

(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2006-83249

(P2006-83249A)

(43) 公開日 平成18年3月30日(2006.3.30)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8J 3/20 (2006.01)	CO8J 3/20 B	4FO70
CO1B 31/02 (2006.01)	CO1B 31/02 IO1F	4G146
CO8J 3/11 (2006.01)	CO8J 3/11 CEQ	4J002
CO8K 3/04 (2006.01)	CO8K 3/04	4J037
CO8L 21/00 (2006.01)	CO8L 21/00	5G301
審査請求 未請求 請求項の数 10 OL (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-267986 (P2004-267986)	(71) 出願人	301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(22) 出願日	平成16年9月15日 (2004.9.15)	(74) 代理人	100066005 弁理士 吉田 俊夫
		(74) 代理人	100114351 弁理士 吉田 和子
		(72) 発明者	後藤 正男 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
		(72) 発明者	来栖 史代 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ナノカーボン配合ゴム組成物分散溶液の製造方法

(57) 【要約】

【課題】良好な分散性でナノカーボンが配合されたゴム組成物を有機溶剤に分散させたナノカーボン配合ゴム組成物分散溶液の製造方法を提供する。

【解決手段】ゴムに、補強材および/または充填材配合剤、好ましくはナノカーボン以外の配合剤を混練配合した後、ナノカーボンを混練配合することにより得られたナノカーボン配合ゴム組成物を有機溶剤に分散させることによって達成される。可塑剤が用いられる場合には、ナノカーボン配合ゴム組成物の有機溶剤への分散に先立って、補強材および/または充填材配合剤、好ましくはナノカーボンおよび可塑剤以外の配合剤を混練配合した後、ナノカーボンを混練配合し、さらに可塑剤が混練配合される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴムに、補強材および/または充填材配合剤を混練配合した後、ナノカーボンを混練配合することを特徴とするナノカーボン配合ゴム組成物の製造方法。

【請求項 2】

ゴムに、補強材および/または充填材配合剤を混練配合した後、ナノカーボンを混練配合し、さらに可塑剤を配合することを特徴とするナノカーボン配合ゴム組成物の製造方法。

【請求項 3】

ゴムに、ナノカーボン以外の配合剤を混練配合した後、ナノカーボンを混練配合することを特徴とするナノカーボン配合ゴム組成物の製造方法。

10

【請求項 4】

ゴムに、ナノカーボンおよび可塑剤以外の配合剤を混練配合した後、ナノカーボンを混練配合し、さらに可塑剤を混練配合することを特徴とするナノカーボン配合ゴム組成物の製造方法。

【請求項 5】

ナノカーボンが、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、コクーン、カーボンナノコイル/マイクロコイル、フラーレンおよびこれらの誘導体の少なくとも一種である請求項 1、2、3 または 4 記載のナノカーボン配合ゴム組成物の製造方法。

【請求項 6】

ゴムが、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレンゴム、シリコンゴム、ヒドリンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、ウレタンゴムおよびクロロスルホン化ポリエチレンゴムの少なくとも一種である請求項 1、2、3 または 4 記載のナノカーボン配合ゴム組成物の製造方法。

20

【請求項 7】

請求項 1、2、3 または 4 記載の方法により製造されたナノカーボン配合ゴム組成物を有機溶剤に分散させたナノカーボン配合ゴム組成物分散溶液。

【請求項 8】

請求項 7 記載のナノカーボン配合ゴム組成物分散溶液を自然乾燥により乾燥せしめたナノカーボン配合ゴム乾燥体。

30

【請求項 9】

請求項 7 記載のナノカーボン配合ゴム組成物分散溶液を、そこに添加した加硫剤を用いて加硫せしめたナノカーボン配合ゴム加硫物。

【請求項 10】

$10^4 \sim 10^{-3}$ ($\cdot \text{cm}$) の体積固有抵抗を示す導電性が求められる材料として用いられる請求項 8 または 9 記載のナノカーボン配合ゴムの乾燥体または加硫物。

【請求項 11】

金属、ゴム、プラスチック、生分解性材料、紙、セラミックまたはガラス基質の皮膜形成材料として用いられる請求項 7 記載のナノカーボン配合ゴム組成物分散溶液。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノカーボン配合ゴム組成物の製造方法に関する。更に詳しくは、良好な分散性でナノカーボンが配合されたゴム組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、非特許文献 1 に記載されているカーボンナノチューブに代表されるようにナノカーボンが注目され、非特許文献 2 ~ 6 にみられるように、これらの応用例としてナノカーボンをバイオセンサー用電極材料に用いられた論文が多数発表されている。

