

(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2021-517194

(P2021-517194A)

(43) 公表日 令和3年7月15日(2021.7.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 210/12 (2006.01)	C O 8 F 210/12	4 J O 1 5
C O 8 F 4/54 (2006.01)	C O 8 F 4/54	4 J 1 0 0
C O 8 F 4/6192 (2006.01)	C O 8 F 4/6192	4 J 1 2 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2020-547361 (P2020-547361)	(71) 出願人	514326694
(86) (22) 出願日	平成31年3月18日 (2019.3.18)		コンパニー ゼネラル デ エタブリッ
(85) 翻訳文提出日	令和2年9月10日 (2020.9.10)		スマン ミシュラン
(86) 国際出願番号	PCT/FR2019/050598		フランス共和国 6 3 0 0 0 クレルモン
(87) 国際公開番号	W02019/180356		フェラン プラス デ カルム ドゥシ
(87) 国際公開日	令和1年9月26日 (2019.9.26)		ヨー 2 3
(31) 優先権主張番号	1852305	(74) 代理人	100094569
(32) 優先日	平成30年3月19日 (2018.3.19)		弁理士 田中 伸一郎
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)	(74) 代理人	100103610
			弁理士 ▲吉▼田 和彦
		(74) 代理人	100109070
			弁理士 須田 洋之
		(74) 代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンと1, 3-ジエンとのコポリマー

(57) 【要約】

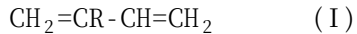
本発明は、エチレンと、式 $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$ の1,3-ジエンとのコポリマーであって、エチレン単位が、エチレン単位及び1,3-ジエン単位の50モル%と95モル%の間に相当し、かつ1, 2及び3,4配置の1,3-ジエン単位が、1,3-ジエン単位の50モル%超に相当し、記号Rが、3個と20個の間の炭素原子を有する炭化水素鎖を表す、コポリマーに関する。該コポリマーは、結晶化度と剛性との間の改善された妥協を示し、ゴム組成物へのエチレン富化ジエンコポリマーの適用分野の広幅化を可能にする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンと下記式(I)の1,3-ジエンとのコポリマーであって、エチレン単位及び前記1,3-ジエンの単位を含み、前記エチレン単位が、前記エチレン単位及び前記1,3-ジエンの単位の50モル%と95モル%の間に相当し、かつ1,2及び3,4配置の前記1,3-ジエンの単位が、前記1,3-ジエンの単位の50モル%超に相当し、



式中、記号Rは、3～20個の炭素原子を有する炭化水素鎖を表す、前記コポリマー。

【請求項 2】

前記エチレン単位が、前記エチレン単位及び前記1,3-ジエンの単位の少なくとも60モル%に相当する、請求項1に記載のコポリマー。

【請求項 3】

前記エチレン単位が、前記エチレン単位及び前記1,3-ジエンの単位の60モル%～90モル%に相当する、請求項1又は2に記載のコポリマー。

【請求項 4】

前記エチレン単位が、前記エチレン単位及び前記1,3-ジエンの単位の少なくとも70モル%に相当する、請求項1～3のいずれか1項に記載のコポリマー。

【請求項 5】

前記エチレン単位が、前記エチレン単位及び前記1,3-ジエンの単位の70モル%～90モル%に相当する、請求項1～4のいずれか1項に記載のコポリマー。

【請求項 6】

前記記号Rが、6～16個の炭素原子を有する炭化水素鎖を表す、請求項1～5のいずれか1項に記載のコポリマー。

【請求項 7】

前記記号Rが、非環式鎖を表す、請求項1～6のいずれか1項に記載のコポリマー。

【請求項 8】

前記記号Rが、直鎖又は分岐鎖を表す、請求項1～7のいずれか1項に記載のコポリマー。

【請求項 9】

前記記号Rが、飽和鎖又は不飽和鎖を表す、請求項1～8のいずれか1項に記載のコポリマー。

【請求項 10】

コポリマーが、-35℃未満のガラス転移温度を有する、請求項1～9のいずれか1項に記載のコポリマー。

【請求項 11】

コポリマーが、-90℃と-35℃の間のガラス転移温度を有する、請求項1～10のいずれか1項に記載のコポリマー。

【請求項 12】

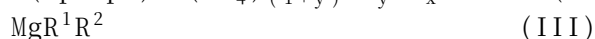
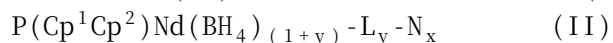
コポリマーがランダムコポリマーである、請求項1～11のいずれか1項に記載のコポリマー。

【請求項 13】

コポリマーがエラストマーである、請求項1～12のいずれか1項に記載のコポリマー。

【請求項 14】

請求項1～13のいずれか1項に記載のコポリマーの調製プロセスであって、少なくとも下記式(II)のメタロセン及び下記式(III)の有機マグネシウム化合物



をベースとする触媒系の存在下でのエチレンと1,3-ジエンとの重合を含み、式中、同一であるか又は異なる Cp^1 及び Cp^2 は、式 C_{13}H_8 の置換フルオレニル基及び非置換フルオレニル基から成る群より選択され、

10

20

30

40

50

Pは、2つのCp¹及びCp²基を架橋する基であり、ZR³R⁴基に相当し、Zは、ケイ素又は炭素原子を表し、同一であるか又は異なるR³及びR⁴は、それぞれ1~20個の炭素原子を含むアルキル基、好ましくはメチルを表し、

