

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-536476
(P2024-536476A)

(43)公表日 令和6年10月4日(2024.10.4)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 J 177/00 (2006.01)	C 0 9 J 177/00	4 J 0 0 1
C 0 8 G 69/26 (2006.01)	C 0 8 G 69/26	4 J 0 4 0
C 0 9 J 11/04 (2006.01)	C 0 9 J 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2024-522016(P2024-522016)	(71)出願人	501305888
(86)(22)出願日	令和4年10月13日(2022.10.13)		ボスティク エス アー
(85)翻訳文提出日	令和6年5月29日(2024.5.29)		フランス国 コロンブ 9 2 7 0 0 リュ
(86)国際出願番号	PCT/FR2022/051931		デスティエンヌ ドルブ 4 2 0
(87)国際公開番号	WO2023/062325	(74)代理人	110002077
(87)国際公開日	令和5年4月20日(2023.4.20)		園田・小林弁理士法人
(31)優先権主張番号	2110897	(72)発明者	プルヴェイール, トマ
(32)優先日	令和3年10月14日(2021.10.14)		フランス国 2 7 4 7 0 セルキニー,
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)		ルート デュ リルサン, ビービー 1 9
(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,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	F ターム (参考)	4J001 DA01 DA02 DB04 DB05 EB09 EB71 EC05 EC14 EC83 FB06 FC07 JA18 JB02 JB04 JB06 JB07 4J040 EG001 HA026 HA116 J 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ホットメルト接着剤組成物

(57)【要約】

本発明は、ホットメルト接着剤組成物であって、i) 3 0 °C未満のT gを示す単位Yを含有する少なくとも1つの特定の半結晶性脂肪族コポリアミド、ii) 組成物の総重量に対して3重量%から3 5重量%の少なくとも1つの熱伝導性充填剤であって、その炭素原子の含有量が充填剤を構成する原子数に対して8 0 %と1 0 0 %の間である、少なくとも1つの熱伝導性充填剤を含むホットメルト接着剤組成物に関し、組成物は3を超える密度を有する成分の2 0 %未満を含む。本発明はまた、その調製方法及びその使用に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ホットメルト接着剤組成物であって、以下：

(i) 下記の式 (1)：

X/Y (1)

[式中、

－ 単位 X は、 C_6 から C_{18} α ， ω －アミノカルボン酸、 C_6 から C_{18} ラクタム及び (C a ジアミン)．(C b 二酸) 単位から選択される単位の重縮合により得られる半結晶性単位であり、a はジアミンの炭素原子数を表し、b は二酸の炭素数を表し、a は 2 と 18 の間、b は 4 と 18 の間であり、C a ジアミン及び C b 二酸は、飽和又は不飽和で直鎖状又は分岐状の脂肪族又は脂環式であり、

10

－ 単位 Y は、(C d ジアミン)．(C e 二酸) 単位の重縮合により得られる単位であり、d はジアミンの炭素原子数を表し、e は二酸の炭素数を表し、d 及び e は 2 と 48 の間であり、C d ジアミン及び C e 二酸は、飽和又は不飽和で直鎖状又は分岐状の脂肪族又は脂環式であり、C d ジアミンは、ポリエーテルアミンであってもよく、

単位 Y は、30℃未満、有利には 20℃未満、非常に有利には 0℃未満の T_g を示し、コポリアミドは、ASTM 規格 D 3236－88 (2009) に従って測定された、200℃で 0.5 Pa・s と 300 Pa・s の間の溶融粘度を示し、

コポリアミドは、組成物のマトリックスを構成する]

に対応する少なくとも 2 つの単位を含む少なくとも 1 つの半結晶性脂肪族コポリアミド、

20

(ii) 組成物の総重量に対して、3 重量% から 35 % の少なくとも 1 つの熱伝導性充填剤であって、その炭素原子の含有量が、充填剤を構成する原子数に対して 80 % と 100 % の間である、少なくとも 1 つの熱伝導性充填剤、

を含み、

組成物が、密度が 3 を超える成分の 20 % 未満を含む、

ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 2】

熱伝導性充填剤が、天然黒鉛、合成黒鉛、膨張黒鉛、グラフェン、カーボンブラック、及び炭素繊維から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

30

熱伝導性充填剤が、0.5 から 500 マイクロメートルの範囲の中央値平均粒径 D₅₀ を示すことを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

