

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-524497

(P2019-524497A)

(43) 公表日 令和1年9月5日(2019.9.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 1/08 (2006.01)	B 3 2 B 1/08 B	3 H 1 1 1
C 0 8 F 14/18 (2006.01)	C 0 8 F 14/18	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 D	4 J 1 0 0
F 1 6 L 11/04 (2006.01)	F 1 6 L 11/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2019-503731 (P2019-503731)	(71) 出願人	513092877
(86) (22) 出願日	平成29年7月24日 (2017.7.24)		ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ
(85) 翻訳文提出日	平成31年1月24日 (2019.1.24)		イタリー エス. ビー. エー.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2017/068586		イタリア国 イー 2 0 0 2 1 ミラノ ボ
(87) 国際公開番号	W02018/019751		ッラーテ, ヴィアーレ ロンバルディア
(87) 国際公開日	平成30年2月1日 (2018.2.1)		, 2 0
(31) 優先権主張番号	62/367, 088	(74) 代理人	110002077
(32) 優先日	平成28年7月26日 (2016.7.26)		園田・小林特許業務法人
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(72) 発明者	ファントーニ, マッテオ
(31) 優先権主張番号	17150844.3		イタリア国 2 0 0 2 0 ミラノ ヴァン
(32) 優先日	平成29年1月10日 (2017.1.10)		ザゲッロ, ヴィア 2 5 アプリーレ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	1 2
			アポストロ, マルコ
			イタリア国 2 0 0 3 0 ミラノ セナー
			ゴ, ヴィア 2 4 マッジョ 1 6
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料ホース

(57) 【要約】

本発明は、金属めっきされたエラストマーから作製される燃料ホースおよびその製造方法に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの層 [層 L] を備えるホースであって、前記層 L が少なくとも 1 つのエラストマーを含む組成物から作製され、内部表面 [表面 (S_i)] と外部表面 [表面 (S_{e-NM})] とを有しており、前記表面 (S_{e-NM}) が窒素含有基 [基 (N)] と少なくとも 1 つの金属化合物 [化合物 (M)] とを含む、ホース。

【請求項 2】

前記エラストマーが、少なくとも 1 つの (過) フッ素化モノマーおよび / または少なくとも 1 つの水素化モノマーに由来する繰り返し単位を含む、請求項 1 に記載のホース。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 つの (過) フッ素化モノマーが、

- $C_3 \sim C_8$ パーフフルオロオレフィン；
- $C_2 \sim C_8$ 水素化フルオロオレフィン；
- クロロおよび / またはプロモおよび / またはヨード $C_2 \sim C_6$ フルオロオレフィン；
- $CH_2 = CH - R_{f0}$ (式中、 R_{f0} は、 $C_1 \sim C_6$ (パー) フルオロアルキルまたは 1 つ以上のエーテル基を有する $C_1 \sim C_6$ (パー) フルオロオキシアルキルである) ；
- $CH_2 = CFOR_{f1}$ (式中、 R_{f1} は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロまたはパーフルオロアルキル基、例えば CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 などである) ；
- $CF_2 = CFOR_{f2}$ (式中、 R_{f2} は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたは (パー) フルオロアルキル基、例えば CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 など； $C_1 \sim C_{12}$ オキシアルキル基、例えばパーフルオロ - 2 - プロポキシ - プロピルなど；式 - CF_2OR_{f3} (式中、 R_{f3} は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロもしくはパーフルオロアルキルまたは 1 つ以上のエーテル基を含む $C_1 \sim C_6$ (パー) フルオロオキシアルキル基、例えば - $C_2F_5 - O - CF_3$ などであるか、または R_{f2} は、カルボン酸基またはスルホン酸基、その酸、酸ハロゲン化物、または塩形態を含む) の基である) ；
- フルオロジオキソール；
- フルオロシラン

を含む群から選択される、請求項 2 に記載のホース。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つの水素化モノマーが、 $C_2 \sim C_8$ 非フッ素化オレフィン (OI) ；ジエンモノマー；ビニルモノマー；アクリルモノマー；スチレンモノマー；ニトリルゴム；およびケイ素含有モノマー

を含む群から選択される、請求項 2 に記載のホース。

【請求項 5】

前記エラストマーが、(パー) フルオロエラストマーまたはシリコンエラストマーである、請求項 1 に記載のホース。

【請求項 6】

前記 (パー) フルオロエラストマーが、

- $C_3 \sim C_8$ パーフフルオロオレフィン、例えば、テトラフルオロエチレン (TFE) およびヘキサフルオロプロペン (HFP) など；
- $C_2 \sim C_8$ の水素化フルオロオレフィン、例えばフッ化ビニリデン (VDF) 、フッ化ビニル、1, 2 - ジフルオロエチレン、およびトリフルオロエチレン (TrFE) など；
- $CF_2 = CFOR_{f1}$ (式中、 R_{f1} は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロまたはパーフルオロアルキル基、例えば CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 など、または式 - $CFOCF_2OR_{f2}$ (式中、 R_{f2} は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロまたはパーフルオロアルキル基、例えば CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 などである) の基である) ；
- フルオロシラン、例えば $CF_3 - C_2H_4 - Si(R_{f3})_3$ (式中、 R_{f3} の各々は、 $C1$ 、 $C_1 \sim C_3$ アルキルまたは $C_1 \sim C_3$ アルコキシから独立して選択される) な

ど、および $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 - \text{Si}(\text{R}_{f4})_3$ (式中、 R_{f4} の各々は、H、F および $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキルから選択される)

に由来する繰り返し単位を含む、請求項 5 に記載のホース。

【請求項 7】

前記 (パー) フルオロエラストマーが、特定の繰り返し単位に結合したペンダント基としてまたは前記ポリマー鎖の末端基としてのいずれかで硬化部位を含み、前記硬化部位が少なくとも 1 個のヨウ素または臭素原子、より好ましくは少なくとも 1 個のヨウ素原子を含む、請求項 5 または 6 に記載のホース。

【請求項 8】

前記 (パー) フルオロエラストマーが、組成物 (i) ~ (ix)、

(i) フッ化ビニリデン (VDF) 35 ~ 85 %、ヘキサフルオロプロペン (HFP) 10 ~ 45 %、テトラフルオロエチレン (TFE) 0 ~ 30 %、パーフルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) 0 ~ 15 %、ビス - オレフィン (OF) 0 ~ 5 % ;

(ii) フッ化ビニリデン (VDF) 50 ~ 80 %、パーフルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) 5 ~ 50 %、テトラフルオロエチレン (TFE) 0 ~ 20 %、ビス - オレフィン (OF) 0 ~ 5 % ;

(iii) フッ化ビニリデン (VDF) 20 ~ 30 %、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 非フッ素化オレフィン (OL) 10 ~ 30 %、ヘキサフルオロプロペン (HFP) および / またはパーフルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) 18 ~ 27 %、テトラフルオロエチレン (TFE) 10 ~ 30 %、ビス - オレフィン (OF) 0 ~ 5 % ;

(iv) テトラフルオロエチレン (TFE) 50 ~ 80 %、パーフルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) 20 ~ 50 %、ビス - オレフィン (OF) 0 ~ 5 % ;

(v) テトラフルオロエチレン (TFE) 45 ~ 65 %、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 非フッ素化オレフィン (OL) 20 ~ 55 %、フッ化ビニリデン 0 ~ 30 %、ビス - オレフィン (OF) 0 ~ 5 % ;

(vi) テトラフルオロエチレン (TFE) 32 ~ 60 % モル %、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 非フッ素化オレフィン (OL) 10 ~ 40 %、パーフルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) 20 ~ 40 %、フルオロビニルエーテル (MOVE) 0 ~ 30 %、ビス - オレフィン (OF) 0 ~ 5 % ;

(vii) テトラフルオロエチレン (TFE) 33 ~ 75 %、パーフルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) 15 ~ 45 %、フッ化ビニリデン (VDF) 5 ~ 30 %、ヘキサフルオロプロペン HFP 0 ~ 30 %、ビス - オレフィン (OF) 0 ~ 5 % ;

(viii) フッ化ビニリデン (VDF) 35 ~ 85 %、フルオロビニルエーテル (MOVE) 5 ~ 40 %、パーフルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) 0 ~ 30 %、テトラフルオロエチレン (TFE) 0 ~ 40 %、ヘキサフルオロプロペン (HFP) 0 ~ 30 %、ビス - オレフィン (OF) 0 ~ 5 % ;

(ix) テトラフルオロエチレン (TFE) 20 ~ 70 %、フルオロビニルエーテル (MOVE) 30 ~ 80 %、パーフルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) 0 ~ 50 %、ビス - オレフィン (OF) 0 ~ 5 %