整数であるyは、0以上であり、

整数であるか又は整数でないxは、0以上であり、

Lは、リチウム、ナトリウム及びカリウムから成る群より選択されるアルカリ金属を表し、

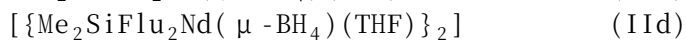
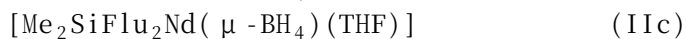
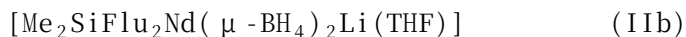
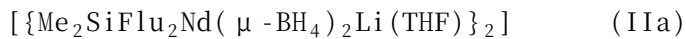
Nは、エーテル、好ましくはジエチルエーテル又はテトラヒドロフランの分子を表し、同一であるか又は異なるR¹及びR²は、炭素基を表す、

前記プロセス。

10

【請求項15】

前記メタロセンが、下記式(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId)又は(IIe)



のものであり、

式中、記号Fluは、式C₁₃H₈のフルオレニル基を表す、

請求項14に記載のプロセス。

20

【請求項16】

R¹及びR²が、2~10個の炭素原子を含有する、請求項14及び15のどちらか1項に記載のプロセス。

【請求項17】

R¹及びR²が、それぞれアルキルを表す、請求項14~16のいずれか1項に記載のプロセス。

【請求項18】

前記有機マグネシウム化合物が、ジアルキルマグネシウム化合物、好ましくはブチルエチルマグネシウム又はブチルオクチルマグネシウム、より優先的にはブチルオクチルマグネシウムである、請求項14~17のいずれか1項に記載のプロセス。

30

【請求項19】

少なくとも請求項13に記載のコポリマー及び架橋系をベースとするゴム組成物。

【請求項20】

補強フィラーを含む、請求項19に記載のゴム組成物。

【請求項21】

請求項19及び20のどちらか1項に記載のゴム組成物を含むタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の分野は、エチレン単位に富み、かつタイヤ用ゴム組成物のエラストマーとして使用可能な共役ジエンとエチレンとのコポリマーの分野である。

40

【背景技術】

【0002】

タイヤの製造に最も広く使用されているジエンエラストマーは、ポリブタジエン、ポリイソプレン、特に天然ゴム、及び1,3-ブタジエンとスチレンとのコポリマーである。これらのエラストマーに共通する点は、エラストマー中のジエン単位の高いモル比であり、一般的に50%よりずっと高く、特にオゾンの作用下では該エラストマーを酸化に対して敏感にする恐れがある。

出願会社は、特にエラストマーの酸化現象への感受性を低減させる目的で、むしろジエン単位に相対的に乏しいエラストマーについて記載した。これらのエラストマーは、例え

50

ば、文書WO 2007054223に記載されている。これらは、50モル%超のエチレン単位を含有する1,3-ブタジエンとエチレンとのコポリマーである。これらのエラストマーは、エチレンリッチジエンエラストマーと記述される。

1,3-ブタジエンとエチレンとのエチレンリッチコポリマーは結晶性であり、エチレン含量によるコポリマーの結晶化度の増加を経験する。ゴム組成物にコポリマーを使用するとき、コポリマー中の結晶性部分の存在が問題になることがある。コポリマーの結晶性部分の融解がその剛性の低下をもたらすので、該コポリマーを含有し、タイヤに使用されるゴム組成物もまた、タイヤのブレーキ操作と加速との反復局面の間に当てはまり得る結晶性部分の融点以上の温度に導かれると、その剛性の低減を経験することになる。従って温度の関数としての剛性のこの依存性は、タイヤの性能品質の制御されない変動をもたらす恐れがある。その結晶化度が低減し、実際には排除さえされる、エチレン単位に富むジエンポリマーを利用できれば有利である。

10

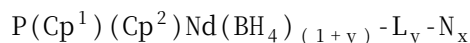
【0003】

文書WO 2007054224において、出願会社は、結晶化度低減を示すエチレンリッチジエンコポリマーを記述した。これらのコポリマーは、1,3-ブタジエンとエチレンとのコポリマーであり、さらに飽和6員環状炭化水素モチーフを含有する。それにもかかわらず、ゴム組成物に導入されたこれらのコポリマーは、ゴム組成物に過剰に高い剛性を与えることができる。ゴム組成物の高い剛性は、エラストマーの同様に高い剛性に起因する。高剛性のゴム組成物は、それ自体を特定用途には不適切なゴム組成物にすることもあるので問題になり得る。

20

【0004】

エチレンに富み、かつ飽和6員環状炭化水素モチーフを含むエチレンと1,3-ブタジエンとのこれらのコポリマーを製造するため、出願会社は、例えば、文書WO 2007054224に記載のように、下記式のメタロセン及び有機マグネシウム化合物をベースとする触媒系を開発した。



式中、同一であるか又は異なる Cp^1 及び Cp^2 は、式 $C_{13}H_8$ の置換フルオレニル基及び非置換フルオレニル基から成る群より選択され、Pは、2つの Cp^1 及び Cp^2 基を架橋し、かつ ZR^3R^4 基に相当する基であり、Zは、ケイ素又は炭素原子を表し、同一であるか又は異なる R^3 及び R^4 は、それぞれ1~20個の炭素原子を含むアルキル基、好ましくはメチルを表し、整数yは、0以上であり、整数又は非整数xは、0以上であり、Lは、リチウム、ナトリウム及びカリウムから成る群より選択されるアルカリ金属を表し、Nは、エーテル、好ましくはジエチルエーテル又はテトラヒドロフランの分子を表す。

30

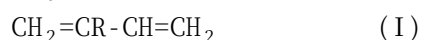
【発明の概要】

【0005】

出願会社は、エチレンリッチジエンエラストマーを合成するというその目標を追求しながら、言及した問題の解決を可能にする新規ポリマーを発見した。

従って、本発明の第1の主題は、エチレンと下記式(I)の1,3-ジエンとのコポリマー、好ましくはエラストマーであって、エチレン単位及び該1,3-ジエンの単位を含み、エチレン単位は、エチレン単位及び1,3-ジエンの単位の50モル%と95モル%の間に相当し、かつ1,2及び3,4配置の1,3-ジエンの単位は、1,3-ジエンの単位の50モル%超に相当する、コポリマーである。