50

【非特許文献1】Nature 354巻 56頁(1991)

【非特許文献2】Bioelectrochem. Bioenerg. 41巻 121頁 (1996)

【非特許文献3】Electroanalysis 14巻 1609頁 (2002)

【非特許文献4】J. Am. Chem. Soc. 125巻 2408頁 (2003)

【非特許文献5】Ana. Chem. 75巻 2075頁 (2003)

【非特許文献6】Electrochem. Commun. 5巻 689頁 (2003)

【0003】

しかるに、これらは単にミネラルオイル中にカーボンナノチューブを混ぜただけであり、製品化にはほど遠く、また多種類の製品への応用の広がりを持たないものである。

【0004】

一方、ナノカーボンをゴム中に分散してゴムの形態にできれば、電極材料ばかりでなく、多方面への応用が期待できる材料となる可能性があり、例えば特許文献1には、ゴム10重量部に対して、カーボンナノチューブを0.1~150重量部含有させた、良好な加工性を有し、高発熱性、破壊特性が改良されたゴム組成物およびその製造方法が提案されている。

【特許文献1】特開2004-210830号公報

【0005】

ここで、ゴム組成物を混合する際には、ゴムと各種配合剤との分散性が重要となるが、上述した特許文献1に開示されている如く、カーボンナノチューブをゴムに分散後、各種配合剤を配合した場合には、配合剤の凝集が解消されず、所望の特性を有するゴムは得ることができないといった問題があった。

【0006】

また、有機溶剤にゴム組成物を混合してゴム溶液とする際には、ゴムと各種配合剤の有機溶剤中への分散性が重要となるが、単に有機溶剤中にゴムと各種配合剤を混合するだけでは、やはり配合剤の凝集が解消されず、所望の特性を有するゴム溶液は得ることができないといった問題があった。すなわち、有機溶剤への分散性に優れたゴム溶液を得るには、各種配合物を添加したゴム組成物を有機溶剤に混合する際、あらかじめゴム組成物の段階で配合剤の分散が良好な状態である必要がある。

【0007】

このように、ゴムへの配合物質の添加の際、常に問題となるのは配合物質のゴムへの分散性である。これは、配合物質分散性の良否により成形体の特性が左右されるためであり、良好な分散を得るための従来の配合法としては、ゴムと配合物質に応じて、経験則により混練配合条件が設定されるというものであった。しかるに、新規な配合物質であるナノカーボンに関しては、その混練配合順序が確立されていなかったため、通常行われている如くナノカーボンを他の配合剤と共に混合配合すると、分散性が悪く、成形特性、成形体特性、製品特性として十分なゴム組成物が得られず、またこのゴム組成物を有機溶剤中に混合したゴム溶液に関しても、ナノカーボンの凝集から生じる分散不良が生じていた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、良好な分散性でナノカーボンが配合されたゴム組成物の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

かかる本発明の目的は、ゴムに、補強材および/または充填材配合剤、好ましくはナノカーボン以外の配合剤を混練配合した後、ナノカーボンを混練配合し、ナノカーボン配合ゴム組成物を製造することによって達成される。可塑剤が用いられる場合には、補強材および/または充填材配合剤、好ましくはナノカーボンおよび可塑剤以外の配合剤を混練配合した後、ナノカーボンを混練配合し、さらに可塑剤が混練配合される。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【0010】

ナノカーボンをゴムに混練配合するに際して、あらかじめゴムに、補強材および/または充填材配合剤、好ましくはナノカーボン以外の配合剤を混練配合した後、ナノカーボンを混練配合し、ナノカーボン配合ゴム組成物を製造することにより、また可塑剤が用いられる場合には、補強材および/または充填材配合剤、好ましくはナノカーボンおよび可塑剤以外の配合剤を混練配合した後、ナノカーボンを混練配合し、さらに可塑剤を混練配合することにより得られたゴム組成物は、それを有機溶剤中に混合することにより、良好な分散性をするゴム組成物分散溶液を得ることができる。

【0011】

また、ナノカーボン配合ゴム組成物を有機溶剤中に良好に分散させたゴム組成物分散溶液より得られる乾燥体もしくは加硫体は、各ナノカーボンの特性を反映し、導電性、強度、耐摩擦摩耗性、耐熱性などに優れており、またナノカーボンの配合量が少量で足りるため、材料の軽量化も期待できるといった優れた効果を奏する。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

ゴムとしては、(水素化)ニトリルゴム、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレンゴム、シリコンゴム、ヒドリンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、ウレタンゴムおよびクロロスルホン化ポリエチレンゴムの少なくとも一種などが挙げられ、また熱可塑性エラストマーも含まれる。

