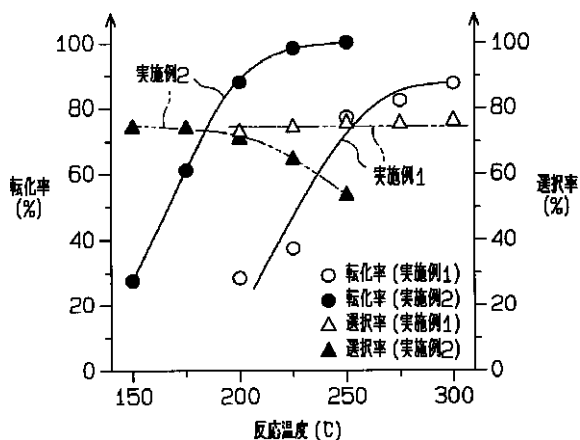
【図面の簡単な説明】

【図1】 本実施形態のSSZ-24ゼオライトのFr

【図1】



【図3】



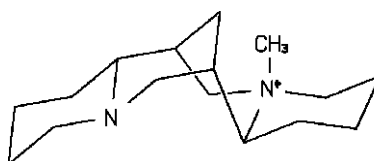
amework Typeを示す模式図。

【図2】 N(16)-Methylsparteiniumの化学構造を示す図。

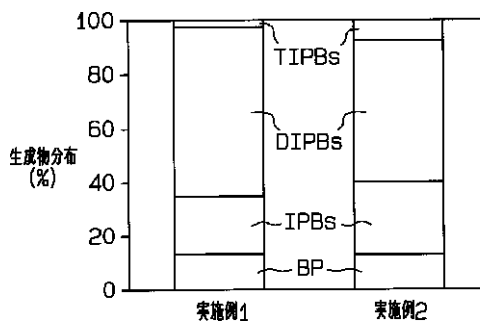
【図3】 反応温度とビフェニルのイソプロピル化反応の転化率と4,4'-ジイソプロピルビフェニルの選択率との関係を示すグラフ。

【図4】 生成物分布に占める各成分の割合を示すグラフ。

【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 亨
 岐阜県岐阜市柳戸1番1 岐阜大学工学部
 内

Fターム(参考) 4G069 AA02 AA08 BA07A BA07B
 CB62 ZA01A ZA01B ZA43B
 ZB01 ZB02 ZB03 ZB05 ZB09
 4H006 AA02 AC21 BA09 BA71 BA81
 BB11 BC10 BC11 DA15 DA25
 DA35
 4H039 CA19 CF10