40



式中、記号Rは、3~20個の炭素原子を有する炭化水素鎖を表す。

本発明の別の主題は、本発明のコポリマーの調製プロセスである。

本発明は、少なくとも本発明のエラストマー及び架橋系をベースとするゴム組成物、並びに本発明のゴム組成物を含むタイヤにも関する。

【発明を実施するための形態】

【0006】

I. 発明の詳細な説明

50

本説明では、「aとbの間」という表現で示す値のいずれの区間も「a」より大きく、「b」より小さいことを表し（すなわち、限界a及びbは除外される）、一方で「a～b」という表現で示す値のいずれの区間も「a」から「b」まで拡大する値の範囲を意味する（すなわち、厳密な限界a及びbを含む）。

触媒系又は組成物の成分を定義するために用いる「ベースとする」という表現は、これらの成分の混合物、又はこれらの成分の一部若しくは全ての互いの反応の生成物を意味するものと理解される。

別段の指示がない限り、モノマーのコポリマーへの挿入の結果として生じる単位の含量は、コポリマーの該モノマー単位の全てに関するモル百分率として表される。

本説明で言及する化合物は化石起源(fossil origin)又は生物学的起源であり得る。後者の場合は、それらは、部分的又は完全に、バイオマスから生じるか、或いはバイオマスから生じる再生可能な出発材料から得ることができる。モノマーは特に該当する。

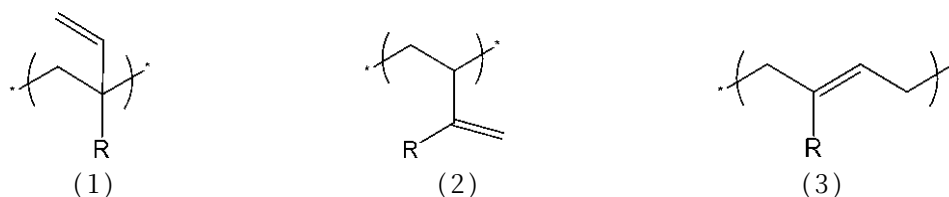
10

【0007】

上記定義どおりで本発明の要件に有用な式(I)の1,3-ジエンは置換1,3-ジエンなので、この1,3-ジエンは、下式(1)で表される1,2配置の単位、下式(2)で表される3,4配置の単位及び下式(3)で表される1,4配置の単位を生じ得る。

【0008】

【化1】



20

【0009】

これもまた周知のように、エチレン単位は $-(CH_2-CH_2)-$ モチーフの単位である。

本発明のコポリマーは、エチレンと1,3-ジエンとのコポリマーであり、コポリマーのモノマー単位はエチレンと1,3-ジエンとの重合の結果として生じる単位であることを意味する。従ってコポリマーはエチレン単位及び1,3-ジエンの単位を含む。本発明の実施形態のいずれか1つによれば、本発明の要件に有用な1,3-ジエンは1種だけの化合物、すなわち、式(I)の1種だけの1,3-ジエン、又は式(I)の1,3-ジエンの混合物であり、混合物の1,3-ジエンは、記号Rで表される基が互いに異なる。

30

本発明のエチレンと1,3-ジエンとのコポリマーの本質的特徴は、50モル%と95モル%の間のエチレン単位を含むことである。言い換えれば、エチレン単位は、エチレン単位及び1,3-ジエンの単位の50モル%と95モル%の間に相当する。別の本質的特徴は、50モル%超まで、1,2及び3,4配置の1,3-ジエンの単位である、1,3-ジエンの単位を含むことでもある。言い換えれば、1,2配置であるか又は3,4配置である1,3-ジエンの単位は、1,3-ジエンの単位の50モル%超に相当する。コポリマー中の1,3-ジエンの単位の100モル%への残余は、完全又は部分的に1,4配置の1,3-ジエンの単位の形をしている。本発明の実施形態のいずれか1つによれば、優先的には1,4配置の1,3-ジエンの単位の半分より多くがtrans-1,4配置のものであり、より優先的には1,4配置の1,3-ジエンの単位の全てがtrans-1,4配置のものである。

40

【0010】

本発明の要件に有用な1,3-ジエンの式(I)中、記号Rで表される炭化水素鎖は直鎖又は分岐鎖であってよく、この場合、記号Rは直鎖又は分岐鎖を表す。好ましくは、炭化水素鎖は非環式であり、この場合、記号Rは非環式鎖を表す。式(I)中、記号Rで表される炭化水素鎖は飽和又は不飽和であってよく、この場合、記号Rは飽和又は不飽和鎖を表す。好ましくは、記号Rは、6～16個の炭素原子を有する炭化水素鎖を表す。

本発明の優先的实施形態によれば、本発明のコポリマーにおいて、エチレン単位は、エチレン単位及び1,3-ジエンの単位の少なくとも60モル%に相当する。さらに優先的には、エチレン単位は、エチレン単位及び1,3-ジエンの単位の60モル%～90モル%に相当する。

50

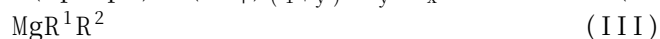
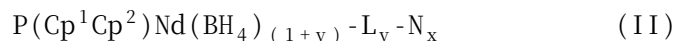
本発明のさらに優先的な実施形態によれば、本発明のコポリマーにおいて、エチレン単位は、エチレン単位及び1,3-ジエンの単位の少なくとも70モル%に相当する。さらに優先的には、エチレン単位は、エチレン単位及び1,3-ジエンの単位の70モル%~90モル%に相当する。