20

【0013】

ナノカーボンとしてはカーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、コクーン、カーボンナノコイル/マイクロコイル、フラレンまたはこれらの誘導体などを挙げることができる。このうちカーボンナノチューブとしては、アーク放電法、気相成長法またはレーザー蒸発法のいずれかの方法で製造されたものが用いられ、また構造的には、多層または単層のカーボンナノチューブのいずれをも用いることができる。

【0014】

また、可塑剤としては、例えばDOPなどのフタル酸エステル系、DOAなどのアジピン酸エステル系、DOSなどのセバシン酸エステル系、DOZなどのアゼライン酸エステル系、その他ポリエーテル系、エポキシ系のもなどが挙げられる。

30

【0015】

ナノカーボンおよび可塑剤以外の配合剤としては、カーボンブラック、白色カーボンなどの補強材または充填材が挙げられ、他の充填材としては、グラファイト、金属粉末、金属酸化物粉末などが、またそれ以外の他の配合剤としては加硫剤、加硫助剤、ステアリン酸、パルミチン酸、パラフィンワックス等の加工助剤、老化防止剤などを挙げることができる。

【0016】

カーボンブラックとしてはファーネスブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラック、ガスブラック、オイルブラック、アセチレンブラックなどを挙げることができる。また、白色カーボンとしては、シリカ、タルク、クレーなどが挙げられる。

40

【0017】

金属粉末、金属酸化物粉末としては、ニッケル、銅、銀、コバルト、アルミニウム、パラジウム、セレンカドミウム、インジウムスズ酸化物(ITO)、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化スズなどの粉末を挙げることができる。

【0018】

ナノカーボンのゴムへの混練配合は、ゴムに補強材および充填材(これら両者は同一物質であり得る)の少なくとも一種よりなる配合剤を混練配合した後、好ましくはナノカーボン以外の各種配合剤を混練配合した後、ナノカーボンを混練配合することにより行われる。

50

【0019】

さらに、可塑剤が用いられた場合には、ナノカーボンを混練配合した後に可塑剤が混練配合される。ナノカーボン以外の他の配合剤と共に可塑剤を混練配合した場合あるいはナノカーボンと共に混練配合した場合には、いずれも分散不良となり好ましくない。

【0020】

このような混練配合方法により、ナノカーボンを配合する前のゴム混練物の固さがナノカーボンの分散に最適な状態となり、ナノカーボンの凝集を解消し、分散性が良好で、成形特性、成形体特性、製品特性に優れたナノカーボン配合ゴム組成物を得ることができ、得られたゴム組成物を有機溶剤中に混合すると、分散性が良好なゴム溶液を得ることができる。

10

【0021】

ゴム組成物を製造する混練手段としては、オープンロール、バンバリミキサ、ニーダ、ヘンシェルミキサなどが挙げられる。また、ゴム組成物を溶解してゴム分散溶液とするための溶剤としては、トルエン、メチルエチルケトンまたはこれらの混合物などが挙げられ、ゴム組成物と有機溶剤の攪拌混合手段としては、ペラー、ヘンシェルミキサ、ビーズミルなどを挙げることができる。

【0022】

また、ナノカーボン配合ゴム溶液の乾燥体もしくは加硫物の形成は、加硫剤が配合されていないゴム組成物の場合には自然乾燥法により、加硫剤が配合されている場合は加硫温度を一定時間かける加硫法により形成される。加硫剤としては有機過酸化物、イオウなどをを用いることができる。

20

【0023】

得られた乾燥体もしくは加硫物は、金属、ゴム、プラスチック、生分解性材料、紙、セラミック、ガラスなどの各種基質に対して皮膜を形成させる。

【実施例】

【0024】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0025】

比較例1、実施例1～3

水素化ニトリルゴム(日本ゼオン製品ゼットポール)100g、補強材系黒色カーボン(ファースブラック;東海カーボン製品シート)130g、亜鉛華5g、老化防止剤(大内新興化学工業製品アンチ445)2.5gおよび加硫剤としての有機過酸化物(ゼオン化成製品ジクミルパーオキサイド)6gを、あらかじめロールにて4バッチ混練配合した。この際、補強材系黒色カーボンはポリマーに最初に配合した。ついで、それぞれのバッチに、多層カーボンナノチューブ(サイエンスラボラトリーズ製品)0、5、10または20gを添加してロールにて混練配合し、水素化NBR組成物を得た。この水素化NBR組成物(固形物)各20gを、トルエンとメチルエチルケトンを体積比で9:1に混合した有機溶剤100ml中にペラーで攪拌混合した。得られたゴム溶液を、ガラス棒を用いてガラス板上に厚さ約0.1mmで塗布した。このガラス板を、オープン中で180、10分間加硫後、体積固有抵抗(三菱化学製品LORESTA-FPで測定)を測定した。結果を表1に示す。また、目視による分散状態とは、加硫後の段階におけるカーボンナノチューブの分散状態を示している。