熱伝導性充填剤が、1 から 400 マイクロメートルの範囲の中央値平均粒径 D₉₀ を示すことを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

熱伝導性充填剤が、3 を超える平均形状因子を示すことを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

密度が 3 を超える成分の 10 % 未満、好ましくは 5 % 未満を含むことを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項 7】

コポリアミドが、カプロラクタム、エナントラクタム及びラウリルラクタム、7－アミノヘプタン酸、11－アミノウンデカン酸及び12－アミノドデカン酸、PA26、PA29、PA210、PA212、PA214、PA218、PA56、PA59、PA510、PA66、PA69、PA610、PA512、PA612、PA514、PA614、PA618、PApip10、PApip12、PA1010、PA1012、PA1014、PA1018、PA1210、PA1212、PA1214及びPA1218から選択される結晶性単位 X を含むことを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の組成物。

50

【請求項 8】

コポリアミドが、PA236、PA536、PA636、PA1036、PApip36、PApip44、PA244、PA544、PA644、PA1044、PAPOP36、PAPOP44、PAPOP6、PAPOP9、PAPOP10、PAPOP12又はPAPOP14から選択される単位Yを含み、POPが、60g/molと2000g/molの間のモル質量を有するポリエーテルアミンであることを特徴とする、請求項1から7のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

コポリアミドが、PA26、PA29、PA210、PA212、PA214、PA218、PA56、PA59、PA510、PA512、PA66、PA69、PA610、PA612、PA6、PA11、PA12、PA1010、PA1012、PA1212、PApip10、PApip36、PApip44、PAPOP40036、PAPOP40044、PAPOP40010、PAPOP4006、PAPOP200036、PAPOP200044、PAPOP200010、PAPOP20006、PA3636、PA3644、PA4436、PA4444及びこれらの混合物から選択される単位のうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする、請求項1から8のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

コポリアミドが、PA6/3636、PA11/3636、PA12/3636及びPA11/3636/pip36から選択されることを特徴とする、請求項1から9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

200℃で、0.5から400Pa.s、好ましくは2から200Pa.s、より詳細には210℃で3から100Pa.sの範囲の溶融粘度を示すことを特徴とする、請求項1から10のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

組成物の唯一の熱伝導性充填剤として、組成物の総重量に対して5重量%と17重量%の間の含有量で膨張黒鉛を含むことを特徴とする、請求項1から11のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 13】

IEC規格62631-3-2(2015)に従って測定された、 $10^{10}\Omega\cdot m$ 超、好ましくは $10^{11}\Omega\cdot m$ 超の表面抵抗率を示すことを特徴とする、請求項1から12のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 14】

ASTM規格D5930-17に従って測定された、0.9W/m.Kと4W/m.Kの間、有利には1W/m.Kから3W/m.Kの熱伝導率を示すことを特徴とする、請求項1から13のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 15】

酸化防止剤、UV安定剤、熱安定剤、可塑剤、核形成剤、粘着付与剤、衝撃改良剤、難燃剤、帯電防止剤、補強剤、潤滑剤、有機及び無機充填剤、蛍光増白剤、離型剤、顔料、染料、触媒並びにこれらの混合物から選択される添加剤を含むことを特徴とする、請求項1から14のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 16】

100bar未満、好ましくは50barの圧力で射出され得ることを特徴とする、請求項1から15のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 17】

好ましくは自動車のエンジンフードの下又は医療器具に位置する電子デバイスの封入のための、請求項1から16のいずれか一項に記載の組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子デバイスの封入のためのホットメルト接着剤組成物、そのような組成物の調製のための方法、及びその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアミドを、例えば自動車分野又は医療分野で使用される電子デバイスや機械装置を封止するためのホットメルト接着剤として使用することはよく知られている。それは、プラスチック材料は一般に、自動車内であろうと、携帯電話のシェルなどの小規模であろうと、バッテリーを保護するために使用されるためである。より詳細には、封入される基板は、銅などの金属、又は例えばプリント回路を構成する材料などのポリマーであり得る。

10

【0003】

さらに、短絡の可能性を避けるために、これらの材料は電気絶縁性でなければならない。また、これらの材料は、例えば電池が封入される要素である場合、使用中に発生する熱を排出できるようにするために、熱伝導性でなければならない。