好ましくは、本発明のコポリマーは、-35℃未満、特に-90℃と-35℃の間のガラス転移温度を有する。

さらに優先的には、本発明のコポリマーはエラストマーである。

【0011】

本発明のコポリマーは、少なくとも下記式(II)のメタロセン及び下記式(III)の有機マグネシウム化合物をベースとする触媒系の存在下でのエチレンと1,3-ジエンの共重合を含むプロセスにより調製可能である。



式中、同一であるか又は異なる Cp^1 及び Cp^2 は、式 C_{13}H_8 の置換フルオレニル基及び非置換フルオレニル基から成る群より選択され、

Pは、2つの Cp^1 及び Cp^2 基を架橋する基であり、 ZR^3R^4 基に相当し、Zは、ケイ素又は炭素原子を表し、同一であるか又は異なる R^3 及び R^4 は、それぞれ1~20個の炭素原子を含むアルキル基、好ましくはメチルを表し、

整数であるyは、0以上であり、

整数であるか又は整数でないxは、0以上であり、

Lは、リチウム、ナトリウム及びカリウムから成る群より選択されるアルカリ金属を表し、

Nは、エーテル、好ましくはジエチルエーテル又はテトラヒドロフランを表し、

同一であるか又は異なる R^1 及び R^2 は、炭素基を表す。

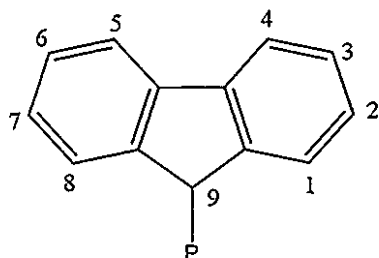
【0012】

置換フルオレニル基として、1~6個の炭素原子を有するアルキル基又は6~12個の炭素原子を有するアリール基で置換されたものに言及することができる。基の選択は、置換フルオレンである対応分子への利用可能性によっても導かれる。置換フルオレンは商業的に入手可能であるか又は容易に合成できるからである。

置換フルオレニル基として、特に2,7-ジ(tert-ブチル)フルオレニル及び3,6-ジ(tert-ブチル)フルオレニル基に言及することができる。2、3、6及び7位は、それぞれ下記スキームに表されるように環の炭素原子の位置を示し、9位は、架橋Pが付着している炭素原子に相当する。

【0013】

【化2】



【0014】

触媒系は、特許出願WO 2007054224に記載のプロセスに類似のプロセスによって慣習的に調製することができる。例えば、有機マグネシウム化合物とメタロセンを炭化水素溶媒中、典型的に20~80℃の範囲の温度で5分と60分の間の時間反応させることができる。触媒系は、一般的に例えばメチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒、又は例えばトルエン等の芳香族炭化水素溶媒中で調製される。一般的に、その合成後、この形態で触媒系を本発明のコポリマーの合成プロセスに使用する。

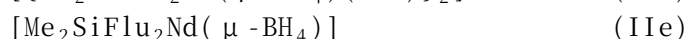
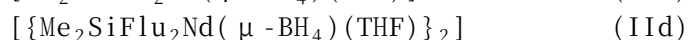
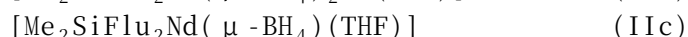
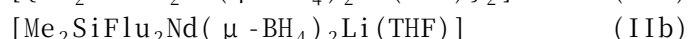
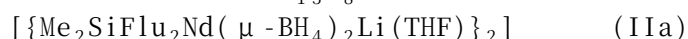
触媒系を調製するために用いるメタロセンは、結晶性又は非結晶性粉末の形態、或いは単結晶の形態であり得る。メタロセンはモノマー又はダイマー形態で提供される可能性があり、これらの形態は、例えば、特許出願WO 2007054224に記載されているように、メタロセンの調製方法によって決まる。メタロセンは慣習的に、特許出願WO 2007054224に記載のプロセスと類似のプロセスによって、特に例えばエーテル、例えばジエチルエーテル若しくはテトラヒドロフラン等の適切な溶媒中、又は当業者に既知のいずれかの他の溶媒中、配位子のアルカリ金属と希土類金属水素化ホウ素との塩の不活性かつ無水条件下での反応によって調製可能である。反応後、メタロセンは、当業者に既知の手法、例えば濾過又は第2の溶媒からの沈殿によって反応副生物から分離される。最後に、メタロセンは乾燥され、固体形態で単離される。

10

【0015】

有機金属化合物の存在下で行なわれる他の合成と同様に、メタロセンの合成及び触媒系の合成は、不活性雰囲気下、無水条件下で行なわれる。典型的に、反応は、無水窒素又はアルゴン下で無水溶媒及び化合物から出発して行なわれる。

好ましくは、メタロセンは、下記式(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId)又は(IIe)のものであり、式中、記号Fluは、式 $C_{13}H_8$ のフルオレニル基を意味する。



20

【0016】

本発明の要件に有用な有機マグネシウム化合物は、式 MgR^1R^2 の化合物であり、式中、同一であるか又は異なる R^1 及び R^2 は炭素基を表す。炭素基は、1個以上の炭素原子を含有する基を意味すると理解される。好ましくは、 R^1 及び R^2 は、2～10個の炭素原子を含有する。さらに優先的には、 R^1 及び R^2 は、それぞれアルキルを表す。有機マグネシウム化合物は、有利にはジアルキルマグネシウム化合物、より良いのはブチルエチルマグネシウム又はブチルオクチルマグネシウム、よりいっそう良いのはブチルオクチルマグネシウムである。

本発明の実施形態のいずれか1つによれば、メタロセンを構成する有機マグネシウム化合物と金属Ndのモル比は、好ましくは1から100まで及ぶ範囲内、さらに好ましくは1以上10未満である。高モル質量のコポリマーを得るためには、1から10未満まで及ぶ値の範囲が特に有利である。

