

(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2010-95573

(P2010-95573A)

(43) 公開日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 51/00 (2006.01)	CO8L 51/00	4J002
CO8K 3/22 (2006.01)	CO8K 3/22	4J026
CO8L 23/00 (2006.01)	CO8L 23/00	5G303
CO8L 33/08 (2006.01)	CO8L 33/08	5G305
CO8K 9/06 (2006.01)	CO8K 9/06	5G315
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-265603 (P2008-265603)
 (22) 出願日 平成20年10月14日 (2008.10.14)

(71) 出願人 000005290
 古河電気工業株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
 (74) 代理人 100076439
 弁理士 飯田 敏三
 (74) 代理人 100118131
 弁理士 佐々木 渉
 (74) 代理人 100131288
 弁理士 宮前 尚祐
 (72) 発明者 西口 雅己
 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古
 河電気工業株式会社内
 (72) 発明者 桑崎 悠介
 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古
 河電気工業株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物および樹脂成形体

(57) 【要約】

【課題】絶縁電線に要求される高度の難燃性と優れた機械特性を有し、任意の色に着色でき、電気特性を保持しかつ、廃棄時の埋立による重金属化合物やリン化合物の溶出や、焼却による多量の煙、腐食性ガスの発生などの問題のない樹脂組成物を提供する。

【解決手段】ポリオレフィン、エチレン系共重合体、及びアクリルゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種に対しモノエステル(メタ)アクリレート0.5~15質量%を加えグラフトしてなる樹脂組成物(A)100~20質量%と、ポリオレフィン樹脂、エチレン系共重合体、及びアクリルゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種(B)0~80質量%とからなる樹脂成分(C)100質量部に対し、金属水和物150~300質量部を含有してなる樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン、エチレン系共重合体、及びアクリルゴムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種に対しモノエステル（メタ）アクリレート 0.5 ～ 15 質量%を加えグラフトしてなる樹脂組成物（A）100 ～ 20 質量%と、ポリオレフィン、エチレン系共重合体、及びアクリルゴムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種（B）0 ～ 80 質量%とからなる樹脂成分（C）100 質量部に対し、金属水和物 150 ～ 300 質量部を含有してなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】

ポリオレフィン、エチレン系共重合体、及びアクリルゴムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種に対してモノエステル（メタ）アクリレートをグラフトしつつ、金属水和物と該グラフトされる樹脂の溶融温度以上の温度で混練することによって得られたことを特徴とする請求項 1 記載の樹脂組成物。

10

【請求項 3】

前記樹脂成分（C）中にポリプロピレン骨格を有する樹脂を 5 ～ 50 質量%含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

前記金属水和物が反応性シランカップリング剤で表面処理されていることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

エチレン系共重合体の酸含有量が樹脂成分（C）中、15 ～ 65 質量%であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

20

【請求項 6】

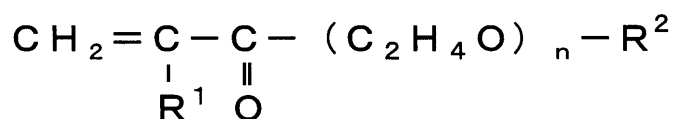
前記モノエステル（メタ）アクリレートの含有量が樹脂成分（C）中、0.5 ～ 10 質量%であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

前記モノエステル（メタ）アクリレートが下記式で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【化 1】

30



（式中、n は 1 ～ 25 のいずれかの整数を表し、R¹ は水素原子またはメチル基を表し、R² は飽和脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す。）

【請求項 8】

請求項 1 に記載の樹脂組成物の製造方法であって、ポリオレフィン樹脂、エチレン系共重合体、及びアクリルゴムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種に対してモノエステル（メタ）アクリレートをグラフトしつつ、金属水和物と該グラフトされる樹脂の溶融温度以上で混練することを特徴とする樹脂組成物の製造方法。

40

【請求項 9】

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物が導体及び / 又は光ファイバの外側に被覆されたことを特徴とする樹脂成形体。

【請求項 10】

前記樹脂組成物が架橋されていることを特徴とする請求項 9 記載の樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、埋立、焼却などの廃棄時において、重金属化合物の溶出や、多量の煙、腐食

50

性ガスの発生がない樹脂組成物並びに電気・電子機器の内部および外部配線に使用される絶縁電線などの樹脂成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

電気・電子機器の内部および外部配線に使用される絶縁電線の被覆材料には、難燃性、引張特性、耐熱性など種々の特性が要求される。このため、これら絶縁電線の被覆材料として、ポリ塩化ビニル（PVC）コンパウンドやエチレン系共重合体を主成分とするベース樹脂に分子中に臭素原子や塩素原子を含有するハロゲン系難燃剤を配合した、樹脂組成物を使用することがよく知られている。

【0003】

近年、このような被覆材料を用いた絶縁電線を適切な処理をせずに廃棄した場合の種々の問題が提起されている。例えば、埋立により廃棄した場合には、被覆材料に配合されている可塑剤や重金属安定剤の溶出、また焼却した場合には、多量の腐食性ガスの発生、ダイオキシンの発生などという問題が起こる。

このため、有害な重金属やハロゲン系ガスなどの発生がないノンハロゲン難燃材料で電線を被覆する技術の検討が盛んに行われている。

【0004】

従来のノンハロゲン難燃材料は、ハロゲンを含有しない難燃剤を樹脂に配合することで難燃性を発現させたものであり、このような被覆材料の難燃剤としては、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの金属水和物が、また、樹脂としては、ポリエチレン、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体などが用いられている。