【0004】

実装レベルでは、部品の封入は、成形される部品に損傷を与えないように、低圧力で行われる必要がある。封入は問題のあるプロセスである。部品の封入を可能にする材料は溶融される。続いて、封入される要素の上に静かに高温で蒸着される。溶融材料のノズル出口の圧力は低圧と表現される。「湿潤」という用語は、この封入を定義するために使われる。実際、ノズル出口の圧力が高い場合、溶融材料の堆積中に成形される部品にかかる力によって部品が損傷する可能性がある。部品を封入するための低圧射出プロセスがいくつか知られている。「エポキシポッティング」と呼ばれるプロセスには、比較的時間がかかるという欠点があり、反応時間が比較的遅いため生産性が低くなる。化学気相堆積プロセスは、それ自体が封入の分野で使用されている。しかし、このプロセスは危険であることが知られている。

20

【0005】

したがって、特定の物理化学的特性に対応する必要があるより簡単な低圧封入プロセスを可能にする必要がある新しい材料が求められている。

【0006】

封入プロセスの実施中、材料は、通常は溶融装置の中で比較的長い時間、溶融状態にあることが判明した。既知の組成物は相分離を起こすことが確認された。このような経時的な均質性の損失は、均質な材料を用いて生成開始時に製造された封入された製品と、均質でない材料を用いて生成終了時に製造された封入された製品との間に特性の差をもたらす。さらに、充填剤が沈降して溶融材料が密になりすぎると、出口ノズルが詰まる傾向がある。その後、時間が経つにつれて、これらの比較的研磨性の高い充填剤は製造プラントを損傷する。

30

【0007】

したがって、良好な電気絶縁性及び熱伝導性を示し、溶融状態で経時安定性を示し、低圧で容易に用いることができるホットメルト接着剤組成物を提供することが真に必要である。

40

【発明の概要】

【0008】

本発明は、ホットメルト接着剤組成物であって、以下：

(i) 下記の式(1)：

X/Y (1)

〔－単位Xは、 C_6 から C_{18} α ， ω －アミノカルボン酸、 C_6 から C_{18} ラクタム及び(Caジアミン)。(Cb二酸)単位から選択される単位の重縮合により得られる半結晶性単位であり、aはジアミンの炭素原子数を表し、bは二酸の炭素数を表し、aは2と18の間、bは4と18の間であり、Caジアミン及びCb二酸は、飽和又は不飽和で直鎖状又は分岐状の脂肪族又は脂環式であり、

50

ー 単位 Y は、(C d ジアミン)・(C e 二酸) 単位の重縮合により得られる単位であり、d はジアミンの炭素原子数を表し、e は二酸の炭素数を表し、d 及び e は 2 と 48 の間であり、C d ジアミン及び C e 二酸は、飽和又は不飽和で直鎖状又は分岐状の脂肪族又は脂環式であり、C d ジアミンは、ポリエーテルアミンであってもよく、

単位 Y は、30℃未満、有利には 20℃未満、非常に有利には 0℃未満の T_g を示し、コポリアミドは、ASTM 規格 D 3236-88 (2009) に従って測定された、200℃で 0.5 Pa・s と 300 Pa・s の間の熔融粘度を示し、

コポリアミドは、組成物のマトリックスを構成する] に対応する少なくとも 2 つの単位を含む少なくとも 1 つの半結晶性脂肪族コポリアミドと、

(i i) 組成物の総重量に対して、3 重量% から 35% の少なくとも 1 つの熱伝導性充填剤であって、その炭素原子の含有量が、充填剤を構成する原子数に対して 80% と 100% の間である、少なくとも 1 つの熱伝導性充填剤と、を含み、

組成物が、密度が 3 を超える成分の 20% 未満を含む、ホットメルト接着剤組成物に関する。

【0009】

本発明はまた、本発明による組成物の調製のための方法に関する。

【0010】

そして、本発明は、電子デバイスを封入するための組成物の使用に関する。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下で、本発明をより詳細に、非限定的に説明する。

【0012】

本発明の意味の中で、「ホットメルト」という用語は、熱の影響下で組成物が溶融する能力を意味すると理解される。

【0013】

明細書中、別途指示がない限り、パーセント表示はすべてモル% である。

【0014】

本発明の意味の中で、「... と ... の間の」という表現は、その境界が記載された範囲に含まれることを意味すると理解される。

【0015】

コポリアミド

本発明による組成物中に存在するコポリアミドは、半結晶性で脂肪族である。

【0016】

「半結晶性コポリアミド」という表現は、ガラス転移温度 T_g と融点 T_m の両方を示すコポリアミドを対象とする。T_g と T_m は、それぞれ ISO 11357-2:2013 と 11357-3:2013 に従って決定することができる。