30

また、当業者は、各反応物質(触媒系の成分、モノマー)の重合条件及び濃度を、重合及び種々の化学反応を行なうために用いる機器(装置、反応器)に応じて適応させる。当業者に知られているように、モノマーと、触媒系と、重合溶媒との共重合及び処理は、無水条件下及び不活性雰囲気下で行なわれる。重合溶媒は、典型的に脂肪族又は芳香族炭化水素溶媒である。

【0017】

重合は、好ましくは溶液中、連続的に又はバッチ式で行なわれる。重合溶媒は芳香族又は脂肪族炭化水素溶媒であり得る。重合溶媒の例として、トルエン及びメチルシクロヘキサンに言及することができる。重合溶媒と触媒系を含有する反応器にモノマーを導入することができる、或いは、逆に、重合溶媒とモノマーを含有する反応器に触媒系を導入することができる。共重合は、典型的に無水条件下かつ酸素の非存在下、任意的な不活性ガスの存在下で行なわれる。重合温度は、一般的に30～150℃、優先的には30～120℃に及ぶ範囲内で変化する。好ましくは、共重合は、一定のエチレン圧力で行なわれる。

40

重合媒体を冷却することによって重合を停止させることができる。当業者に既知の従来型技術に従って、例えば、沈殿によって、減圧下での溶媒の蒸発によって又は水蒸気蒸留によってポリマーを回収することができる。

本発明の実施形態のいずれか1つによれば、成長しているポリマー鎖への1,3-ジエン及

50

びエチレンの組み込みは、優先的にランダムである。本発明のコポリマーは、有利にはランダムコポリマーである。

【0018】

本発明のコポリマーは、特にそれがエラストマーであるとき、ゴム組成物中で使用することができる。

本発明の別の主題であるゴム組成物は、本発明のエラストマー及び架橋系を含むという特徴を有する。

架橋系は、硫黄、硫黄供与体、過酸化物、ビスマレイミド又はそれらの混合物をベースとし得る。架橋系は、優先的に加硫系、すなわち硫黄(又は硫黄供与体)及び一次的加硫促進剤をベースとする系である。このベースの加硫系にさらに任意に種々の既知の二次的加硫促進剤又は加硫活性化剤、例えば酸化亜鉛、ステアリン酸若しくは同等化合物、又はグアニジン誘導体(特にジフェニルグアニジン)、又は同様に既知の加硫遅延剤があってもよい。

10

【0019】

本発明の優先的实施形態によれば、ゴム組成物は補強フィラーを含む。ゴム組成物は、タイヤの製造に使用できるゴム組成物を補強するその能力が知られているいずれのタイプの「補強」フィラー、例えば有機フィラー、例えばカーボンブラック等、補強無機フィラー、例えばシリカ等をも含むことができ、既知の方法で、カップリング剤、又はこれらの2つのタイプのフィラーの混合物とも併用される。該補強フィラーは、典型的にナノ粒子から成り、その(質量)平均サイズは、マイクロメートル未満、一般的に500nm未満、ほとんどの場合20nmと200nmの間、特にさらに優先的には20nmと150nmの間である。補強フィラーの含量は、ゴム組成物の用途に応じて当業者により調整される。

20

ゴム組成物は、タイヤ用ゴム組成物に使用されることが知られている他の添加剤、例えば可塑剤、オゾン劣化防止剤又は酸化防止剤等をさらに含有することができる。

本発明のゴム組成物は、典型的に適切なミキサー内で、当業者に周知の2つの連続調製期、すなわち130℃と200℃の間の最高温度までの高温での熱機械的仕事又は混練という第1期(「非生産」期)後の典型的に110℃未満、例えば40℃と100℃の間のより低い温度までの機械的仕事という第2期(「生産」期)を利用して製造され、この仕上げ期中に架橋系が組み込まれる。

未加工状態(架橋又は加硫前)又は硬化状態(架橋又は加硫後)のどちらであってもよい本発明のゴム組成物は、タイヤ半完成品に使用可能である。

30

本発明の別の主題であるタイヤは、本発明の実施形態のいずれか1つに従って定義される本発明のゴム組成物を含む。

実例として、かつ限定せずに与える本発明のいくつかの実施例の下記説明を読めば、本発明の上記特徴、及びその他の特徴もより良く理解されるであろう。

【実施例】

【0020】

II. 本発明の実施例

1) ポリマーの合成：

本発明のコポリマーの合成において、使用する1,3-ジエン(ミルセン)は、Rが6個の炭素原子を有する式 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CMe}_2$ の炭化水素基である式(I)の1,3-ジエンである。

40

特許出願WO 2007054224及びWO 2007054223に記載の手順に従って調製されるメタロセン $[\{\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})\}]$ 及び $[\text{Me}_2\text{SiCpFluNd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$ を除き、全ての反応物質は商業的に得られる。

ブチルオクチルマグネシウムBOMAG(ヘプタン中20%、 $\text{C}=0.88\text{mol.l}^{-1}$)は、ケムチュラ(Chemtura)が起源であり、不活性雰囲気下でシュレンク管に貯蔵される。N35グレードのエチレンは、エア・リキード(Air Liquide)が起源であり、精製せずに使用される。ミルセン(純度 $\geq 95\%$)はシグマ・アルドリッチ(Sigma-Aldrich)から得られる。

【0021】

1.1-コントロール合成：例1

50

下記手順に従ってポリマーを合成する：

300mlのトルエンを含有する500mlのガラス製反応器に共触媒ブチルオクチルマグネシウム(BOMAG)、次にメタロセン[Me₂SiCpFluNd(μ -BH₄)₂Li(THF)]を加える。アルキル化時間は10分であり、反応温度は20℃である。触媒系の成分のそれぞれの量は表2に現れる。その後、表2に示すそれぞれの比率に従ってモノマーを加える。エチレン(Eth)及び1,3-ブタジエン(Bde)は気体混合物の形態である。80℃及び4バールの一定エチレン圧力で重合を行なう。