から選択されるフルオロエラストマーであり、量がモル % として与えられる、請求項 5 ~ 7 のいずれか一項に記載のホース。

【請求項 9】

前記基 (N) が、アミノ、アミド、イミノ、ニトリル、ウレタンおよび尿素基を含む群から選択される、請求項 1 に記載のホース。

【請求項 10】

前記化合物 (M) が、Ni、Cu、Pd、Co、Ag、Au、Pt、Sn およびそれらの合金からなる群から選択される少なくとも 1 つの金属を含む、請求項 1 に記載のホース。

【請求項 11】

前記ホースが、前記層 (L) の前記外部表面上に、もう 1 つの層 [層 (L₂)] を備え

10

20

30

40

50

、前記層（ L_2 ）が、請求項４に記載の少なくとも１つの水素化モノマー由来の繰り返し単位を含む少なくとも１つのエラストマーを含む組成物から作製される、請求項１に記載のホース。

【請求項１２】

燃料タンクから吸い上げた燃料をエンジンの燃料噴射弁に供給または輸送する方法であって、前記燃料の前記供給または輸送が、請求項１～１１のいずれか一項に記載のホースを用いて行われる、方法。

【請求項１３】

ホースを製造するための方法であって、

- （ i ）少なくとも１つのエラストマーを含む組成物〔組成物（ C ）〕を提供する工程と；
- （ ii ）前記組成物（ C ）を加工して、内部表面〔表面（ S_i ）〕と外部表面〔表面（ S_e ）〕とを有するホースを提供する工程と；
- （ iii ）窒素含有基〔基（ N ）〕を前記表面（ S_e ）上に形成して、窒素含有外部表面〔表面（ S_{e-N} ）〕を有するホースを提供する工程と；
- （ iv ）前記表面（ S_{e-N} ）を、少なくとも１つの金属化触媒を含む組成物〔組成物（ $C1$ ）〕と接触させて、基（ N ）と少なくとも１つの金属化触媒とを含有する外部表面〔表面（ S_{e-Nc} ）〕を有するホースを提供する工程と；
- （ v ）前記表面（ S_{e-Nc} ）を、少なくとも１つの金属化合物〔化合物（ $M1$ ）〕を含有する組成物〔組成物（ $C2$ ）〕と接触させて、ホースに内部表面〔表面（ S_i ）〕と外部表面〔表面（ S_{e-NM} ）〕とを設ける工程であって、前記表面（ S_{e-NM} ）が基（ N ）と少なくとも１つの化合物（ M ）とを含む工程とを含む方法。

10

20

【請求項１４】

前記方法が、工程（ v ）の後に、少なくとも１つの金属化合物〔化合物（ $M2$ ）〕を含有する組成物〔組成物（ $C3$ ）〕を前記表面（ S_{e-NM} ）上に適用し、基（ N ）と少なくとも２つの化合物（ M ）とを含む外部表面（ S_{e-NMM} ）を設ける工程（ vi ）を含む、請求項１３に記載の方法。

【請求項１５】

前記方法が、前記工程（ v ）または前記工程（ vi ）の後に、少なくとも１つの水素化エラストマーを含有する組成物〔組成物（ $C4$ ）〕を適用して、前記少なくとも１つの層の前記外部表面上に層〔層（ L_2 ）〕を設ける工程（ vii ）を含む、請求項１３または１４に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

関連出願の相互参照

本出願は、２０１６年７月２６日出願の米国仮特許出願第６２／３６７０８８号に対するおよび２０１７年１月１０日出願の欧州特許出願第１７１５０８４４．３号に対する優先権を主張するものであり、これらの出願のそれぞれの全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

40

【０００２】

本発明は、エラストマー組成物から作製される燃料ホースおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【０００３】

（パー）フルオロエラストマーは、主に、分子中に存在している炭素－フッ素結合の強度のため、比較的化学的に不活性であり、熱的に安定なポリマーであることが知られている。

【０００４】

それらの性質のため、（パー）フルオロエラストマーは、高温に耐性があるなど、高性

50

能を提供することができるエラストマー材料を必要とする多くの用途において望ましい。

【0005】

しかしながら、油およびガス、エレクトロニクス、自動車、ならびに宇宙空間の分野の非常に多くの用途は、例えば、電気導電率および熱伝導率を有するかまたはガスおよび液体に対するバリアを提供するために（パー）フルオロエラストマーを必要とする。

【0006】

上記の性質を有する（パー）フルオロエラストマーを提供する目的に関して、金属を（パー）フルオロエラストマーに接着剤により結合することが当技術分野において提案されている。

【0007】

従来のアプローチ、例えば蒸気コーティング、スパッタリングまたはイオン衝撃法などは、金属表面を化学的または物理的に粗くし、次いで熱融着を行うか、または最外フルオロポリマー層と金属との間の接着剤層（プライマーとも呼ばれる）の媒介物（フルオロポリマー製の追加のトップコート（外）層に対する優れた接着特性も有する必要がある）を用いて接着することを含む。

【0008】

例えば、国際公開第2013/101822号パンフレット（3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.）には、チタンの薄い層によってフルオロエラストマー材料に結合した導電性金属被覆層を担持する上記フルオロエラストマー材料が開示されている。上記材料を製造する方法は、（a）フルオロエラストマー材料を提供する工程と、任意選択的に（d）フルオロエラストマーを酸素プラズマにさらす工程と、（b）蒸気コーティング方法によってチタン金属の層をフルオロエラストマー材料に適用する工程と、（c）蒸気コーティング方法によって金属被覆層をフルオロエラストマー材料に適用する工程と、任意選択的に（e）フルオロエラストマーを電気めっきする工程とを含む。

【0009】

しかしながら、高性能ポリマー - 特に、（パー）フルオロエラストマーおよびシリコンゴムなど - は、低表面エネルギーを有し、したがって金属材料に対して不十分な接着性を有する。

【0010】

このように、従来の方法を使用して金属層がコートされた高性能ポリマーは、基材から金属コーティングが簡単に剥離することおよびコーティングの不十分な耐久性などの問題を生じ得る。

【0011】

特に、エラストマーの表面に適用される金属層の欠陥は、エラストマーが伸長されて、金属層の連続性が失われ、その結果として、例えば流体に対するバリアおよび熱伝導率 / 電気導電率など、金属コーティングによって与えられる性質の減少または損失がもたらされる場合に特に明瞭になり得る。

【0012】

例えば、仏国特許第2139998号明細書（DR. ING. MAX SCHLOTTER）には、三酸化硫黄蒸気または三酸化硫黄含有雰囲気による処理によってそれらの表面を状態調節することにより、金属めっきされたプラスチックおよびそれから製造された物品が開示されている。特に、実施例23には、最初に三酸化硫黄蒸気相にさらされ、次に活性化溶液、還元性溶液で処理され、次いで化学的にニッケルめっきされる、軟らかいゴム板の処理が開示されている。次に、金属層は、銅堆積物で電気めっきすることによって強化される。「銅めっき後に2時間にわたって80℃までその板を加熱する場合、板への銅層の接着性は、金属層はゴム板から分離しないがゴム板自体が裂けるような接着性である」と著者は結論を下した。

【0013】

したがって、仏国特許第2139998号明細書にて開示されている方法は、燃料ホースを金属処理するのには好適ではない：使用中、燃料ホースは典型的には曲げられ、した

10

20

30

40

50

がって裂け目および／または裂傷の危険性は可能な限り低減されなければならない。

【0014】

半結晶性ポリマーまたは液晶ポリマーのための金属処理が開示されている（例えば、国際公開公報第2014/154733号パンフレット（SOLVAY SPECIALTY POLYMERS S.P.A.）および米国特許出願公開第2009/0017319A号明細書（FRAMATOME CONNECTORS INT.）。しかしながら、ECTFEなどの半結晶性ポリマーとエラストマーとは、異なる化学的・物理的性質を有し、異なる用途において使用される。また、半結晶性ポリマーは伸長されることがなく、従って、それらはエラストマーを使用するときに典型的に直面する問題に影響を受けない。

10

【0015】

米国特許出願公開第2007/0098978号明細書（DAIKIN）は、軟質基材の強度、硬度およびシール性を保ちながら、耐薬品性、耐プラズマ性および非粘着性を有する表面コーティングしたシール材料を開示している。シール材は、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、およびこれらの複合体からなる群から選択される金属または金属化合物を含むコーティング膜を有する。基材として使用される軟質材料は特に限定されず、フッ素樹脂およびフッ素ゴム、フルオロシリコンゴム、シリコンゴム、NBRならびにEPDMから選択することができる。