【0005】

ところで電子機器内に使用される電子ワイヤハーネスには、安全性の面から高い難燃性が要求されており、非常に厳しい難燃性規格 UL 1581 (Reference Standard for Electrical Wires, Cables, and Flexible Cords) などに規定される垂直燃焼試験 (Vertical Flame Test) の VW-1 規格や水平難燃規格、JIS C3005 に規定される 60 度傾斜難燃特性をクリアするものでなければならない。さらに、難燃性以外の特性について、UL や電気用品取締規格などで、破断伸び 100 % 以上、破断抗張力 10 MPa 以上という高い機械特性が要求されている。

【0006】

ノンハロゲン難燃材料を用いた絶縁電線においてこのような高度の難燃性と機械特性を実現するために、以下のような技術が検討されてきた。

まず、赤燐と水酸化マグネシウムを併用した絶縁組成物が検討されてきたが、赤燐の発色のために電線を白をはじめとする任意の色に着色できないことや、廃棄する際に赤燐が地中に流出し湖沼を富養化するおそれがあることなどの問題がある。

また、水酸化マグネシウムを多量に加えた絶縁組成物が検討されているが、絶縁層の肉厚によっては燃えてしまうことがあり、また、難燃性が不十分であったり、機械的強度が著しく低下したりするという問題がある。

【0007】

特許文献 1 には、ポリオレフィン又はエチレン系共重合体に対して無機難燃剤とメラミンシアヌレート化合物を併用した例が開示されている。しかしこの組成物を用いた絶縁電線では前記の VW-1 規格に不適合であり、また通常用いられる高級脂肪酸で表面処理した水酸化マグネシウムを 200 質量部程度まで加えてゆくと機械的強度が著しく低下する。

【0008】

さらに絶縁電線は、高い絶縁電気特性が要求される。しかし前述の難燃性を適合させるためには例えば高い VA 含有量を有するエチレン酢酸ビニル共重合体等をベース材料とし

10

20

30

40

50

て用いなければならず、絶縁電気特性の保持が困難であった。

さらにこのような高難燃のノンハロゲン絶縁電線は絶縁破壊電圧が低く、動力線として使用する場合薄肉化が困難であった。

【特許文献 1】特開平 2 - 7 5 6 4 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、これらの問題を解決し、絶縁電線に要求される高度の難燃性と優れた機械特性を有し、任意の色に着色でき、電気特性を保持しかつ、廃棄時の埋立による重金属化合物やリン化合物の溶出や、焼却による多量の煙、腐食性ガスの発生などの問題のない樹脂組成物及びこの組成物を絶縁被覆材とする絶縁電線などの樹脂成形体を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行ったところ、被覆材のベース樹脂としてエチレン系共重合体、ポリオレフィン、アクリルゴムを用い、ベース樹脂の全てまたはその一部に特定量のモノエステル（メタ）アクリレートグラフトし、この樹脂を用いることにより、力学的物性、電気特性に優れ、難燃性に優れた燃焼時にダイオキシンなどの有害物質を発生しない樹脂組成物及び樹脂成形体を得ることができることを見出した。

20

本発明はこの知見に基づくものである。

【0011】

すなわち本発明は、

(1) ポリオレフィン、エチレン系共重合体、及びアクリルゴムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種に対しモノエステル（メタ）アクリレート 0.5 ~ 15 質量%を加えグラフトしてなる樹脂組成物 (A) 100 ~ 20 質量%と、ポリオレフィン、エチレン系共重合体、及びアクリルゴムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種 (B) 0 ~ 80 質量%とからなる樹脂成分 (C) 100 質量部に対し、金属水和物 150 ~ 300 質量部を含有してなることを特徴とする樹脂組成物、

(2) ポリオレフィン、エチレン系共重合体、及びアクリルゴムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種に対してモノエステル（メタ）アクリレートをグラフトしつつ、前記金属水和物と該グラフトされる樹脂の熔融温度以上で混練することによって得られたことを特徴とする (1) 項記載の樹脂組成物、

30

(3) 前記樹脂成分 (C) 中にポリプロピレン骨格を有する樹脂を 5 ~ 50 質量%含有することを特徴とする (1) または (2) 項記載の樹脂組成物、

(4) 前記金属水和物が反応性シランカップリング剤で表面処理されていることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物、

(5) エチレン系共重合体の酸含有量が樹脂成分 (C) 中、15 ~ 65 質量%であることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物、

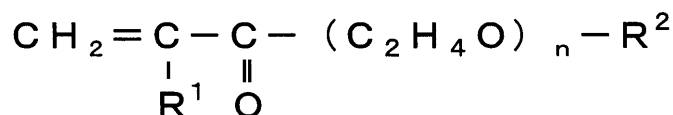
(6) 前記モノエステル（メタ）アクリレートの含有量が樹脂成分 (C) 中、0.5 ~ 10 質量%であることを特徴とする (1) ~ (5) のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物、

40

(7) 前記モノエステル（メタ）アクリレートが下記式で示される化合物であることを特徴とする (1) ~ (6) のいずれか 1 項に記載の絶縁組成物、

【0012】

【化 1】



【0013】

50

(式中、 $n = 1 \sim 25$ のいずれかの整数を表し、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は飽和脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す。)、

(8)(1)項に記載の樹脂組成物の製造方法であって、ポリオレフィン樹脂、エチレン系共重合体、及びアクリルゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種に対してモノエステル(メタ)アクリレートをグラフトしつつ、金属水和物と該グラフトされる樹脂の溶融温度以上で混練することを特徴とする樹脂組成物の製造方法、