30

40

表1

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3
カーボンナノチューブ(g)	0	5	10	20
体積固有抵抗(・cm)	700×10^6	950	20	7
目視による分散状態	-	良好	良好	良好

【0026】

比較例2、実施例4～6

比較例1および実施例1～3において、有機過酸化物は配合せず、ゴム溶液を形成したガラス板を室温乾燥し、体積固有抵抗の測定および分散状態の確認が行われた。得られた結

50

果は、次の表 2 に示される。

	比較例 2	実施例 4	実施例 5	実施例 6
カーボンナノチューブ (g)	0	5	10	20
体積固有抵抗 ($\cdot \text{cm}$)	900×10^6	1000	50	9
目視による分散状態	-	良好	良好	良好

【 0 0 2 7 】

比較例 3 ~ 5

実施例 1~3において、水素化ニトリルゴム組成物として、1cm角にカットした水素化ニトリルゴム100g、補強材系黒色カーボン(シート)130g、亜鉛華5g、老化防止剤2.5gおよび有機過酸化物6gを3パッチ準備し、それぞれのパッチにカーボンナノチューブを5、10または20g加え、ヘンシェルミキサでゆっくり混合したものが用いられた。この水素化NBR組成物(固形物)各20gを、トルエンとメチルエチルケトンとを体積比で9:1に混合した有機溶剤100ml中にペラーで攪拌混合した。得られたゴム溶液を、ガラス棒を用いてガラス板上に厚さ約0.1mmで塗布した。このガラス板を、オープン中で180、10分加硫したが、加硫後に皮膜表面に凝集塊が生じ、分散(目視評価)が良好な加硫ゴムは得られなかった。

10

【 0 0 2 8 】

比較例 6 ~ 8

実施例 1~3において、水素化ニトリルゴム組成物として、水素化ニトリルゴム100gとした3パッチに最初にカーボンナノチューブを5、10または20gロールにて混練配合し、次いで各パッチに補強材系黒色カーボン(シート)130g、亜鉛華5g、老化防止剤2.5gおよび有機過酸化物6gをロールにて混練配合したものが用いられた。この水素化NBR組成物(固形物)各20gを、トルエンとメチルエチルケトンとを体積比で9:1に混合した有機溶剤100ml中にペラーで攪拌混合した。得られたゴム溶液を、ガラス棒を用いてガラス板上に厚さ約0.1mmで塗布した。このガラス板を、オープン中で180、10分加硫したが、加硫後に皮膜表面に凝集塊が生じ、分散(目視評価)が良好な加硫ゴムは得られなかった。

20

【産業上の利用可能性】

【 0 0 2 9 】

ナノカーボンをゴム組成物分散溶液であるゴム溶液中に良好な状態で分散したのから得られた乾燥体もしくは加硫体は、一般にゴム100重量部当たり約1~40重量部添加されたナノカーボンにより、 $10^4 \sim 10^{-3}$ ($\cdot \text{cm}$)オーダーの体積固有抵抗を示すので、このような体積固有抵抗を示す導電性が求められる材料、例えば体積固有抵抗 $10^0 \sim 10^4$ ($\cdot \text{cm}$)のオーダーで抵抗体、電極材料となり、高圧ケーブル半導電層、アース棒、面状発熱体、電極材料、めっき材料などに用いられ、さらに体積固有抵抗 $10^{-3} \sim 10^0$ ($\cdot \text{cm}$)のオーダーで電磁波シールド材料に用いることができる。また、バイオセンサー用電極材料としての応用も可能である。

30

【手続補正書】

【提出日】平成17年7月20日(2005.7.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ゴムに、補強材および/または充填材配合剤を混練配合した後、ナノカーボンを混練配合することにより得られたナノカーボン配合ゴム組成物を有機溶剤に分散させることを特徴とするナノカーボン配合ゴム組成物分散溶液の製造方法。

【請求項2】

ゴムに、補強材および/または充填材配合剤を混練配合した後、ナノカーボンを混練配

合し、さらに可塑剤を配合することにより得られたナノカーボン配合ゴム組成物を有機溶剤に分散させることを特徴とするナノカーボン配合ゴム組成物分散溶液の製造方法。

【請求項 3】

ゴムに、ナノカーボン以外の配合剤を混練配合した後、ナノカーボンを混練配合することにより得られたナノカーボン配合ゴム組成物を有機溶剤に分散させることを特徴とするナノカーボン配合ゴム組成物分散溶液の製造方法。