【0016】

金属または金属化合物を含むコーティング膜を形成するための方法として、真空成膜法が使用される。しかし、この技術は、一方では高コストで真空中で行われ、そして最も重要なことには、基材と金属コーティング層中の金属との間に化学結合を形成することができない。接着におけるこの欠点は、基材とコーティング層との間の接着に悪影響を及ぼし、基材が伸びおよび曲げを受けるエラストマーである場合には悪化する。

20

【0017】

国際公開第2016/079230号パンフレット（SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.）は、概して、少なくとも1つのエラストマーを含むエラストマー組成物から作製された多層エラストマー物品であって、窒素含有基を有する少なくとも1つの表面と、少なくとも1つの金属化合物を含む上記表面に接着した少なくとも1つの層と、を有する上記物品に関する。しかし、この特許出願は、外部表面が少なくとも1つの金属化合物を含む燃料ホースの形態の物品を開示していない。

30

【発明の概要】

【0018】

本出願人は、高い耐薬品性および不透過性が要求される、燃料輸送などの用途に好適なホースを提供するという問題に直面した。

【0019】

したがって、第1の態様では、本発明は、少なくとも1つのエラストマーを含む組成物から作製される少なくとも1つの層〔層L〕を備えるホースであって、上記層Lが内部表面〔表面（ S_i ）〕と外部表面〔表面（ S_{e-NM} ）〕とを有し、上記表面（ S_{e-NM} ）が窒素含有基〔基（N）〕と少なくとも1つの金属化合物〔化合物（M）〕とを含む、ホースに関する。

40

【0020】

有利には、本発明によるホースは、ガスおよび液体に対して不透性であり、その典型的な可撓性および機械的性質を維持しながら、その耐薬品性、耐摩擦性および耐摩耗性による極端な環境条件に耐えることができる。したがって、本発明によるホースは、燃料の輸送のために使用される。

【0021】

したがって、第2の態様では、本発明は、燃料タンクから吸い上げた燃料をエンジンの燃料噴射弁に供給または輸送する方法であって、燃料の供給または輸送が、上記に定義さ

50

れるとおりのホースを用いて行われる方法に関する。

【0022】

次に、第3の態様では、本発明は、ホースを製造するための方法であって、
(i) 少なくとも1つのエラストマーを含む組成物〔組成物(C)〕を提供する工程と；
(ii) 上記組成物(C)を加工して、内部表面〔表面(S_i)〕と外部表面〔表面(S_e)〕とを有するホースを提供する工程と；
(iii) 窒素含有基〔基(N)〕を上記表面(S_e)上に形成して、窒素含有外部表面〔表面(S_{e-N})〕を有するホースを提供する工程と；
(iv) 上記表面(S_{e-N})を、少なくとも1つの金属化触媒を含む組成物〔組成物(C1)〕と接触させて、基(N)と少なくとも1つの金属化触媒とを含有する外部表面〔表面(S_{e-Nc})〕を有するホースを提供する工程と；
(v) 上記表面(S_{e-Nc})を、少なくとも1つの金属化合物〔化合物(M1)〕を含有する組成物〔組成物(C2)〕と接触させて、ホースに内部表面〔表面(S_i)〕と外部表面〔表面(S_{e-NM})〕とを設ける工程であって、上記表面(S_{e-NM})が基(N)と少なくとも1つの化合物(M)とを含む工程とを含む、方法。

10

【発明を実施するための形態】

【0023】

好ましくは、上記基(N)は上記表面(S_{e-NM})上にグラフトされる。

【0024】

20

いかなる理論にも束縛されるものではないが、上記表面(S_{e-NM})上にグラフトされた上記基(N)の少なくとも一部が上記少なくとも1つの化合物(M)と化学結合を形成し、こうしてエラストマーと金属化合物との間の優れた接着性を得ると本出願人は考えている。

【0025】

表現「化学結合」は、エラストマーの表面上にグラフトされた基(N)の少なくとも一部と化合物(M)との間の、例えば共有結合、イオン結合、配位(dipolar)(または配位(coordinate))結合などの任意の種類の化学結合を表わすことを意図する。

【0026】

30

本説明の範囲内でおよび以下の請求の範囲において使用されるとき、用語「エラストマー」は、ASTM D3418に従って測定された室温未満のガラス転移温度値(T_g)を有する、非晶質ポリマーまたは低い結晶度(20体積%未満の結晶相)を有するポリマーを示す。より好ましくは、本発明によるエラストマーは、5 未満、さらにより好ましくは0 未満の T_g を有する。

【0027】

好ましくは、上記エラストマーは、少なくとも1つの(過)フッ素化モノマーおよび/または少なくとも1つの水素化モノマーに由来する繰り返し単位を含む。好ましい実施形態において、上記モノマーは窒素原子を含有しない。

【0028】

40

表現「少なくとも1つの(過)フッ素化モノマーとは、1つまたは2つ以上の(過)フッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含むポリマーを意味することが本明細書によって意図される。下記において、表現「(過)フッ素化モノマー」は、本発明の目的のために、複数形および単数形の両方で理解される、すなわち、それは上に定義されたような1つまたは2つ以上のフッ素化モノマーの両方を意味する。表現「(過)フッ素化モノマー」および用語「(パー)フルオロエラストマー」における接頭辞「(パー(過))」は、モノマーまたはエラストマーが完全にまたは部分的にフッ素化され得ることを意味する。

【0029】

好適な(過)フッ素化モノマーの非限定的な例としては、とりわけ、以下のものが挙げられる：

50

- $C_3 \sim C_8$ パーフルオロオレフィン、例えば、テトラフルオロエチレン (TFE) およびヘキサフルオロプロペン (HFP) など；
- $C_2 \sim C_8$ 水素化フルオロオレフィン、例えばフッ化ビニリデン (VDF)、フッ化ビニル、1, 2 - ジフルオロエチレン、およびトリフルオロエチレン (TrFE) など；
- クロロおよび/またはブromoおよび/またはヨード $C_2 \sim C_6$ フルオロオレフィン、例えば、クロロトリフルオロエチレン (CTFE) など；
- $CH_2 = CH - R_{f0}$ (式中、 R_{f0} は、 $C_1 \sim C_6$ (パー) フルオロアルキルまたは1つ以上のエーテル基を有する $C_1 \sim C_6$ (パー) フルオロオキシアルキルである)；
- $CH_2 = CFOR_{f1}$ (式中、 R_{f1} は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロまたはパーフルオロアルキル基、例えば CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 などである)；
- $CF_2 = CFOR_{f2}$ (式中、 R_{f2} は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたは (パー) フルオロアルキル基、例えば CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 など； $C_1 \sim C_{12}$ オキシアルキル；任意選択的に1つ以上のエーテル基を含む $C_1 \sim C_{12}$ (パー) フルオロオキシアルキル基、例えばパーフルオロ - 2 - プロポキシ - プロピルなど；式 - CF_2OR_{f3} (式中、 R_{f3} は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロもしくはパーフルオロアルキルまたは1つ以上のエーテル基を含む $C_1 \sim C_6$ (パー) フルオロオキシアルキル基、例えば - $C_2F_5 - O - CF_3$ などであるか、または R_{f2} は、カルボン酸基またはスルホン酸基、その酸、酸ハロゲン化物、または塩形態を含む)の基である)；
- フルオロジオキソール、例えばパーフルオロジオキソールなど；
- フルオロシラン、例えば $CF_3 - C_2H_4 - Si(R_{f5})_3$ または $Ar - Si(R_{f5})_3$ (式中、 R_{f5} の各々は、 C_1 、 $C_1 \sim C_3$ アルキルまたは $C_1 \sim C_3$ アルコキシから独立して選択され、 Ar は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロまたはパーフルオロアルキル基、例えば CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 または1つ以上のエーテル基を含む $C_1 \sim C_6$ (パー) フルオロオキシアルキル基、例えば - $C_2F_5 - O - CF_3$ などで任意選択的に置換されるフェニル環である)；および $CH_2 = CH_2 - Si(R_{f6})_3$ (式中、 R_{f6} の各々は、H、Fおよび $C_1 \sim C_3$ アルキルから独立して選択されるが、上記 R_{f6} の少なくとも1つはFであることを条件とする)。

10

20

30

40

【0030】

表現「少なくとも1つの水素化モノマー」は、ポリマーが1つまたは2つ以上の水素化モノマーに由来する繰り返し単位を含んでいてもよいことを意味することを意図する。

【0031】

表現「水素化モノマー」は、ここでは、少なくとも1つの水素原子を含み、フッ素原子を含まないエチレン性不飽和モノマーを意味することを意図する。

【0032】

好適な水素化モノマーの非限定的な例としては、とりわけ、非フッ素化モノマー、例えば $C_2 \sim C_8$ 非フッ素化オレフィン (OI) など、特にエチレン、プロピレン、1 - ブテンを含む $C_2 \sim C_8$ 非フッ素化アルファ - オレフィン (OI)；ジエンモノマー；ビニルモノマー、例えば酢酸ビニルおよびメチル - ビニルエーテル (MVE) など；メチルメタクリレート、ブチルアクリレートのような、アクリルモノマー；スチレンおよびp - メチルスチレンのようなスチレンモノマー；ニトリルゴム；およびケイ素含有モノマーが挙げられる。