(9)(1)～(7)のいずれか1項に記載の樹脂組成物が導体及び/又は光ファイバの外側に被覆されたことを特徴とする樹脂成形体、および

(10)前記樹脂組成物が架橋されていることを特徴とする(9)項記載の樹脂成形体を提供するものである。

10

【発明の効果】

【0014】

本発明の樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂及び/又はエチレン系共重合体及び/又はアクリルゴムにモノエステル(メタ)アクリレートをグラフトした樹脂をベース樹脂の一部又は全部として使用し、金属水和物、好ましくは反応性シランカップリング剤で表面処理された金属水和物を樹脂に対し含有させ、機械特性、難燃性(垂直難燃性など)および絶縁電気特性、絶縁破壊電圧特性に優れた樹脂組成物とすることができる。さらにこの樹脂組成物を使用することにより、機械特性、難燃性、電気特性に優れた電線・ケーブル等の樹脂成形体を得ることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂、エチレン系共重合体、及びアクリルゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種に対しモノエステル(メタ)アクリレート0.5～15質量%を加えグラフトしてなる樹脂組成物(A)100～20質量%と、ポリオレフィン樹脂、エチレン系共重合体、及びアクリルゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種(B)0～80質量%とからなる樹脂成分(C)100質量部に対し、金属水和物150～300質量部を含有してなる。

【0016】

通常ノンハロゲン樹脂組成物やこれを用いた電線は体積固有抵抗や絶縁抵抗が低く、さらに長期浸水させるとさらに体積固有抵抗や絶縁抵抗が低下する。しかし、本発明の樹脂組成物では、モノエステル(メタ)アクリレートをベース材料にグラフトすることにより、体積固有抵抗や絶縁抵抗が改善されるのみならず、長期浸水後の体積固有抵抗や絶縁抵抗も大幅に改善される。さらに絶縁破壊電圧も向上し、特に浸水後の絶縁破壊電圧も大幅に向上することがわかった。この絶縁抵抗、絶縁破壊電圧の向上の理由についてははっきりしていないが、グラフトされたエステル部分が金属水和物を囲い込むことにより、樹脂と金属水和物の界面が緩和され、体積固有抵抗や絶縁破壊電圧が向上したものと推定される。さらに金属水和物の周りを取り囲むことにより、金属水和物が水の影響を受けにくくなり、浸水による変化が少なくなったものと考えられる。

30

【0017】

このようなモノエステル(メタ)アクリレートを添加すると樹脂組成物の強度や伸び、難燃性は大幅に低下する。ところがこの様なモノエステル(メタ)アクリレートをベース材料にグラフトして添加することにより、力学的特性は逆に良好になり、難燃性も大幅に向上することがわかった。さらにグラフトしていない場合と比較しても樹脂の成形性は良好になっており、生産性の面でも優れている。

40

この難燃性が向上する理由についてもはっきりしていないが、含酸素部分がグラフトされることにより、樹脂自体の酸素係数が向上したものと推定される。

【0018】

以下、本発明の樹脂組成物、詳しくは絶縁樹脂組成物に含まれる各成分について説明する。

【0019】

50

(樹脂成分(C))

< 1 > エチレン系共重合体

本発明の樹脂組成物は、樹脂の1成分にエチレン系共重合体を用いることができる。本発明に用いることのできるエチレン系共重合体として具体的には例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アルキルアクリレート共重合体などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

【0020】

難燃性および機械特性向上の点からは、本発明で用いるエチレン系重合体として好ましいものはエチレン-酢酸ビニル共重合体である。また、難燃性を向上させるうえでエチレンに対し共重合させた共重合成分の含有量(例えばEVAでは酢酸ビニル(VA)含有量、EEAではエチルアクリレート(EA)含有量)が、23~80質量%が好ましく、さらに好ましくは25~80質量%である。また、エチレン系共重合体のMFR(メルトフローレート)(ASTM-D-1238)は、強度の面、樹脂組成物の混練り加工性の面から0.2~20、さらに好ましくは0.5~10程度が好ましい。

通常高いVA含有量のEVAを使用すると難燃性は向上するものの、体積固有抵抗や絶縁電気抵抗、絶縁破壊電圧が著しく低下する。本発明のモノエステル(メタ)アクリレートをグラフトすることにより絶縁抵抗の低下や絶縁破壊電圧の低下を抑えることができる。さらに同レベルの難燃性はVA含有量を下げても維持できるので、さらに体積固有抵抗や絶縁破壊電圧を向上させることができる。

【0021】

本発明においてエチレン系共重合体はモノエステル(メタ)アクリレートをグラフトする部分(樹脂組成物)(A)、しない部分(B)の両方で使用することができる。樹脂成分(C)中のエチレン系共重合体の酸含有量の合計は15質量%~65質量%が好ましく、さらに好ましくは18質量%~55質量%である。この含有量があまり大きすぎると、モノエステル(メタ)アクリレートをグラフトすることにより生まれる電気特性や難燃性の効果が殆どなくなる為である。またこの含有量が低すぎると、難燃性が低下したり力学的強度が著しく低下したりする。

【0022】

< 2 > アクリルゴム

本発明においてはアクリルゴムを使用することができる。

アクリルゴムは単量体成分としてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸アルキルと各種官能基を有する単量体を少量共重合させて得られるゴム弾性体であり、共重合させる単量体としては、2-クロルエチルビニルエーテル、メチルビニルケトン、アクリル酸、アクリロニトリル、ブタジエン等を適宜使用することができる。具体的には、Nipol AR(商品名、日本ゼオン社製)、JSR AR(商品名、JSR社製)等を使用することができる。

【0023】

特に単量体成分としてはアクリル酸メチルを使用するのが好ましく、その場合には、エチレンとの2元共重合体や、これにさらにカルボキシル基を側鎖に有する不飽和炭化水素をモノマーとして共重合させた3元共重合体を特に好適に使用することができる。具体的には、2元共重合体の場合にはベイマックDやベイマックDLSを、3元共重合体の場合にはベイマックG、ベイマックHG、ベイマックLS、ベイマックGLS(商品名、いずれも三井・デュポンポリケミカル社製)を使用することができる。