反応器の冷却、脱気及び10mlのエタノールの添加によって重合反応を停止させる。ポリマー溶液に酸化防止剤を添加する。オープン内で真空下にて一定重量まで乾燥させることによってコポリマーを回収する。秤量された重量により、ネオジウム金属1モル当たり及び1時間当たりの合成されたポリマーのキログラム(kg/モル・時間)で表される触媒系の平均触媒活性を決定することができる。

10

【0022】

1.2-本発明に従わない例：例2

下記手順に従ってポリマーを合成する：

300mlのメチルシクロヘキサンを含有する500mlのガラス製反応器に共触媒ブチルオクチルマグネシウム(BOMAG)、次にメタロセン[Me₂Si(Flu)₂Nd(μ -BH₄)₂Li(THF)]を加える。アルキル化時間は10分であり、反応温度は20℃である。触媒系の成分のそれぞれの量は表2に現れる。その後、表2に示すそれぞれの比率に従ってモノマーを加える。エチレン(Eth)及び1,3-ブタジエン(Bde)は気体混合物の形態である。80℃及び4バールの一定エチレン圧力で重合を行なう。

20

反応器の冷却、脱気及び10mlのエタノールの添加によって重合反応を停止させる。ポリマー溶液に酸化防止剤を添加する。オープン内で真空下にて一定重量まで乾燥させることによってコポリマーを回収する。秤量された重量により、ネオジウム金属1モル当たり及び1時間当たりの合成されたポリマーのキログラム(kg/モル・時間)で表される触媒系の平均触媒活性を決定することができる。

【0023】

1.3-本発明に従う例：例3～5

下記手順に従ってポリマーを合成する：

300mlのメチルシクロヘキサンを含有する500mlのガラス製反応器に共触媒ブチルオクチルマグネシウム(BOMAG)、次にメタロセン[Me₂Si(Flu)₂Nd(μ -BH₄)₂Li(THF)]を加える。アルキル化時間は10分であり、反応温度は20℃である。触媒系の成分のそれぞれの量は表2に現れる。その後、気体エチレンの注入前に反応器にミルセンを加える。重合は、80℃及び4バールの一定エチレン圧力で行なわれる。

30

反応器の冷却、脱気及び10mlのエタノールの添加によって重合反応を停止させる。ポリマー溶液に酸化防止剤を添加する。オープン内で真空下にて一定重量まで乾燥させることによってコポリマーを回収する。秤量された重量により、ネオジウム金属1モル当たり及び1時間当たりの合成されたポリマーのキログラム(kg/モル・時間)で表される触媒系の平均触媒活性を決定することができる。

ポリマーの特性は、表3及び4に現れる。

40

【0024】

2)ポリマーのミクロ構造の決定

エチレンと1,3-ジエン(ミルセンコ)とのコポリマーのミクロ構造のスペクトル特性化及び測定を核磁気共鳴(NMR)分光法によって行なう。

—分光計：これらの測定のため、Bruker Avance III HD 400 MHz分光計を使用し、これはBruker cryo-BBF0 z-grad 5mmプローブを備えている。

—実験：傾斜角30°でラジオ波パルスを用いて¹H実験を記録すると、繰り返し数は、実験の繰り返し時間(recycle delay)5秒で128である。HSQC(異核種単一量子コヒーレンス法(Heteronuclear Single Quantum Coherence))及びHMBC(異核多結合相関分光法(Heteronuclear Multiple-Bond Correlation))¹H-¹³C NMR相関実験を128の繰り返し数及び128の増分で

50

記録する。実験は25℃で行なう。

ーサンプルの調製：25mgのサンプルを1mlの重水素化クロロホルム(CDCl₃)に溶かす。

ーサンプルの較正：¹H及び¹³C化学シフトの軸を溶媒(CHCl₃)のプロトン化不純物に関してδ_{1H}=7.2ppm及びδ_{13C}=77ppmに較正する。

ースペクトルの帰属：記録された異なるスペクトルで1,3-ジエンA、B及びC(スキーム1)の挿入型のシグナルが観察された。S. Georges et al. (S. Georges, M. Bria, P. Zinck and M. Visseaux, Polymer, 55 (2014), 3869-3878)によれば、型Cに特有の-CH=基番号8''のシグナルは、-CH=基番号3と同一の¹H及び¹³C化学シフトを示す。

モチーフA、B及びCに特有のシグナルの化学シフトを下表1に提示する。モチーフA、B及びCは、それぞれ3,4配置、1,2配置及びtrans-1,4配置の単位に対応する。

10

【0025】

表1：エチレン/ミルセンコポリマーの¹H及び¹³Cシグナルの帰属

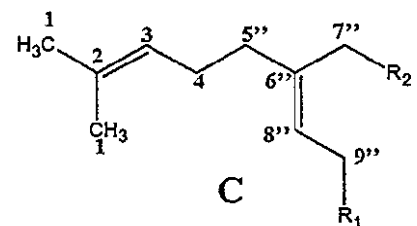
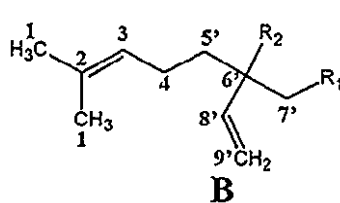
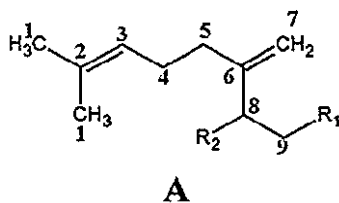
δ _{1H} (ppm)	δ _{13C} (ppm)	基
5.54	146.4	8'
5.07	124.6	3 + 8''
4.97-4.79	112.0	9'
4.67	108.5	7
2.06	26.5	4
2.0-1.79	31.8	5 + 5' + 5''
	44.5	8
1.59	25.9及び17.0	1
1.2	36.8 - 24.0	CH ₂ エチレン