【0033】

好ましい実施形態によれば、上記エラストマーは、(パー)フルオロ - エラストマーまたはシリコンエラストマーである。

【0034】

好ましくは、上記(パー)フルオロ - エラストマーは、ASTM D - 3418に従って測定されたときに0 未満、より好ましくは - 10 未満の T_g を有する。

【0035】

典型的に、上記(パー)フルオロ - エラストマーは、上述の(過)フッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含む。

50

【0036】

より好ましくは、上記（パー）フルオロ－エラストマーは：

- $C_3 \sim C_8$ パーフルオロオレフィン、例えば、テトラフルオロエチレン（TFE）およびヘキサフルオロプロペン（HFP）など；
 - $C_2 \sim C_8$ 水素化フルオロオレフィン、例えばフッ化ビニリデン（VDF）、フッ化ビニル、1,2-ジフルオロエチレン、およびトリフルオロエチレン（TrFE）など；
 - $CF_2 = CFOR_{f1}$ （式中、 R_{f1} は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロまたはパーフルオロアルキル基、例えば CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 など、または式 $-CFOCF_2OR_{f2}$ （式中、 R_{f2} は、 $C_1 \sim C_6$ フルオロまたはパーフルオロアルキル基、例えば CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 などである）の基である）；
 - フルオロシラン、例えば $CF_3 - C_2H_4 - Si(R_{f3})_3$ （式中、 R_{f3} の各々は、 Cl 、 $C_1 \sim C_3$ アルキルまたは $C_1 \sim C_3$ アルコキシから独立して選択される）など、および $CH_2 = CH_2 - Si(R_{f4})_3$ （式中、 R_{f4} の各々は、 H 、 F および $C_1 \sim C_3$ アルキルから選択される）
- に由来する繰り返し単位を含む。

10

【0037】

任意選択的に、上記（パー）フルオロエラストマーは、少なくとも1つのビス－オレフィンに由来する繰り返し単位をさらに含む。

【0038】

好適なビス－オレフィンの非限定的な例は、以下の式：

20

- $R_1R_2C = CH - (CF_2)_j - CH = CR_3R_4$ （式中、 j は、2～10、好ましくは4～8の整数であり、互いに等しいかまたは異なる R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、 $-H$ 、 $-F$ または $C_1 \sim C_5$ アルキルもしくは（パー）フルオロアルキル基である）；
 - $A_2C = CB - O - E - O - CB = CA_2$ （式中、互いに等しいかまたは異なる A の各々は、 $-F$ 、 $-Cl$ 、および $-H$ から独立して選択され；互いに等しいかまたは異なる B の各々は、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-H$ および $-OR_B$ （式中、 R_B は、部分的に、実質的にまたは完全にフッ素化または塩素化され得る分岐鎖または直鎖アルキル基である）から独立して選択され； E は、エーテル結合が挿入されていてもよい、任意選択的にフッ素化された、2～10個の炭素原子を有する二価基であり；好ましくは E は、 $-(CF_2)_z -$ 基（ z は、3～5の整数である））；および
 - $R_6R_7C = CR_5 - E - O - CB = CA_2$ （式中、 E 、 A および B は、上で定義されたものと同じ意味を有し；互いに等しいかまたは異なる R_5 、 R_6 、 R_7 は、 $-H$ 、 $-F$ または $C_1 \sim C_5$ アルキルもしくはフルオロアルキル基である）
- のものから選択される。

30

【0039】

ビス－オレフィンが利用される場合、得られる（パー）フルオロエラストマーは、典型的には、ポリマー中の単位の総量に対して、ビス－オレフィンに由来する単位を0.01モル%～5モル%含む。

【0040】

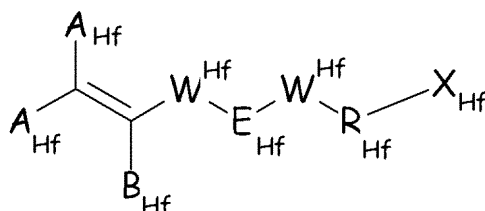
任意選択的に、上記（パー）フルオロエラストマーは、特定の繰り返し単位に結合したペンダント基としてまたはポリマー鎖の末端基としてのいずれかで、少なくとも1個のヨウ素または臭素原子、より好ましくは少なくとも1個のヨウ素原子を含む硬化部位を含んでもよい。

40

【0041】

硬化部位含有繰り返し単位の中で、とりわけ：

(CSM-1)式：



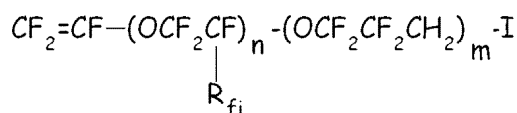
(式中、互いにおよび出現するごとに等しいかまたは異なる A_{Hf} の各々は、F、Cl、およびHから独立して選択され； B_{Hf} は、F、Cl、Hおよび OR_{Hf} (R_{Hf} は、部分的、実質的にまたは完全にフッ素化または塩素化されていることができる分岐または直鎖アルキル基である) のいずれかであり；互いにおよび出現するごとに等しいかまたは異なる W_{Hf} の各々は、独立して、共有結合または酸素原子であり； E_{Hf} は、任意選択的にフッ素化された、2～10個の炭素原子を有する二価基であり； R_{Hf} は、部分的に、実質的にまたは完全にフッ素化されていることができる分岐または直鎖アルキル基であり； R_{Hf} は、ヨウ素および臭素からなる群から選択されるハロゲン原子であり、それらは、エーテル結合が挿入されていてもよく；好ましくはEは、 $-(CF_2)_m$ -基(mは、3～5の整数である)である)

のヨウ素または臭素含有モノマー；

(CSM-2) 場合によりフッ素化されている、シアニド基を含むエチレン性不飽和化合物を挙げることができる。

【0042】

タイプ(CSM1)の硬化部位含有モノマーの中で、好ましいモノマーは、(CSM1-A)式：



(式中、mは、0～5の整数であり、nは、0～3の整数であるが、mおよびnの少なくとも1つは0と異なることを条件とし、 R_{fi} は、Fまたは CF_3 である)

のヨウ素含有パーフルオロビニルエーテル(米国特許第4745165号明細書(AUSIMONT SPA)、同第4564662号明細書(MINNESOTA MINING)および欧州特許第199138号明細書(DAIKIN IND LTD)にとりわけ記載されているような)；および

(CSM-1B)式：



(式中、互いに同じかまたは異なる X^1 、 X^2 および X^3 の各々は、独立してHまたはFであり；pは1～5の整数である)のヨウ素含有エチレン性不飽和化合物；これらの化合物の中でも、 $CH_2=CHCF_2CF_2I$ 、 $I(CF_2CF_2)_2CH=CH_2$ 、 $ICF_2CF_2CF_2CF=CH_2$ 、 $I(CF_2CF_2)_2CF=CH_2$ を挙げることができる；

(CSM-1C)式：



(式中、Rは、Hまたは CH_3 であり、Zは、任意選択的に1つ以上のエーテル酸素原子を含む直鎖または分岐の $C_1 \sim C_{18}$ (パー)フルオロアルキレン基、または(パー)フルオロポリオキシアルキレン基である)のヨウ素含有エチレン性不飽和化合物；これらの化合物の中でも、 $CH_2=CH-(CF_2)_4CH_2CH_2I$ 、 $CH_2=CH-(CF_2)_6CH_2CH_2I$ 、 $CH_2=CH-(CF_2)_8CH_2CH_2I$ 、 $CH_2=CH-(CF_2)_2CH_2CH_2I$ を挙げることができる；

(CSM-1D) 2～10個の炭素原子を含有するプロモおよび/またはヨードアルファ-オレフィン、例えば、米国特許第4035565号明細書(DUPONT)に記載されているプロモトリフルオロエチレンまたはプロモテトラフルオロブテンなど、または米