これらのアクリルゴムを配合することにより、皮むきの際にひげ状に被覆材を伸ばすことなく皮むき性が良好になる。またアクリルゴムの配合により著しく難燃性が向上する。エチレン系共重合体にアクリルゴムを併用することにより、難燃性を保ちつつ、比較的高い絶縁特性を有することが可能になる。

【0024】

本発明においてアクリルゴムは、モノエステル(メタ)アクリレートをグラフト化した

部分（Ａ）、しない部分（Ｂ）の両方において使用することができ、好ましくは樹脂成分（Ｃ）中０～６０質量％、さらに好ましくは０～４５質量％の割合で使用するものである。アクリルゴムの量があまり多すぎると電線の押し出し加工性が著しく低下するだけでなく、未架橋時の電線同士の粘着が著しく大きくなり生産性が大幅に低下するためである。

【００２５】

< ３ > ポリオレフィン

ポリオレフィンとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテンやその誘導体、エチレン α オレフィン共重合体、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-ブタジエンゴム、リアクタ-TPOなどが挙げられる。ポリオレフィンは、モノエステル（メタ）アクリレートをグラフト化した成分（Ａ）、しない部分（Ｂ）の両方において使用することができる。ポリオレフィンの含有量は樹脂成分（Ｃ）中、好ましくは５～８０質量％、さらに好ましくは５～４０質量％、より好ましくは１０～４０質量％である。ポリオレフィンを含有することにより、加熱変形特性、耐熱性、強度などを向上することができる。

10

【００２６】

ポリオレフィンとしては、低密度ポリエチレン、リニア低密度ポリエチレン、メタロセンポリエチレン等のポリエチレン樹脂、もしくはホモポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、リアクタTPO等のポリプロピレン骨格を有する樹脂が好ましい。

20

このポリプロピレン骨格を有する樹脂は樹脂成分（Ｃ）１００質量％中、好ましくは５～５０質量％、さらに好ましくは８～４０質量％含有するものである。ポリプロピレン骨格を有する樹脂を導入することにより、架橋せずに比較的高温まで使用できるためである。

【００２７】

< ４ > 不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィン・エチレン系共重合体

不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィンまたはエチレン系共重合体はそれぞれ上記の< ３ > ポリオレフィンまたは< １ > エチレン系共重合体の全部又は一部として使用することができる。

不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィンとは、直鎖状ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレンやエチレン-酢酸ビニル（VA）共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-エチルアクリレート（EA）共重合体、エチレン-メタクリレート共重合体等のエチレン系共重合体、不飽和カルボン酸やその誘導体で変性された樹脂のことであり、変性に用いられる不飽和カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げられ、不飽和カルボン酸の誘導体としては、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステル、無水マレイン酸、イタコン酸モノエステル、イタコン酸ジエステル、無水イタコン酸、フマル酸モノエステル、フマル酸ジエステル、無水フマル酸などがある。ポリオレフィンの変性は、例えば、ポリオレフィンと不飽和カルボン酸等を有機パーオキシドの存在下に熔融、混練することにより行うことができる。マレイン酸の変性量は通常０．５～７質量％程度である。

30

40

【００２８】

不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィンは樹脂とフィラーの接着、エチレン系共重合体とスチレン系エラストマー、スチレン系樹脂を側鎖に有するポリオレフィン、エチレンプロピレンゴムの相溶化剤としての効果があり、電気特性の向上や浸水させたときの絶縁抵抗の低下を抑える効果やコンパウンドの強度を高める効果がある。

この< ４ > 成分の配合量は、樹脂成分（Ｃ）中のうち好ましくは２～３０質量％、さらに好ましくは５～２０質量％である。

【００２９】

< ５ > モノエステルメタクリレート

本発明に使用されるベース材料の一部又は全部をモノエステル（メタ）アクリレートを

50

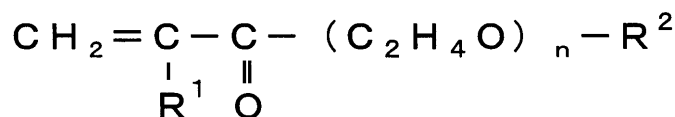
グラフトしたものを使用する。

モノエステル（メタ）アクリレートは、樹脂にブレンド中又はブレンド後に過酸化物と共に加熱されることによりグラフトすることができる。

使用されるモノエステル（メタ）アクリレートは、好ましくは、

【 0 0 3 0 】

【 化 2 】



10

【 0 0 3 1 】

（式中、 n は 1 ～ 25 のいずれかの整数を表し、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は飽和脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基を表す。）

で示されるモノエステル（メタ）アクリレートである。

上記式中、 R^2 は好ましくは炭素数 1 ～ 6 の飽和脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基であり、さらに好ましくはメチル基又はフェニル基である。

n は 1 ～ 15 が好ましく、さらに好ましくは 1 ～ 6 である。

【 0 0 3 2 】

このモノエステル（メタ）アクリレートは、好ましくは、グラフトされる樹脂と混合後、又は混合中に有機パーオキシドを加え加熱することによりグラフトされる。

20

加熱温度は、グラフトされる樹脂の溶融温度より高いことが好ましい。

【 0 0 3 3 】

本発明で用いられる有機パーオキシドとしては、例えば、ジクミルパーオキシド、ジ - *tert* - ブチルパーオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ - (*tert* - ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (*tert* - ブチルペルオキシ) ヘキシン - 3、1, 3 - ビス (*tert* - ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、1, 1 - ビス (*tert* - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、 n - ブチル - 4, 4 - ビス (*tert* - ブチルパーオキシ) バレレート、ベンゾイルパーオキシド、*p* - クロロベンゾイルパーオキシド、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジアセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*tert* - ブチルクミルパーオキシドなどを挙げることができる。