20

【0026】

【化3】

スキーム 1



30

【0027】

1D ¹H NMRスペクトルの積分からTopspinソフトウェアを用いて定量化を行なった。

様々なモチーフの定量化のための積分シグナルは以下のとおりである：

- ・エチレン：4個のプロトンに対応する1.2ppmのシグナル
- ・総ミルセン：6個のプロトンに対応するシグナル番号1(1.59ppm)
- ・型A：2個のプロトンに対応するシグナル番号7(4.67ppm)
- ・型B：1個のプロトンに対応するシグナル番号8'(5.54ppm)

40

マイクロ構造の定量化は、以下のようにモル百分率(モル%)で行なわれる：モチーフのモル%=モチーフの¹H積分*100/Σ(各モチーフの¹H積分)。

【0028】

3) ポリマー(未加工状態)の剛性の決定：

測定は、ジオメトリーが制御された(1.5mmと3mmの間の厚さ及び22mmと28mmの間の直径)円筒試験片を用いてAnton Paar model MCR301レオメーターで剪断モードにて行なわれる。サンプルは、固定温度(10Hzでの温度掃引によるエラストマーのガラス転移の経過の最後に対応する)で、0.01Hz～100Hzに及ぶ周波数範囲に渡って正弦剪断応力を受ける。サン

50

ブルのゴム状平坦域(rubbery plateau)の剛性であるとして選択される剛性値は、C. Liu, J. He, E. van Ruymbeke, R. Keunings and C. Baillyによって、平坦域モジュラス及び絡み合い分子量の定量化のための種々の方法の評価(Evaluation of different methods for the determination of the plateau modulus and the entanglement molecular weight), Polymer, 47 (2006), 4461-4479に記載された方法に従って、損失モジュラス G'' がその最小値に達する周波数に対する剪断モジュラス G' の値である。

【0029】

4) ポリマーのガラス転移温度の決定：

ガラス転移温度は、ASTM規格D3418(1999)に従って示差熱量計(示差走査熱量計)を利用して測定される。

5) ポリマーの結晶化度の決定：

ISO規格11357-3:2011を用いて、示差走査熱量計(DSC)により使用ポリマーの溶融及び結晶化の温度とエンタルピーを決定する。ポリエチレンの標準エンタルピーは、277.1J/g(Polymer Handbook, 4th Edition, J. Brandrup, E. H. Immergut and E. A. Grulke, 1999によれば)である。

【0030】

6) 結果：

例1(コントロール)においては、エチレンに富み、かつメタロセン[$\text{Me}_2\text{SiCpFluNd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})$]の存在下でエチレンと1,3-ブタジエンの重合によって合成されるジエンコポリマーは高い結晶化度(31%)を示し、一部の用途には不適切なものになり得る。

例2(本発明に従わない)においては、メタロセン[$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{Nd}(\mu\text{-BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})$]の存在下で合成されるエチレンに富むジエンコポリマーは環状モチーフを示す。それは、コントロールのエチレン含量に匹敵するエチレン含量を有するが、結晶性でない。それにもかかわらず、比較的高い剛性を有し、一部の用途には不適切なものになり得る。

例3～5(本発明に従う)においては、エチレンに富むジエンコポリマーは、エチレンとミルセンとのコポリマーである。例3では、コポリマーは、例1及び2のコポリマーのエチレン含量に匹敵するエチレン含量を有するが、それらの不利益を示さない。これは、例3のコポリマーが、結晶性でもなく、かつ例2のコポリマーよりかなり低い剛性を有するという利点を有するからである。

例4では、コポリマーは、例1のコントロールコポリマー(74%)よりずっと多くエチレンに富む(85%)にもかかわらず、結晶性はコントロールコポリマー(31%)よりずっと低い(17%)。

例5では、コポリマーは、例3及び4のコポリマーより高いミルセン含量を有する。このコポリマーは結晶性でなく、かつ、より低い剛性をも示す。例3～5は、コポリマー中のミルセン含量のバリエーションが、エチレンと1,3-ブタジエンとのコポリマーに比べて、エチレンリッチジエンポリマーの結晶化度／剛性の妥協を改善できるようにすることを実証する。

【0031】

要約すれば、1,3-ブタジエンを式 $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$ （式中、Rは、3～20個の炭素原子を有する炭化水素鎖を表す）の1,3-ジエン、例えばミルセンに置き換えると、結晶化度と剛性の間の妥協が改善されたエチレンリッチジエンポリマーを合成できるようになり、かつゴム組成物におけるエチレンリッチジエンコポリマーの適用分野を拡大できるようになる。

【0032】

10

20

30

40

表 2 :

例	メタロセン濃度 (mmol/l)	アルキル化剤濃度 (mmol/l)	ミルセンの量 (ml)	気体混合物 組成 (mol% Eth/Bde)	活性 (kg/mol. h)	ポリマーの 質量 (g)
例 1	0.32	0.97	0	80/20	92	12.4
例 2	0.16	0.78	0	70-30	134	12.9
例 3	0.16	0.78	18	100-0	400	17.2
例 4	0.16	0.78	10.3	100-0	300	17.1
例 5	0.16	0.32	50	100-0	250	18.8

10

20

30

40

50

表 3 :