10

20

30

40

50

国特許第4694045号明細書(DU PONT)に開示されている他の化合物プロモおよび/またはヨードアルファ-オレフィン、
からなる群から選択されるものである。

【0043】

タイプ(CSM2)の硬化部位含有モノマーの中で、好ましいモノマーは：
(CSM2-A)式 $CF_2 = CF - (OCF_2CFX^{C^N})_m - O - (CF_2)_n - CN$
(式中、 X^{C^N} はFまたは CF_3 であり、mは0、1、2、3または4であり；nは1～12の整数である)のシアニド基を含有するパーフルオロビニルエーテル；
(CSM2-B)式 $CF_2 = CF - (OCF_2CFX^{C^N})_{m'} - O - CF_2 - CF(CF_3) - CN$ (式中、 X^{C^N} はFまたは CF_3 であり、 m' は0、1、2、3または4である)のシアニド基を含有するパーフルオロビニルエーテル
からなる群から選択されるものである。

10

【0044】

本発明の目的に好適なタイプCSM2-AおよびCSM2-Bの硬化部位含有モノマーの具体例は、とりわけ米国特許第4281092号明細書(DU PONT)、同第5447993号明細書(DU PONT)および同第5789489号明細書(DU PONT)に記載されたものである。

【0045】

好ましくは、上記(パー)フルオロエラストマーは、0.001～10重量%の量のヨウ素または臭素硬化部位を含む。これらの中でも、ヨウ素硬化部位は、硬化速度を最大にするために選択されるものであり、その結果として、ヨウ素硬化部位を含む(パー)フルオロエラストマーが好ましい。

20

【0046】

この実施形態によると、許容される反応性を確保するために、一般に、(パー)フルオロエラストマー中のヨウ素および/または臭素の含有量は、(パー)フルオロエラストマーの総重量に対して少なくとも0.05重量%、好ましくは少なくとも0.1重量%、より好ましくは少なくとも0.15重量%とすべきであることが理解される。

【0047】

他方では、(パー)フルオロエラストマーの総重量に対して、好ましくは7重量%を超えない、より具体的には5重量%を超えない、またはさらには4重量%を超えないヨウ素および/または臭素の量が、副反応および/または熱安定性への悪影響を回避するために一般に選択されるものである。

30

【0048】

本発明のこれらの好ましい実施形態のこれらのヨウ素または臭素硬化部位は、(パー)フルオロエラストマーポリマー鎖の主鎖に結合しているペンディング基として(上述したような(CSM-1)タイプのモノマー由来の、および好ましくは上述したような(CSM-1A)～(CSM1-D)モノマー由来の、繰り返し単位の(パー)フルオロエラストマー鎖への組み込みによって)含まれていてもよく、または上記ポリマー鎖の末端基として含まれていてもよい。

【0049】

第1の実施形態によると、ヨウ素および/または臭素硬化部位は、(パー)フルオロエラストマーポリマー鎖の主鎖に結合しているペンディング基として含まれる。この実施形態による(パー)フルオロエラストマーは、一般に、(パー)フルオロエラストマーの全ての他の繰り返し単位100モル当たり0.05～5モルの量でヨウ素または臭素を含有するモノマー(CSM-1)由来の繰り返し単位を含み、こうして上述のヨウ素および/または臭素重量含有量を有利に確保している。

40

【0050】

第2の好ましい実施形態によると、ヨウ素および/または臭素硬化部位は(パー)フルオロエラストマーポリマー鎖の末端基として含まれ、この実施形態によるフルオロエラストマーは、一般に、

50

- ヨウ素化および/または臭素化連鎖移動剤；好適な鎖-鎖移動剤は、典型的には、式 $R_f(I)_x(Br)_y$ (式中、 R_f は、1～8個の炭素原子を含有する(パー)フルオロアルキルまたは(パー)フルオロクロロアルキルであり、一方、 x および y は、 $1 \leq x+y \leq 2$ で、0～2の整数である)のものである(例えば、米国特許第4243770号明細書(DAIKIN INDUST)および同第4943622号明細書(NIPPON MEKTRON KK)を参照されたい)；ならびに

- とりわけ米国特許第5173553号明細書(AUSIMONT SRL)に記載されているなどの、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属ヨウ化物および/または臭化物のいずれかをフルオロエラストマー製造中に重合媒体に添加することによって得られる。

【0051】

本発明の目的に好適な上記(パー)フルオロエラストマーの具体的な組成の中でも、以下の組成(モル%単位)を有するフルオロエラストマーを挙げることができる：

(i) フッ化ビニリデン(VDF) 35～85%、ヘキサフルオロプロペン(HFP) 10～45%、テトラフルオロエチレン(TFE) 0～30%、パーフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE) 0～15%、ビス-オレフィン(OF) 0～5%；

(ii) フッ化ビニリデン(VDF) 50～80%、パーフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE) 5～50%、テトラフルオロエチレン(TFE) 0～20%、ビス-オレフィン(OF) 0～5%；

(iii) フッ化ビニリデン(VDF) 20～30%、 $C_2 \sim C_8$ 非フッ素化オレフィン(OL) 10～30%、ヘキサフルオロプロペン(HFP) および/またはパーフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE) 18～27%、テトラフルオロエチレン(TFE) 10～30%、ビス-オレフィン(OF) 0～5%；

(iv) テトラフルオロエチレン(TFE) 50～80%、パーフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE) 20～50%、ビス-オレフィン(OF) 0～5%；

(v) テトラフルオロエチレン(TFE) 45～65%、 $C_2 \sim C_8$ 非フッ素化オレフィン(OL) 20～55%、フッ化ビニリデン 0～30%、ビス-オレフィン(OF) 0～5%；

(vi) テトラフルオロエチレン(TFE) 32～60%モル%、 $C_2 \sim C_8$ 非フッ素化オレフィン(OL) 10～40%、パーフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE) 20～40%、フルオロビニルエーテル(MOVE) 0～30%、ビス-オレフィン(OF) 0～5%；

(vii) テトラフルオロエチレン(TFE) 33～75%、パーフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE) 15～45%、フッ化ビニリデン(VDF) 5～30%、ヘキサフルオロプロペンHFP 0～30%、ビス-オレフィン(OF) 0～5%；

(viii) フッ化ビニリデン(VDF) 35～85%、フルオロビニルエーテル(MOVE) 5～40%、パーフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE) 0～30%、テトラフルオロエチレン(TFE) 0～40%、ヘキサフルオロプロペン(HFP) 0～30%、ビス-オレフィン(OF) 0～5%；

(ix) テトラフルオロエチレン(TFE) 20～70%、フルオロビニルエーテル(MOVE) 30～80%、パーフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE) 0～50%、ビス-オレフィン(OF) 0～5%。

【0052】

より好ましい(パー)フルオロエラストマーは、フッ化ビニリデン(VDF) 35～85%、ヘキサフルオロプロペン(HFP) 10～45%、テトラフルオロエチレン(TFE) 0～30%、パーフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE) 0～15%、ビス-オレフィン(OF) 0～5%を含むものである。

【0053】

(パー)フルオロエラストマーの好適な例は、Tecnoflon(登録商標)、例えば Tecnoflon(登録商標) P757 および Tecnoflon(登録商標) FOR539 などの商品名で SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITA

10

20

30

40

50

LY S.p.A. から市販されている。

【0054】

好ましくは、上記シリコンエラストマーは、ASTM D-3418に従って測定されたときに -10 未満、より好ましくは -30 未満、さらにより好ましくは -50 未満の T_g を有する。

【0055】

典型的には、上記シリコンエラストマーは、上に開示されたようにケイ素含有モノマー、ならびに任意選択的にさらなる水素化モノマーおよび/または(過)フッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含む。

【0056】

表現「ケイ素含有モノマー」とは、交互のケイ素および酸素原子を含有する直鎖または分岐モノマーを意味することが本明細書によって意図される。

【0057】

好適なケイ素含有モノマーの非限定的な例としては、

- シラン、例えば $CH_2=CH_2-Si(R_{f7})_3$ (式中、 R_{f7} の各々は、H、F および $C_1 \sim C_3$ アルキルから独立して選択される) など；

- 式 $(R)_3Si-O-Si(R)_3$ および $(R)_2Si(OH)_2$ (式中、各 R は、H、1~6 個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキル基、好ましくはメチル基、またはフェニル基から独立して選択される) のシロキサン

が挙げられる。

【0058】

典型的には、上記シリコンエラストマーは、ポリオルガノシロキサン系シリコンゴムベース、例えばヒドロキシル、ビニルまたはヘキセニル基を有する架橋基を含有するポリジメチルシロキサン、またはポリメチルフェニルシロキサンなどである。

【0059】

シリコンエラストマーの好適な例は、Silastic、例えば Silastic 35U および Silastic TR-55 (ジメチルビニル末端、ジメチルオルガノシロキサン) などの商品名で、Dow Corning Corp. (U.S.A.) によって販売されている製品である。

【0060】

上記基(N)は、特に限定されないが、少なくとも1個の窒素原子を含有することを条件とする。上記基(N)の例は、アミノ、アミド、イミノ、ニトリル、ウレタンおよび尿素基である。