【0017】

ポリアミドを定義するために使用される命名法は、ISO 規格 1874-1:1992 「Plastics-Polyamide (PA) moulding and extrusion materials-Part 1: Designation」、特に第 3 ページ (表 1 及び表 2) に記載されており、当業者にはよく知られている。PAL 表記では、PA はポリアミドを示し、L はアミノ酸又はラクタムの炭素原子数を示す。したがって、ポリアミドは、L 個の炭素原子を含むアミノ酸又はラクタムの重縮合によって得られる。PAMN 表記では、M はジアミンの炭素原子数を示し、N は二酸の炭素原子数を示す。

【0018】

半結晶性脂肪族コポリアミドは、下記の式 (1) に対応する少なくとも 2 つの単位：

X/Y (1)

10

20

30

40

50

[式中：

－ 単位 X は、 C_6 から $C_{18\alpha}$ 、 ω －アミノカルボン酸、 C_6 から C_{18} ラクタム及び (C_a ジアミン)、(C_b 二酸) 単位から選択される単位の重縮合により得られる半結晶性単位であり、 a はジアミンの炭素原子数を表し、 b は二酸の炭素数を表し、 a は 2 と 18 の間、 b は 4 と 18 の間であり、 C_a ジアミン及び C_b 二酸は、飽和又は不飽和で直鎖状又は分岐状の脂肪族又は脂環式であり、

－ 単位 Y は、(C_d ジアミン)、(C_e 二酸) 単位の重縮合により得られる単位であり、 d はジアミンの炭素原子数を表し、 e は二酸の炭素数を表し、 d 及び e は 2 と 48 の間であり、 C_d ジアミン及び C_e 二酸は、飽和又は不飽和で直鎖状又は分岐状の脂肪族又は脂環式であり、 C_d ジアミンは、ポリエーテルアミンであってもよく、

単位 Y は、 30°C 未満、有利には 20°C 未満、非常に有利には 0°C 未満の T_g を示する]

を含み、

コポリアミドは、ASTM 規格 D 3236－88 (2009) に従って測定された、 200°C で $0.5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ と $300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の間の溶融粘度を示し、

コポリアミドは、組成物のマトリックスを構成する。

[0019]

有利には、式 (1) のポリアミドは、窒素原子の数に対する炭素原子の数の比 (C/N と表記) が 8 以上である。

[0020]

本発明の意味の中で、「半結晶性単位」という用語は、ISO 規格 11357－3：2013 に従った DSC における融点 (T_m) と、2013 年の ISO 規格 11357－3 に従って測定された、DSC において $5\text{ K}/\text{分}$ の速度での冷却段階における、 15 J/g より大きく、好ましくは 30 J/g より大きい結晶化のエンタルピーとを示すポリアミドを意味すると理解される。

[0021]

単位 X は、1 つ又は複数の $C_6 \sim C_{12\alpha}$ 、 ω －アミノカルボン酸の重縮合から生じることがある。好ましくは、 α 、 ω －アミノカルボン酸は、7－アミノヘプタン酸、11－アミノウンデカン酸及び 12－アミノドデカン酸から選択される。

[0022]

単位 X は、1 つ又は複数の $C_6 \sim C_{12}$ ラクタムの重縮合から生じることがある。好ましくは、ラクタムは、カプロラクタム、エナントラクタム及びラウリルラクタムから選択される。

[0023]

単位 X は、(C_a ジアミン)、(C_b 二酸) 単位の重縮合から生じることがあり、 a はジアミンの炭素原子数を表し、 b は二酸の炭素数を表し、 a は 2 と 18 の間、 b は 4 と 18 の間である。より詳細には、 b は 5 と 18 の間である。

[0024]

C_a ジアミンは、直鎖状若しくは分岐状の脂肪族ジアミン又は脂環式ジアミンから選択され得る。

[0025]