30

これらのうち、臭気性の点で、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ - (*tert* - ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ - (*tert* - ブチルペルオキシ) ヘキシン - 3 が最も好ましい。

この有機パーオキシドの量はグラフトされる樹脂 100 質量部に対して 0.1 質量部 ～ 1.5 質量部、さらに好ましくは 0.15 ～ 1.0 質量部である。

【 0 0 3 4 】

このモノエステル（メタ）アクリレートはグラフトされる樹脂組成物（A）の樹脂に対して 0.5 質量% ～ 15 質量%であることが必要で、好ましくは 0.8 質量% ～ 3 質量% である。これが 0.5 質量% より少ないと実質的に効果がなくなり、またこれが 15 質量% より多いとグラフト樹脂がゲル化を生じ、樹脂組成物や電線・ケーブルの被覆部でブツとして現れ、外観が著しく悪化する。また、樹脂成分（C）中のモノエステル（メタ）アクリレートの含有量は、好ましくは 0.2 質量% ～ 10 質量%、さらに好ましくは 0.5 質量% ～ 8 質量% である。

40

【 0 0 3 5 】

本発明における樹脂成分（C）は、上記の < 1 > エチレン系共重合体、< 2 > アクリルゴム、および < 3 > ポリオレフィンから選ばれた少なくとも 1 種に対し < 5 > モノエステル（メタ）アクリレート 0.5 ～ 15 質量% 加えグラフトしてなる樹脂組成物（A）と、< 1 > エチレン系共重合体、< 2 > アクリルゴム、および < 3 > ポリオレフィンから選ば

50

れた少なくとも１種の成分（Ｂ）とを含有するものである。

樹脂成分（Ｃ）における樹脂組成物（Ａ）の含有量は１００～２０質量％であり、好ましくは１００～３０質量％、さらに好ましくは１００～５０質量％である。

また、樹脂成分（Ｃ）における成分（Ｂ）の含有量は０～８０質量％であり、好ましくは０～７０質量％、さらに好ましくは０～５０質量％である。

樹脂組成物（Ａ）に用いられるポリオレフィン、エチレン系共重合体、またはアクリルゴムと、成分（Ｂ）のポリオレフィン、エチレン系共重合体、またはアクリルゴムは同じであっても異なっても良い。

【００３６】

（金属水和物）

本発明において用いることのできる金属水和物の種類は特に制限はないが、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水和珪酸アルミニウム、水和珪酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、オルト珪酸アルミニウム、ハイドロタルサイトなどの水酸基あるいは結晶水を有する金属化合物があげられ、１種単独でも、２種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの金属水和物のうち、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムが好ましい。中でも水酸化マグネシウムが好ましい。

【００３７】

金属水和物は無処理のもの、脂肪酸処理したもの、リン酸エステルで処理したもの、シランカップリング剤で処理したものが挙げられる。中でもシランカップリング剤で処理されたものが好ましい。

上記金属水和物は表面処理に用いられるシランカップリング剤としては、例えば、末端にアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ビニル基、エポキシ基を有するものが挙げられる。これらのシランカップリング剤は単独でも２種以上併用してもよい。その中でも末端にアミノ基、ビニル基、エポキシ基等の反応性のシランカップリング剤を用いることが好ましく、さらにその中でもビニル基またはエポキシ基を有するものをその一成分として用いることが好ましく、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。これらの末端に反応性を有するシランカップリング剤は１種単独でも、２種以上併用して使用してもよい。これらのシランカップリング剤は全シランカップリング剤中の少なくとも２０質量％以上、好ましくは４０質量％以上、さらに好ましくは６０質量％以上である。

【００３８】

本発明で用いることができるシランカップリング剤表面処理水酸化アルミニウムとしては、表面未処理の水酸化アルミニウム（ハイジライトＨ４２Ｍ（商品名、昭和電気社製）など）を上記の末端に反応性を有するシランカップリング剤により表面処理したものなどがあげられる。

【００３９】

また、本発明で用いることができるシランカップリング剤表面処理水酸化マグネシウムとしては、表面無処理のもの（市販品としては、キスマ５（商品名、協和化学社製）など）、ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪酸で表面処理されたもの（キスマ５Ａ（商品名、協和化学社製）など）、リン酸エステル処理されたものなどを上記の末端に反応性を有するシランカップリング剤により表面処理したもの、または末端に反応性を有するシランカップリング剤によりすでに表面処理された水酸化マグネシウムの市販品（キスマ５Ｌ、キスマ５Ｐ（いずれも商品名、協和化学社製）など）がある。

【００４０】

また、上記以外にも、予め脂肪酸やリン酸エステルなどで部分的に表面処理した水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムに追加的に末端に反応性の有するシランカップリング剤を用い表面処理を行った金属水和物なども用いることができる。

10

20

30

40

50

【0041】

金属水和物の表面処理を行う場合は、未処理又は部分表面処理金属水和物に予め又は混練りの際シランカップリング剤をブレンドして行うことができる。このときのシランカップリング剤は、表面処理するに十分な量が適宜加えられるが、具体的には金属水和物に対し0.1～3.0質量%、好ましくは0.15～2.5質量%、さらに好ましくは0.2～1.5質量%である。

【0042】

本発明においてこの金属水和物の配合量は、樹脂成分(C)100質量部に対して、150質量部～300質量部、好ましくは170～280質量部である。この金属水和物の配合量が少なすぎると要求される難燃性が確保できず、また多すぎると力学的強度が著しく低下する。