【0061】

好ましくは、上記化合物(M)は、Ni、Cu、Pd、Co、Ag、Au、Pt、Sn およびそれらの合金からなる群から選択される少なくとも1つの金属を含む。より好ましくは、上記化合物(M)はNi、Pd、Co およびこれらの合金、好ましくはリンを含む。

【0062】

好ましい実施形態によると、本発明によるホースは唯一の層として層(L)を備える。

【0063】

好ましくは、上記層(L)は、0.1mm~25mm、より好ましくは0.5mm~15mmの範囲の厚みを有する。

【0064】

任意選択的に、もう1つの層[層(L_2)]を、上記層(L)の外部表面、すなわち表面(S_{e-NM})または表面(S_{e-NMM})上に設けることができる。

【0065】

上記層(L_2)は、上記化合物(M)を含む層Lの外部表面を、とりわけ腐食および引っ掻きに対する外的要因から保護すると同時に、燃料ホースにより良い機械的性質をもたらすという利点を提供する。

【0066】

上記層 (L_2) の厚みは特に限定されず、本発明によるホースの意図される最終用途に応じて当業者から選択することができる。例えば、層 (L_2) は、 $0.01\text{ mm} \sim 25\text{ mm}$ 、より好ましくは $0.05\text{ mm} \sim 12\text{ mm}$ の厚みを有する。

【0067】

上記層 (L_2) は、好ましくは、少なくとも1つの水素化モノマー由来の繰り返し単位を含む少なくとも1つのエラストマーを含む組成物から作製される。

【0068】

好ましくは、上記少なくとも1つの水素化モノマーは、層 (L) について上記で定義された群から選択される。

10

【0069】

本発明の方法の工程 (i) 下で、上記エラストマー組成物 (C) は、典型的には、例えばスラブ、粉末、かけら、液体、ゲルの形態の少なくとも1つのエラストマー；およびさらなる成分を含む。

【0070】

さらなる好適な成分およびそれらの量は、使用されるエラストマーのタイプ、架橋工程において使用される条件および/または最終物品における望ましい性質に応じて、当業者によって選択され得る。

【0071】

典型的に、さらなる成分は以下：

20

- 硬化剤、例えばポリヒドロキシル化合物（例えばビスフェノールA）、トリアリル・イソシアヌレート (TAIC) および有機過酸化物（例えばジ-tertブチルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、ビス(1,1-ジエチルプロピル)パーオキシド、ビス(1-エチル-1-メチルプロピル)パーオキシド、1,1-ジエチルプロピル-1-エチル-1-メチルプロピル-パーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-アミルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーベンゾエート、ビス[1,3-ジメチル-3-(tert-ブチルパーオキシ)ブチル]カーボネートおよび商品名Luperox（登録商標）101XL45として販売されている2,5-ビス(tert-ブチルパー-オキシ)-2,5-ジメチルヘキサン）など；

30

- 金属化合物、特に二価金属酸化物および/または水酸化物、例えばMgO、ZnOおよびCa(OH)₂；弱酸の塩、例えばBa、Na、K、Pb、Caステアリン酸塩、安息香酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩、または亜リン酸塩(phosphite)；およびそれらの混合物；ならびに

- 従来の添加剤、特に充填剤、例えばカーボンブラックおよびヒュームドシリカなど；促進剤、例えばアンモニウム、ホスホニウムおよびアミノホスホニウム塩など；増粘剤；顔料；酸化防止剤；安定剤；加工助剤から選択され得る。

【0072】

好ましくは、組成物 (C) において、上記硬化剤は $0.5 \sim 15\text{ phr}$ （すなわち、エラストマー100重量部当たりの重量部）、より好ましくは $2 \sim 10\text{ phr}$ の量である。

40

【0073】

好ましくは、組成物 (C) において、上記金属化合物は $0.5 \sim 15\text{ phr}$ 、より好ましくは $1 \sim 10\text{ phr}$ の量である。

【0074】

好ましくは、組成物 (C) において、上記従来の添加剤は $0.5 \sim 50\text{ phr}$ 、より好ましくは $3 \sim 40\text{ phr}$ の量である。

【0075】

また、エラストマーがシリコンエラストマーである場合、組成物 (C) はオルガノシランカップリング剤を好ましくは上記組成物 (C) の $0.1\text{ 重量}\% \sim 1.5\text{ 重量}\%$ の量で

50

さらに含むことができる。

【0076】

上記組成物(C)は、典型的には、標準的方法を使用することによって製造される。

【0077】

典型的には、全ての成分が最初と一緒に混合される。密閉式ミキサーまたはオープンミルミキサーなどのミキサー装置を使用することができる。

【0078】

工程(i i)下で、組成物(C)の加工は、好ましくは上記組成物(C)を押出しまたは硬化することによって行われる。

【0079】

上記組成物(C)を押出しまたは硬化するための条件は、出発エラストマーおよび最終生成物における所望の厚みに応じて当業者によって選択され得る。

【0080】

エラストマーがフルオロエラストマーである場合、硬化は、100 ~ 250、好ましくは150 ~ 200の温度で5 ~ 30分の時間にわたりに行うことができる。

【0081】

あるいは、エラストマーがシリコンエラストマーである場合、硬化は、100 ~ 200の温度で5 ~ 15分の時間にわたりに行うことができる。

【0082】

好ましくは、上記工程(i i i)は、窒素含有ガスの存在下で上記表面(S_e)を処理することによって行われる。

【0083】

本発明の工程(i i i)下で、上記窒素含有ガスは、好ましくは、任意選択的にCO₂および/またはH₂などの窒素を含有しないガスと混合して、N₂、NH₃またはそれらの混合物から選択される。より好ましくは、上記窒素含有ガスは、N₂およびH₂の混合物である。

【0084】

ガス流速は、当業者によって選択され得る。良好な結果は、5 n l / 分 ~ 15 n l / 分、好ましくは約10 n l / 分のガス流を使用することによって得られた。

【0085】

好ましくは、上記工程(i i i)は大気プラズマ法によって行われる。

【0086】

好ましくは、上記大気プラズマ法は、大気圧下でおよび50 W分/m² ~ 30,000 W分/m²、より好ましくは500 W分/m² ~ 15000 W分/m²の等価コロナ線量を用いて行われる。

【0087】

有利には、上記表面(S_e)を窒素含有ガスの存在下で上記大気プラズマ法によって連続的に処理して、窒素含有表面(S_e-N)を設ける。

【0088】

このように処理された表面(S_e-N)は、以下に開示されるようにそれに適用される、金属化合物に対する優れた接着性を提供することを本出願人は見出した。

【0089】

好ましくは、本発明の工程(i v)下で、上記組成物(C 1)は、水などの好適な溶媒中の金属化触媒の溶液またはコロイド懸濁液である。

【0090】

好ましくは、工程(i v)は、工程(i i)で得られたホースを上記組成物(C 1)中に浸漬することによって行われる。

【0091】

好ましくは、本発明の方法において金属化触媒として使用されてもよい化合物は、金属、イオン、またはこれらの複合体の形態にて提供され得る。

10

20

30

40

50

【0092】

金属化触媒が金属イオンの形態である場合、本発明による方法は、工程(i v)の後、かつ工程(v)の前に、金属化触媒をイオンの形態で金属に還元する工程(v i - b)を含む。

【0093】

好ましくは、上記金属化触媒は、Pd、Pt、Rh、Ir、Ni、Cu、AgおよびAu触媒を含む群から選択される。

【0094】

より好ましくは、金属化触媒は、PdCl₂などのPd触媒から選択される。

【0095】

好ましくは、工程(v)下で、上記組成物(C 2)は、少なくとも1つの化合物(M 1)と、少なくとも1つの還元剤と、少なくとも1つの液体媒体と、任意選択的に、1つ以上の添加剤とを含む無電解金属化めっき浴である。

【0096】

好ましくは、上記化合物(M 1)は、1つ以上の金属塩を含む。より好ましくは、上記化合物(M 1)は、好ましくは、化合物(M)に対して上に記載された金属の1つ以上の金属塩を含む。

【0097】

好ましくは、上記還元剤は、ホルムアルデヒド、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジン、グリコール酸およびグリオキシル酸を含む群から選択される。

【0098】

好ましくは、上記液体媒体は、水、有機溶媒およびイオン性液体を含む群から選択される。

【0099】

有機溶媒の中でも、エタノールなどのアルコールが好ましい。

【0100】

好適なイオン性液体の非限定的な例としては、とりわけ、カチオンとしてスルホニウムイオン、イミダゾリウム環、ピリジニウム環、ピロリジニウム環、またはピペリジニウム環(上記環は任意選択的に窒素原子上で、特に1~8個の炭素原子を有する1つ以上のアルキル基によって置換されていてもよく、および炭素原子上で、特に1~30個の炭素原子を有する1つ以上のアルキル基によって置換されていてもよい)を含むものが挙げられる。