例	エチレン (mol%)	ブタジエン (mol%)	1, 2-シクロヘキサンジイル (mol%)	ミルセン (mol%)	1, 4 ミルセン (mol%/mol% ミルセン)	1, 2 ミルセン (mol%/mol% ミルセン)	3, 4 ミルセン (mol%/mol% ミルセン)
例 1	73.5	26.5					
例 2	71	16	13				
例 3	74			26	31	4	65
例 4	85			15	33	7	60
例 5	64			36	31	3	66

10

20

30

40

50

表 4:

例	Tg (°C)	結晶化度 (%)	未加工状態の剛性 (MPa)
例 1	-54	31	-
例 2	-35	0	1
例 3	-64	0	0.5
例 4	-62	17	-
例 5	-58	0	0.34

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/050598

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F 210/02</i> (2006.01)i; <i>C08F 236/22</i> (2006.01)i; <i>C08F 4/54</i> (2006.01)i 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) C08F 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, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2179772 A1 (DU PONT [US]) 23 November 1973 (1973-11-23) the whole document	1-21
A	US 3480599 A (PARK JOHN C) 25 November 1969 (1969-11-25) the whole document	1-21
A	US 5837791 A (SAGANE TOSHIHIRO [JP] ET AL) 17 November 1998 (1998-11-17) the whole document	1-21
A	LAUR, EVA; WELLE, ALEXANDRE; VANTOMME, AURELIEN; BRUSSON, JEAN-MICHEL; CARPENTIER, JEAN-FRANCOIS; KIRILLOV, EVGUENI. "Stereoselective copolymerization of styrene with terpenes catalyzed by an Ansa-lanthanidocene catalyst: access to new syndiotactic polystyrene-based materials" <i>CATALYSTS</i> , Vol. 7, No. 12, 27 November 2017 (2017-11-27), pages 361/1-361/12 DOI: 10.3390/catal7120361 ISSN: 2073-4344, XP002787178 the whole document	1-21
☐ 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 10 July 2019		Date of mailing of the international search report 18 July 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Balmer, J Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/050598

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
FR	2179772	A1	23 November 1973	CA	1013893	A	12 July 1977
				DE	2315489	A1	04 October 1973
				FR	2179772	A1	23 November 1973
				GB	1418371	A	17 December 1975
				IT	981665	B	10 October 1974
				JP	S499592	A	28 January 1974
				JP	S5639332	B2	12 September 1981
				NL	7304408	A	02 October 1973
				US	3846387	A	05 November 1974
US	3480599	A	25 November 1969	NONE			
US	5837791	A	17 November 1998	CA	2153384	A1	07 January 1996
				DE	69516216	D1	18 May 2000
				DE	69516216	T2	19 October 2000
				EP	0691354	A1	10 January 1996
				KR	960004382	A	23 February 1996
				TW	344746	B	11 November 1998
				US	5837791	A	17 November 1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/050598

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08F210/02 C08F236/22 C08F4/54 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 179 772 A1 (DU PONT [US]) 23 novembre 1973 (1973-11-23) le document en entier -----	1-21
A	US 3 480 599 A (PARK JOHN C) 25 novembre 1969 (1969-11-25) le document en entier -----	1-21
A	US 5 837 791 A (SAGANE TOSHIHIRO [JP] ET AL) 17 novembre 1998 (1998-11-17) le document en entier ----- -/--	1-21
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
10 juillet 2019		18/07/2019
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Balmer, J

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/050598

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	LAUR, EVA; WELLE, ALEXANDRE; VANTOMME, AURELIEN; BRUSSON, JEAN-MICHEL; CARPENTIER, JEAN-FRANCOIS; KIRILLOV, EVGUENI: "Stereoselective copolymerization of styrene with terpenes catalyzed by an Ansa-lanthanidocene catalyst: access to new syndiotactic polystyrene-based materials", CATALYSTS, vol. 7, no. 12, 27 novembre 2017 (2017-11-27), pages 361/1-361/12, XP002787178, ISSN: 2073-4344, DOI: 10.3390/catal7120361 le document en entier -----	1-21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/050598

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2179772	A1	23-11-1973	CA	1013893 A	12-07-1977
			DE	2315489 A1	04-10-1973
			FR	2179772 A1	23-11-1973
			GB	1418371 A	17-12-1975
			IT	981665 B	10-10-1974
			JP	S499592 A	28-01-1974
			JP	S5639332 B2	12-09-1981
			NL	7304408 A	02-10-1973
			US	3846387 A	05-11-1974

US 3480599	A	25-11-1969	AUCUN		

US 5837791	A	17-11-1998	CA	2153384 A1	07-01-1996
			DE	69516216 D1	18-05-2000
			DE	69516216 T2	19-10-2000
			EP	0691354 A1	10-01-1996
			KR	960004382 A	23-02-1996
			TW	344746 B	11-11-1998
			US	5837791 A	17-11-1998

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

(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100111796
弁理士 服部 博信

(74)代理人 100215670
弁理士 山崎 直毅

(72)発明者 ラファキエール ヴァンサン
フランス 63040 クレルモン＝フェラン セデックス 9 ラドゥー マニユファクチュール フランセーズ デ プヌマティーク ミシュラン シービーエス／シーオーアールピー／ジェイ／ピーアイ エフ35

(72)発明者 モレソ エマ
フランス 63040 クレルモン＝フェラン セデックス 9 ラドゥー マニユファクチュール フランセーズ デ プヌマティーク ミシュラン シービーエス／シーオーアールピー／ジェイ／ピーアイ エフ35

Fターム(参考) 4J015 DA03 DA10 DA37

4J100 AA02P AS01Q AS03Q AS04Q AS21Q CA04 DA25 DA41 DA47 FA10
FA19 FA35 GA06 GB05 GC26 JA29
4J128 AA01 AB00 AC49 BA00B BA01A BB00A BB00B BC05A EA01 EB02
EB12 EC02 FA02 GA18 GA26 GB01