【請求項 4】

ゴムに、ナノカーボンおよび可塑剤以外の配合剤を混練配合した後、ナノカーボンを混練配合し、さらに可塑剤を混練配合することにより得られたナノカーボン配合ゴム組成物を有機溶剤に分散させることを特徴とするナノカーボン配合ゴム組成物分散溶液の製造方法。

【請求項 5】

ナノカーボンが、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、コクーン、カーボンナノコイル/マイクロコイル、フラーレンおよびこれらの誘導体の少なくとも一種である請求項 1、2、3 または 4 記載のナノカーボン配合ゴム組成物分散溶液の製造方法。

【請求項 6】

ゴムが、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレンゴム、シリコンゴム、ヒドリンゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、ウレタンゴムおよびクロロスルホン化ポリエチレンゴムの少なくとも一種である請求項 1、2、3 または 4 記載のナノカーボン配合ゴム組成物分散溶液の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のナノカーボン配合ゴム組成物分散溶液を自然乾燥により乾燥せしめたナノカーボン配合ゴム乾燥体。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のナノカーボン配合ゴム組成物分散溶液を、そこに添加した加硫剤を用いて加硫せしめたナノカーボン配合ゴム加硫物。

【請求項 9】

金属、ゴム、プラスチック、生分解性材料、紙、セラミックまたはガラス基質の皮膜形成材料として用いられる請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のナノカーボン配合ゴム組成物分散溶液。

【請求項 10】

$10^4 \sim 10^{-3}$ ($\cdot \text{cm}$) の体積固有抵抗を示す導電性が求められる材料として用いられる請求項 7 または 8 記載のナノカーボン配合ゴムの乾燥体または加硫物。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

本発明は、ナノカーボン配合ゴム組成物分散溶液の製造方法に関する。更に詳しくは、良好な分散性でナノカーボンが配合されたゴム組成物分散溶液の製造方法に関する。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

本発明の目的は、良好な分散性でナノカーボンが配合されたゴム組成物を有機溶剤に分散させたナノカーボン配合ゴム組成物分散溶液の製造方法を提供することにある。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

かかる本発明の目的は、ゴムに、補強材および/または充填材配合剤、好ましくはナノカーボン以外の配合剤を混練配合した後、ナノカーボンを混練配合することにより得られたナノカーボン配合ゴム組成物を有機溶剤に分散させることによって達成される。可塑剤が用いられる場合には、ナノカーボン配合ゴム組成物の有機溶剤への分散に先立って、補強材および/または充填材配合剤、好ましくはナノカーボンおよび可塑剤以外の配合剤を混練配合した後、ナノカーボンを混練配合し、さらに可塑剤が混練配合される。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

ナノカーボンをゴムに混練配合するに際して、あらかじめゴムに、補強材および/または充填材配合剤、好ましくはナノカーボン以外の配合剤を混練配合した後、ナノカーボンを混練配合し、ナノカーボン配合ゴム組成物を製造することにより、また可塑剤が用いられる場合には、補強材および/または充填材配合剤、好ましくはナノカーボンおよび可塑剤以外の配合剤を混練配合した後、ナノカーボンを混練配合し、さらに可塑剤を混練配合することにより得られたゴム組成物を有機溶剤中に混合することにより、良好な分散性をするゴム組成物分散溶液を得ることができる。

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 9 C	1/44	(2006.01)	C 0 9 C	1/44		
H 0 1 B	1/24	(2006.01)	H 0 1 B	1/24	E	
			H 0 1 B	1/24	Z	

(72)発明者 小出 哲

茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72)発明者 中村 秀明

茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72)発明者 軽部 征夫

茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

Fターム(参考) 4F070 AA04 AA05 AA06 AA07 AA08 AA09 AA12 AA23 AA30 AA52
 AA53 AA60 AC04 AC56 AE28 CA11 CA16 FB05 FB07
 4G146 AA07 AA11 AB10 AD37 BA03 BA04 CB10 CB32 CB34 CB35
 4J002 AC001 AC011 AC031 AC061 AC071 AC081 AC091 AC111 BB151 BB181
 BB271 BD121 BG041 CF031 CH041 CK021 DA046 DA048 DA079 DA089
 DA099 DA119 DE099 DE109 DE139 DE149 DJ018 DJ038 DJ048 EH097
 EH147 FD018 FD027 FD149 GQ02
 4J037 AA01 CC06 EE08
 5G301 DA18 DA42 DD04 DD06 DD09 DD10