【0101】

好ましくは、イオン性液体は、有利には、アニオンとしてハライドアニオン、過フッ素化アニオン、およびホウ酸塩から選択されるものを含むイオン性液体から選択される。

【0102】

好ましくは、添加剤は、液体組成物中の触媒の安定性を強化するのに好適な塩、緩衝液およびその他の材料を含む群から選択される。

【0103】

好ましくは、上記工程(v)は30℃を超える温度、例えば40℃~50℃で行われる。

【0104】

有利には、実施形態によると、工程(v)は、上記表面(S_e-N_C)上に化合物Mを含む連続層、すなわち上記表面(S_e-N_C)を完全に覆う層を設けるように実施される。

【0105】

化合物Mを含む上記層が上記表面(S_e-N_C)の特定の領域のみを覆う実施形態も本発明に含まれる。

【0106】

化合物Mを含む層の厚みは、特に限定されない。例えば、上記層は、1nm~10μm、好ましくは10nm~1μmの厚みを有する。

10

20

30

40

50

【0107】

好ましくは、上記工程(i v)および(v)は、より好ましくは無電解めっきにより、単一工程[工程(i i i - D)]として行われる。

【0108】

「無電解めっき」によって、典型的には、めっき浴中で、金属カチオンと、上記金属カチオンをその元素状態に還元するのに適する適切な化学還元剤との間で行われるレドックスプロセスが意味される。

【0109】

工程(i v)および工程(v)に対して上に開示された好ましい条件は、工程(i v)および(v)が別々に行われるかどうか、または工程(i v)および工程(v)が単一工程(i i i - D)として行われる場合に適用される。

10

【0110】

任意選択的に、上記方法は、工程(v)の後に、少なくとも1つの金属化合物[化合物(M 2)]を含有する組成物[組成物(C 3)]を上記表面(S_{e - N M})上に適用し、基(N)と少なくとも2つの化合物(M)とを含む外部表面(S_{e - N M M})を設ける工程(v i)を含む。

【0111】

好ましくは、上記組成物(C 3)は、少なくとも1つの化合物(M 2)と、少なくとも1つの金属ハロゲン化物と、任意選択的に、上に規定されたような少なくとも1つのイオン性液体とを含む電解液である。

20

【0112】

上記化合物(M 2)は上記化合物(M 1)と同一であるかまたは異なることができる。

【0113】

好ましくは、上記化合物(M 2)は、Al、Ni、Cu、Ag、Au、Cr、Co、Sn、Ir、Ptおよびそれらの合金由来の金属塩である。

【0114】

好ましくは、上記金属ハロゲン化物はPdCl₂である。

【0115】

好ましくは、上記工程(v i)は、電着によって行われる。

【0116】

本説明の範囲内でおよび以下の特許請求の範囲において、「電着」とは、電流を使用して電解液からの金属カチオンを還元する方法を意味する。

30

【0117】

任意選択的に、上記方法は、工程(v)の後または工程(v i)の後に、少なくとも1つの水素化エラストマーを含有する組成物[組成物(C 4)]を適用して、上記少なくとも1つの層Lの外部表面上に層[層(L₂)]を設ける工程(v i i)を含む。

【0118】

好ましくは、上記工程(v i i)は、上記組成物(C 4)を押出しまたは硬化することによって行われる。工程(v i i)は、当業者に既知の条件および方法を使用して、出発水素化エラストマーおよび最終生成物における所望の厚みに応じてパラメータを選択して、行うことができる。

40

【0119】

参照により本明細書に組み込まれる特許、特許出願、および刊行物のいずれかの開示が用語を不明瞭にさせ得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合は、本記載が優先するものとする。

【0120】

本発明は、以下の実施例を参照してより詳細にこれから説明されるが、実施例の目的は、例示的なものであるにすぎず、本発明の範囲を限定するものではない。

【実施例】

【0121】

50

原材料

- Solvay Specialty Polymers Italy S.p.A. によって供給された、ASTM D1646に従って120 で測定したムーニー粘度が21MUを有する、Tecnoflon (登録商標) P757フルオロエラストマー
- Solvay Specialty Polymers Italy S.p.A. によって供給された、ASTM D1646に従って120 で測定したムーニー粘度が21MUを有する、Tecnoflon (登録商標) FOR539フルオロエラストマー
- Cancarbによって供給された、N990 MTカーボンブラック
- Luperox (登録商標) 101XL45: Total Petrochemicals USA, Inc. によって供給された、固形分含有量45重量%を有する、炭酸カルシウムとシリカとをブレンドした2,5-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン
- DRIMIX (登録商標) 75%TAIC: Finco s.r.l によって供給された、固形分含有量75重量%を有するトリアリルイソシアヌレート
- Maglite (登録商標) DE: Merckによって供給された、約120m²/gの表面を有する酸化マグネシウム
- Rhenofit (登録商標) CF: Rhein Chemieによって供給された、約2.2g/cm³の密度を有する水酸化カルシウム

10

【0122】

実施例1 - ブラック形態の試験片の製造

20

工程1

以下の表1および表2に記載される成分をオープンミルミキサー内で一緒に混合した。

【0123】

表1:組成物A

成分	量(phr)
Tecnoflon® P757	100
N990 MT カーボンブラック	30
Luperox® 101XL45	3
DRIMIX® 75% TAIC	4

30

【0124】

表2:組成物B

成分	量(phr)
Tecnoflon® FOR 539	100
N990 MT カーボンブラック	30
Maglite® DE	3
Rhenofit® CF	6

10

【 0 1 2 5 】

このように得られた各組成物 A および B を 1 7 0 で 5 分間プレス硬化し、厚み 2 mm および側面 1 3 0 mm の 2 つのブランク（組成物 A から 2 つのブランク、および組成物 B から 2 つのブランク）を形成した。

【 0 1 2 6 】

次いで、組成物 A から得られたブランクを（空気中の）オープン内にて 2 3 0 で 2 4 時間後硬化し、組成物 B から得られたブランクを（空気中の）オープン内にて 2 5 0 で 2 4 時間後硬化した。

20

【 0 1 2 7 】

次いで、得られた全てのブランクを、汚れおよび汚染物を除去するために、イソプロピルアルコール（I P A）で浸漬した実験室用クロスを使用して清浄した。

【 0 1 2 8 】

工程 2

上記工程 1 で得られたブランクの表面を、以下の条件を使用して、P l a s m a t r e a t e r（登録商標）A S 4 0 0 装置を用いて、高周波プラズマ放電法により大気圧で処理した：

30

エッチングガス：N₂、

動作周波数：2 0 k H z

電圧：0 . 3 k V。

【 0 1 2 9 】

工程 3

上記工程 2 の後に得られたブランクの表面を、無電解めっきによって金属ニッケルでコーティングした。

【 0 1 3 0 】

まず、ブランクの処理表面を、0 . 0 3 g / L の P d C l₂ を含有する水溶液（p H = 9 . 5）に 3 分間浸漬することによって活性化し、高密度での P d 粒子で全体的にコーティングされている（P 1）試料の処理表面を得た。

40

【 0 1 3 1 】

次いで、そのように活性化された表面を、2 5 g / L の N i S O₄、6 g / L の水素化ホウ素ナトリウム、1 5 g / L のリンゴ酸および有機添加剤を含有する水性めっき浴に浸漬した。めっき温度は 5 0 であり、その p H 値は 9 であった。

【 0 1 3 2 】

処理表面上へコーティングされたニッケル層の厚みは、S E M により測定した際に、0 . 2 μ m であった。

【 0 1 3 3 】

実施例 2 A - メタノール透過試験

50

メタノール透過を、ASTM D 814に基づいて開発された内部手順に従って測定した。試験装置は、メタノールが配置され、試験片が載置されたジャーからなるとともに、ジャーは直立した状態であった。そのように組み立てられたジャーを、液体がゴム試験片と直接かつ一定に接触して入ることを可能にするために反転させた。アセンブリを40の温度で保持した。試験片の側面から失われた液体の質量を測定して、透過速度（Pパラメータ）を評価した。

【0134】

組成物Aからの2つのブラック（ブラックA1およびブラックA2）および組成物Bからの2つのブラック（ブラックB1およびブラックB2）を、上記実施例1に記載されているようにして調製し、上記手順に従ってメタノール透過試験を行った。4つのブラックを金属層をメタノールに向けて取り付けた。

10

【0135】

比較として、新しいブラックを、コーティングなし（換言すれば、実施例1に記載した手順の工程2および工程3は行わなかった）で組成物Aから調製し（ブラック3C*）、同じ試験を行った。