10

【0043】

また特に限定しないがビニル基又はエポキシ基を末端に有するシランカップリング剤で表面処理された金属水和物とともに、末端に反応性を有するシランカップリング剤以外で表面処理された金属水和物や無処理の金属水和物を用いることもできるが、全金属水和物の50質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上が末端に反応性を有するシランカップリング剤で表面処理された金属水和物となるようにするのが好ましい。

【0044】

(その他成分)

本発明においては必要に応じ、上記の金属水和物の分散性を向上するため、亜鉛、マグネシウム、カルシウムから選ばれる少なくとも1種の脂肪酸金属塩を配合することができる。脂肪酸金属塩の脂肪酸としては、例えば、オレイン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などがあり、ステアリン酸が好ましい。

20

【0045】

本発明において難燃性をより向上させるため、メラミンシアヌレート化合物を添加しても良い。メラミンシアヌレート化合物は、粒径が細かい物が好ましい。本発明で用いるメラミンシアヌレート化合物の平均粒径は好ましくは10μm以下、より好ましくは7μm以下、さらに好ましくは5μm以下である。また、分散性の面から表面処理されたメラミンシアヌレート化合物が好ましく用いられる。

本発明で用いることのできるメラミンシアヌレート化合物としては、例えばMCA-6000(商品名、日産化学社製)や、Merpur 15(商品名：(株)チバジャパン)より上市されているものがある。

30

【0046】

本発明においてメラミンシアヌレート化合物の配合量は、エチレン系共重合体とアクリルゴムの合計100質量部に対して0～70質量部、好ましくは0～60質量部である。メラミンシアヌレート化合物が多すぎると力学的強度、特に伸びが低下し、電線としたときの外觀が著しく悪くなる。メラミンシアヌレート化合物はアクリルゴムとの相乗効果により難燃性を大幅に向上させる効果があるため、高難燃性が必要な場合には加えるのが望ましい。

【0047】

40

本発明の絶縁樹脂組成物には、必要に応じスズ酸亜鉛、ヒドロキシスズ酸亜鉛及びホウ酸亜鉛から選ばれる少なくとも1種を配合することができ、さらに難燃性を向上することができる。これらの化合物を用いることにより、燃焼時の殻形成の速度が増大し、殻形成がより強固になる。従って、燃焼時に内部よりガスを発生するメラミンシアヌレート化合物とともに、難燃性を飛躍的に向上させることができる。

本発明で用いるホウ酸亜鉛、ヒドロキシスズ酸亜鉛、スズ酸亜鉛は平均粒子径が5μm以下が好ましく、3μm以下がさらに好ましい。

本発明で用いることのできるホウ酸亜鉛として、具体的には例えば、アルカネックスFRC-500(2ZnO/3B₂O₃・3.5H₂O)、FRC-600(いずれも商品名、水澤化学社製)などがある。またスズ酸亜鉛(ZnSnO₃)、ヒドロキシスズ酸亜鉛

50

($ZnSn(OH)_6$)として、アルカネックスZS、アルカネックスZHS(いずれも商品名、水澤化学社製)などがある。

【0048】

本発明の絶縁樹脂組成物には、電線・ケーブルにおいて、一般的に使用されている各種の添加剤、例えば、酸化防止剤、金属不活性剤、難燃(助)剤、充填剤、滑剤などを本発明の目的を損なわない範囲で適宜配合することができる。

【0049】

酸化防止剤としては、4,4'-ジオクチル・ジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合体などのアミン系酸化防止剤、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等のフェノール系酸化防止剤、ビス(2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ)-5-t-ブチルフェニル)スルフィド、2-メルカプトベンゾイミダゾールおよびその亜鉛塩、ペンタエリスリトール-テトラキス(3-ラウリル-チオプロピオネート)などのイオウ系酸化防止剤、などがあげられる。

【0050】

金属不活性剤としては、N,N'-ビス(3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル)ヒドラジン、3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール、2,2'-オキサミドビス-(エチル3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)などがあげられる。

難燃(助)剤、充填剤としては、カーボン、クレー、酸化亜鉛、酸化錫、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、三酸化アンチモン、シリコン化合物、石英、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ホワイトカーボンなどがあげられる。

【0051】

滑剤としては、炭化水素系、脂肪酸系、脂肪酸アミド系、エステル系、アルコール系、金属石けん系などがあげられ、なかでも、ワックスE、ワックスOP(いずれも商品名、Hoechst社製)などの内部滑性と外部滑性を同時に示すエステル系、アルコール系、金属石けん系などが挙げられる。その中でもステアリン酸亜鉛やステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウムは、絶縁抵抗の向上の効果が有り、ステアリン酸亜鉛やステアリン酸マグネシウムは、目やにを防ぐ効果がある。さらに滑剤として脂肪酸アミドを併用することにより、簡単に導体との密着性を制御することが可能となる。

【0052】

本発明の絶縁樹脂組成物は、上記の各成分を、二軸混練押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなど、通常用いられる混練装置で熔融混練して得ることができる。

好ましくは、上記のポリオレフィン、エチレン系共重合体、及びアクリルゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種に対してモノエステル(メタ)アクリレートをグラフトしつつ、金属水和物とグラフトされる樹脂の熔融温度以上で混練するものである。

またモノエステル(メタ)アクリレートのグラフトは二軸混練押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなど、通常用いられる混練装置で熔融混練して得ることができる。またこのグラフト工程は予め行っても良いし、難燃剤等と混練する際と同時にしても良い。

【0053】

次に本発明の樹脂成形体について説明する。

本発明の樹脂成形体は内部に導体・光ファイバを設けた絶縁電線・ケーブル、空洞のチューブ、シート等の種々の形状に成型できる。

【0054】

光ファイバの場合、素線径、本数に制限はなく、絶縁電線の場合も、導体径や導体の材質などは特に制限はなく、用途に応じて適宜定められる。導体の周りに形成される絶縁樹脂

10

20

30

40

50

脂組成物の被覆層の肉厚も特に制限はないが、0.15～1mmが好ましい。また、絶縁層が多層構造であってもよく、本発明の絶縁樹脂組成物で形成した被覆層のほかに中間層などを有するものでもよい。

【0055】

ケーブルの場合、本樹脂組成物を用いて導体、光ファイバなどの外側に被覆したものを数本束ねた後、撚りあわせた後に外側に本樹脂組成物を被覆しても良いし、他の樹脂組成物を用いて導体、光ファイバなどの外側に被覆したものを数本束ねた後、撚りあわせた後に外側に本樹脂組成物を被覆しても良いし、本樹脂組成物を用いて導体、光ファイバなどの外側に被覆したものを数本束ねた後、撚りあわせた後に外側に他の樹脂組成物を被覆しても良い。

10

【0056】

本発明の樹脂成形体は、上記の本発明の絶縁樹脂組成物を架橋してもよい。その場合本発明の絶縁樹脂組成物を通常の電線製造用押出成形機を用いて導体周囲に押出被覆し、その後、その被覆層を架橋することにより製造することができる。被覆層を架橋体とすることにより、耐熱性の向上のみならず、難燃性も向上する。

【0057】

架橋の方法は特に制限はなく、電子線架橋法や化学架橋法で行うことができる。

電子線架橋法で行う場合、電子線の線量は1～30Mradが適当である。

化学架橋法の場合は樹脂組成物に、ヒドロペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ペルオキシエステル、ケトンペルオキシエステル、ケトンペルオキシドなどの有機過酸化物を架橋剤として配合し、押出成形被覆後に加熱処理により架橋をおこなう。

20

【実施例】

【0058】

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0059】

実施例及び比較例

まず、下記表に示す第一工程で示される各成分（質量部）を室温にてドライブレンドし、バンバリーミキサーを用いて溶融混練して、グラフトした樹脂組成物を作成した。さらにこの樹脂を用い、第二工程で示される各成分（質量部）を室温にてドライブレンドし、バンバリーミキサーを用いて溶融混練して、各絶縁樹脂組成物を製造した。

30

次に、電線製造用の押出被覆装置を用いて、導体（導体径0.76mmφの錫メッキ軟銅撚線 構成：17本/0.16mmφ）上に、予め溶融混練した絶縁樹脂組成物を押し出し法により被覆して、各々絶縁電線を製造した。外径は1.64mm（被覆層の肉厚0.42mm）とした。一部の電線（実施例15）については被覆後、5Mradで電子線照射して架橋を行った。

なお、下記表に示す各成分は下記のものを使用した。

【0060】

（01）エチレン-酢酸ビニル共重合体

EV180（商品名、三井デュポンポリケミカル社製）

VA含有量 33質量%

40

（02）エチレン-酢酸ビニル共重合体

YX-21（商品名、東ソー社製）

VA含有量 41質量%

（03）エチレン-酢酸ビニル共重合体

レバブレン800HV（商品名、ランクセス社製）

VA含有量 80質量%

（04）エチレン-酢酸ビニル共重合体

レバブレンVPKA8784（商品名、ランクセス社製）

50

- V A 含有量 70 質量 %
- (05) エチレン - エチルアクリレート共重合体
A - 714 (商品名、三井デュボンポリケミカル社製)
E A 含有量 25 質量 %
- (06) 三元共重合体アクリルゴム
ベイマックDP (商品名、三井デュボンポリケミカル社製)
- (07) ブロックポリプロピレン
BC3A (商品名：日本ポリプロピレン製)
- (08) 変性ポリプロピレン
ポリボンドP1001 (商品名、ケムチュラ社製) 10
- (09) マレイン酸変性LLDPE
L - 6100M (商品名、日本ポリエチレン社製)
- (10) モノエステルメタクリレート
NK - エステル M - 40G (商品名、新中村化学社製)
- (11) モノエステルメタクリレート
NK - エステル M - 90G (商品名、新中村化学社製)
- (12) モノエステルメタクリレート
NK - エステル M - 230G (商品名、新中村化学社製)
- (13) モノエステルメタクリレート
NK - エステル PHE - 6G (商品名、新中村化学社製) 20
- (14) モノエステルアクリレート
NK - エステル AM - 30G (商品名、新中村化学社製)
- (15) メタロセンポリエチレン
カーネルKF360 (商品名、日本ポリエチレン社製)
- (16) 末端にビニル基を有するシランカップリング剤表面処理水酸化マグネシウム
キスマ5L (商品名、協和化学社製)
- (17) 有機過酸化物
パーヘキサ25B (商品名、日油社製)
- (18) ヒンダートフェノール系老化防止剤
イルガノックス1010 (商品名、チバガイギー社製) 30
- (19) 滑剤
ACポリエチレンNO. 6 (PE - WAX) (商品名、ハネウエル社製)

【0061】

得られた各絶縁電線について、以下の評価試験を行った。結果を表1に示した。

1) 伸び、抗張力

各絶縁電線の伸び (%) と被覆層の抗張力 (MPa) を、JIS C 3005に基づき、標線間25mm、引張速度500mm/分の条件で測定した。伸びおよび抗張力の要求特性はそれぞれ、各々100%以上、10MPa以上である。