【0136】

ブラックは全て約1.20mmの厚みを有した。

【0137】

結果を、次の表3に示し、パラメータPの平均結果として表した。

【0138】

20

表3

ブラック	パラメータP [g・mm/m ² ・d] – 平均値
A1, A2, B1, B2	20
3C(*)	390

30

(*)比較

【0139】

実施例2B - CE22透過試験

CE22（38重量%のトルエン、39重量%のi - オクタン、および22重量%のエタノールの混合物）の透過を、ASTM D 814に基づいて開発された内部手順に従って測定した。試験装置は、実施例2Aのメタノールに対する透過を評価するために使用したのと同じであった。試験片の側面から失われた液体の質量を測定して、透過速度（Pパラメータ）を評価した。

40

【0140】

組成物Bからの2つのブラック（ブラックB3およびブラックB4）を、上記実施例1に記載されているようにして調製し、上記手順に従ってCE22透過試験を行った。ブラックを金属層をCE22に向けて取り付けた。

【0141】

比較として、新しいブラックを、コーティングなし（換言すれば、実施例1に記載した手順の工程2および工程3は実施しなかった）で組成物Bから調製し（ブラック4C*）、同じ試験を行った。

【0142】

ブラックは全て約1.20mmの厚みを有した。

50

【 0 1 4 3 】

結果を、次の表 4 に示し、パラメータ P の平均結果として表した。

【 0 1 4 4 】

表4

ブランク	パラメータP [g・mm/m ² ・d] – 平均値
B3	57
B4	57
4C(*)	105

10

(*)比較

【 0 1 4 5 】

実施例 3 - 金属層の接着性の評価

20

以下の方法にしたがって、金属層の接着性を評価した。

【 0 1 4 6 】

切込み工具を用いて、ブランクの金属層上に 2 組の垂直な切り込みを入れてそれらの上に格子模様を形成した。その後、テープ片を貼って格子上で平らにし、金属層に対して 180° の角度で剥がした。

【 0 1 4 7 】

次いで、金属層の接着性を、ASTM D 3359 標準的手順の切込み格子と比較することによって評価した。試験結果の分類は 5B ~ 0B の範囲であり、その説明は以下の表 5 に記載されている。

【 0 1 4 8 】

30

表5

ASTM D3359 分類	説明
5B	切れ目のエッジは完全に平滑である； 格子の四角形のいずれも分離されない。
4B	切れ目の交点でのコーティングのフレークの分離。 5%を著しく超えることはないクロスカット面積が 影響を受ける。
3B	コーティングが切れ目のエッジに沿っておよび/または 交点でフレーク化した。5%を著しく超えるが15%を 著しく超えることはないクロスカット面積が影響を受ける。
2B	コーティングが切れ目のエッジに沿って部分的にまたは 完全に大きなりボン状にフレーク化した、および/または それが四角形の異なる部分上で部分的にまたは完全に フレーク化した。15%を著しく超えるが65%を著しく 超えることはないクロスカット面積が影響を受ける。
1B	コーティングが切れ目のエッジに沿って大きなりボン状に フレーク化した、および/またはいくつかの四角形が 部分的にまたは完全に分離した。35%を著しく超えるが 65%を著しく超えることはないクロスカット面積が影響を 受ける。
0B	分類1Bによっても分類できない程度のフレーキング

10

20

30

平均接着力値は以下のとおりであった：

- ブラーク A 1 および A 2 = 5 B ；
- ブラーク B 1 および B 2 = 5 B 。

【 0 1 4 9 】

上記の結果は、本発明によるエラストマーホースにおいて達成される優れた接着性を実証した。

40

【 0 1 5 0 】

実施例 4 - 耐薬品性の評価

組成物 B から得られたブラークから 6 つの D I N S 2 試料を打ち抜き、上記実施例 1 に記載した方法に従って処理した。このようにして調製した 3 つのブラーク（本明細書では以後、全体的にブラーク B 6 と示す）を以下の本明細書に記載するように試験を行った。残りの 3 つ（本明細書では以後、全体的にブラーク B 5 と示す）は、耐薬品性試験を行わずに特性評価した。

【 0 1 5 1 】

耐薬品性は、各試料を酢酸（pH 2 . 5）中に 1 0 0 で 5 0 0 時間浸漬することによ

50

って測定した。その後、重量および体積の変動を評価し、液体吸収を評価した。

【 0 1 5 2 】

機械的特性は、酢酸との接触前後で、I n s t r o n（登録商標）製の適切な機器を使用して測定した。

【 0 1 5 3 】

比較として、6つの新しい試料を、コーティングなし（換言すれば、実施例1に記載した手順の工程2および工程3は実施しなかった）で組成物Bから調製した。3つの試料で同じ試験を実施し、酢酸に対する耐薬品性を評価し（本明細書では以後、全体的にブラーク6C*と称される）、一方で他の3つの試料は試験を行わずに特性評価した（本明細書では以後、全体的にブラーク5C*と称される）。

10

【 0 1 5 4 】

結果を、次の表6に示す。

【 0 1 5 5 】

表6

試料	M50 [MPa]	破断点荷重 [MPa]	破断点伸び [%]	ショアA 3” [pt]
B5 ^(§)	3.7	13.6	154	75
B6	3.7	11.5	156	65
増分	-	-15%	+1.3%	-10 pt
5C ^(*) ^(§)	3.8	14.2	152	74
6C ^(*)	4.7	7.5	78	64
増分	+24%	-47%	-49%	-10 pt

20

30

(*)比較

(§)試験前評価

M50=50%伸び時の荷重

ショアAはASTM D2240に従って測定した

【 0 1 5 6 】

上記の結果は、試料B5とB6との間で50%伸び時の荷重および破断点伸びに変動がないことを示し、弾性挙動は化学物質によって影響されず、したがって金属バリアが有効であることを示した。

40

【 0 1 5 7 】

これとは異なり、上記の結果は、試料5Cと6Cとの間で、コーティングされていない試料が耐薬品性試験後により硬くなり、したがって試験片を変形させるためにより大きな荷重が必要とされた（M50）、より小さな変形で破断（破断点伸び）が生じた。

【 0 1 5 8 】

ブラークB6および6C（*）の重量ならびに体積の変動もまた測定した。結果を、次の表7に示す。

50

【 0 1 5 9 】

表7

試料	重量変動(%)	体積変動(%)
6C(*)	+74%	+136%
B6	+46%	+85%

(*)比較

10

【 0 1 6 0 】

上記の結果は、比較試料 6 C と比較して、本発明による試料 B 6 について得られる重量および体積増加がより低いことを示し、これは金属コーティングがバリアとして作用し、化学物質の吸収を減少させることを実証した。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/068586

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B32B1/08 B67D7/04 C08F8/30 C08F8/42 C23C18/16 C23C18/20 C23C18/52 F16L11/04 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B B67D C08F C23C F16L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2005/281973 A1 (PARK EDWARD H [US]) 22 December 2005 (2005-12-22) examples 4-7	1-15
Y	----- US 5 271 977 A (YOSHIKAWA MASATO [JP] ET AL) 21 December 1993 (1993-12-21) claim 1 examples 1,6 column 1, lines 9-19 column 1, lines 41-45 column 3, lines 8-35	1-15
Y	----- WO 2016/079230 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS IT [IT]) 26 May 2016 (2016-05-26) cited in the application claims 1,8 table 4 -----	1-15
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 September 2017		Date of mailing of the international search report 26/09/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Rodríguez, Luis

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/068586

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005281973	A1	22-12-2005	CA 2509691 A1 21-12-2005
			MX PA05006775 A 26-01-2006
			US 2005281973 A1 22-12-2005

US 5271977	A	21-12-1993	NONE

WO 2016079230	A1	26-05-2016	EP 3221491 A1 27-09-2017
			KR 20170084290 A 19-07-2017
			WO 2016079230 A1 26-05-2016

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 マウリ, ステファノ

イタリア国 20833 モンツァ エ プリアンツァ ジュッサーノ, ヴィア サン ゴット
ルド 18

Fターム(参考) 3H111 AA02 BA15 BA34 DB08

4F100 AA02C AA12C AB11B AB15C AB16C AB17C AB21C AB24C AB25C AB31C
AK12A AK12D AK17A AK18A AK19A AK25A AK25D AK27A AK27D AK28A
AK28D AK52A AK52D AL09A AL09D BA03 BA04 BA07 BA10B BA10C
DA11 EH71 EJ08 EJ20 EJ42 EJ61 EJ85 GB31
4J100 AA01Q AA15Q AB02Q AC22P AC24Q AC25Q AC26P AC27P AC30P AC37P
AE09P AE35P AE38P AL01Q BB18P CA01 CA04 JA28