2) 難燃性

各絶縁電線について、UL1581の Vertical Flame Test をおこない、合格数を示した (合格数 / N数)。 40

3) 絶縁抵抗 (IR)

各絶縁電線について、JIS C 3005に規定される絶縁抵抗の初期値 (1h) および24時間浸水後 (24h) の絶縁抵抗を測定した。

初期値は100MΩ・km以上、24時間後は20MΩ・km以上が必要である

4) 絶縁破壊電圧 (BDV)

電線を60cmに切り取り、両端の導体を結束し、リング状にしたサンプルを用い、JIS C 3005に基づき、水中耐圧試験を行った。昇圧速度は1kV/秒で破壊電圧を求めた。

またサンプルを20 24時間水中に浸せきしたサンプルについても、水分を拭き取っ 50

た後に、同様な試験を行った。

初期値は20kV以上、水中浸せき後は10kV以上が必要である

5) 電線の量産性

電線の量産性を電線の押し出し可能線速を確認した

○：押し出し速度100m/分以上で外観が良く量産性に問題がない。

×：押し出し速度、外観のいずれかに問題あり。

【0062】

【表 1】

	実施例															比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	1	2	3
第一工程	EV180	10	15	10	10	10												
	YX-21K	30	30	30	10	30	30	30	13	30	30	60	60	30	30			30
	レバソル800HV	30	10	30	10	60	10				30	10	10	30	30			
	VPK8784																	
	A-714	5	5	5	5	5								5	5			
	V-DP			20														
	BC3A	15	15	15	15	15	10	15	10		15	20	20	15	15			15
	P-1001			15														
	L-6100M	10	10	10	10	10					10	10	10	10	10			
	NKエスデル M-40G	5	5	5			2	6	0.14	1	5	5	5	13	5			10
	NKエスデル M-90G																	
	NKエスデル M-230G				5													
	NKエスデル PHE-6G																	
	NKエスデル AM-30G																	
	KF360					5	5											
	KISUMA 5L	0.15	0.1	0.15	0.15	0.15	0.1	0.68	0.68	0.3	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15			0.68
第二工程	ハークサ25B	1	0.8	1	1	1	0.8	0.45	0.45	0.2	1	1	1	1	1			0.45
	イルカソックス1010	1	0.8	1	1	1	0.8	0.45	0.45	0.2	1	1	1	1	1			0.45
	PE-WAX	107.15	86.7	107.15	107.15	107.15	86.7	48.58	52.58	24.72	31.7	107.15	107.15	115.15	107.15	0	0	56.58
	第一工程の樹脂組成物	107.15	86.7	107.15	107.15	107.15	86.7	48.58	52.58	24.72	31.7	107.15	107.15	115.15	107.15	15	60	10
	EV180							10	10	10	10					30		
	YX-21K							10	10	10	10					10		10
	レバソル800HV							10	10	10	10							
	VPK8784																	
	A-714							5	5	5	5					20	20	5
	V-DP	20				20	20	20	20	20	20					15	20	20
	BC3A								5	15						10	10	10
	P-1001																	
	L-6100M																	
	KF360																	
	KISUMA 5L	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	180	200	200	200	200	200
	ハークサ25B															1	1	0.55
	イルカソックス1010	0.2														1	1	0.55
	PE-WAX	0.2					0.55	0.55	0.55	0.8	0.8					1	1	0.55
	引張強さ(MPa)	13.1	12.5	13.2	11.6	10.8	12.2	11.8	12.9	11.6	11.8	14.8	14.2	12.6	15.3	9.8	12.3	9.5
	伸び(%)	210	230	200	230	180	220	250	160	200	200	180	160	160	150	230	240	130
	垂直難燃性	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	3/5	5/5
	IR 1h	800	500	400	220	160	310	300	600	180	190	800	1400	600	1220	400	500	400
	BDV 1h	110	100	120	60	35	70	80	130	35	45	150	500	150	150	25	35	20
	BDV 24h	26	30	26	24	24	28	28	24	24	24	30	30	28	23	24	24	15
	BDV 24h	15	16	16	13	15	12	16	13	11	13	15	15	15	16	6	9	3
	量産性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

表 1 に示すように、比較例 1 ～ 3 では、24 時間水中に浸せき後の絶縁破壊電圧が必要とされる値に達していない。また、比較例 1 および 3 では、抗張力の要求特性をみたさず、加えて、引用例 2 では難燃性に難があり、引用例 3 では量産性に難があった。これに対して、実施例 1 ～ 15 では、いずれの評価試験においても問題のない結果となった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 8 F 255/00	(2006.01)	C 0 8 F 255/00		
C 0 8 F 265/06	(2006.01)	C 0 8 F 265/06		
H 0 1 B 3/00	(2006.01)	H 0 1 B 3/00	A	
H 0 1 B 3/44	(2006.01)	H 0 1 B 3/44	M	
H 0 1 B 7/295	(2006.01)	H 0 1 B 3/44	P	
		H 0 1 B 7/34	B	

F ターム(参考) 4J002 BB03X BB05X BB06X BB07X BB08X BB12X BB15X BB17X BB21X BG04X
 BN03W BN12W DE076 DE146 DE236 DE286 DJ006 FB096 FB106 FB136
 FB146 FD010 FD070 FD130 FD136 FD170 GQ01
 4J026 AA11 AA12 AA13 AA14 AA43 AA45 AC01 AC02 AC04 AC07
 BA27 BA30 DB05 DB30 DB32 FA02 GA02 GA09
 5G303 AA06 AB20 BA12 CA09 CB01 CB17
 5G305 AA02 AA14 AB25 BA15 CA01 CA07 CA08 CA51 CC03 CD05
 CD13 DA23
 5G315 CA03 CB02 CB06 CC08 CD04