C_a ジアミンが、脂肪族かつ直鎖状で、式 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_a-\text{NH}_2$ のものであるとき、 C_a ジアミンは、エチレンジアミン ($a=2$)、ブタンジアミン ($a=4$)、ペンタンジアミン ($a=5$)、ヘキサレンジアミン ($a=6$)、ヘプタンジアミン ($a=7$)、オクタンジアミン ($a=8$)、ノナンジアミン ($a=9$)、デカンジアミン ($a=10$)、ウンデカンジアミン ($a=11$)、ドデカンジアミン ($a=12$)、トリデカンジアミン ($a=13$)、テトラデカンジアミン ($a=14$)、ヘキサデカンジアミン ($a=16$)、オクタデカンジアミン ($a=18$) 又はオクタデカンジアミン ($a=18$) から優先的に選択される。

[0026]

C a ジアミンは、脂肪族かつ分岐状であるとき、主鎖に1つ又は複数のメチル又はエチル置換基を含み得る。例えば、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン又は2-メチル-1, 8-オクタンジアミンから有利に選択され得る。

【0027】

C a ジアミンは、脂環式であるとき、以下にpipと表記するピペラジン (a = 4) 及びアミノエチルピペラジン (a = 6) から選択され得る。

【0028】

好ましくは、C a ジアミンは、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、デカンジアミン及びピペラジンから選択される。

10

【0029】

C b ジアミンは、直鎖状若しくは分岐状の脂肪族二酸又は脂環式二酸から選択され得る。

【0030】

本明細書を通じて、「二酸」、「カルボン二酸」及び「ジカルボン酸」という表現は、同じ生成物を表す。

【0031】

C b 二酸は、脂肪族であるとき、アジピン酸 (b = 6)、ヘプタン二酸 (b = 7)、オクタン二酸 (b = 8)、アゼライン酸 (b = 9)、セバシン酸 (b = 10)、ウンデカン二酸 (b = 11)、ドデカン二酸 (b = 12)、ブラシル酸 (b = 13)、テトラデカン二酸 (b = 14)、ヘキサデカン二酸 (b = 16)、オクタデカン二酸 (b = 18) 又はオクタデセン二酸 (b = 18) から選択され得る。

20

【0032】

二酸は、脂環式であるとき、以下の炭素骨格：ノルボルニル、シクロヘキシル、ジシクロヘキシル又はジシクロヘキシルプロパンを含み得る。

【0033】

好ましくは、単位Xは、カプロラクタム、エナントラクタム及びラウリルラクタム、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸及び12-アミノドデカン酸、PA26、PA29、PA210、PA212、PA214、PA218、PA56、PA59、PA510、PA66、PA69、PA610、PA512、PA612、PA514、PA614、PA618、PApip10、PApip12、PA1010、PA1012、PA1014、PA1018、PA1210、PA1212、PA1214及びPA1218から選択される。より詳細には、単位Xは、カプロラクタム、ラウリルラクタム、11-アミノウンデカン酸、PA26、PA29、PA210、PA212、PA214、PA218、PA59、PA510、PA69、PA610、PA512及びPA612から選択される。

30

【0034】

好ましくは、単位Xは、アミノ酸及びラクタム又はPA26、PA29、PA210、PA212、PA214、PA218、PA59、PA510、PA66、PA69、PA610、PA512又はPA612から選択され；より詳細には、単位Xは、アミノ酸及び6より大きい炭素原子数を有するラクタムから選択される。より詳細には、単位Xは、PA6、PA11、PA12、PA210、PA212、PA69、PA610、又はPA612である。

40

【0035】

単位Yは、(C d ジアミン)、(C e 二酸) 単位の重縮合によって得られ、dはジアミンの炭素原子数を表し、eは二酸の炭素数を表し、d及びeは2と48の間であり、C d ジアミン及びC e 二酸は、飽和又は不飽和で直鎖又は分岐状の脂肪族であり、C d ジアミンは、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン及びポリエーテルアミンから選択される。

【0036】

C d ジアミンは、C a ジアミンについて上で定義されたように、直鎖状若しくは分岐状

50

の脂肪族ジアミン又は脂環式ジアミンから選択され得る。

【0037】

Cdジアミンは、エイコサンジアミン ($d = 20$) 及びドコサンジアミン ($d = 22$) から選択され得る。

【0038】

Cdジアミンは、以下に定義されるように、重合脂肪酸のアミノ化から生じることもある。Cdジアミンは、C₃₆又はC₄₄ジアミンである。

【0039】

Cdジアミンはまた、ビス(3, 5-ジアルキル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3, 5-ジアルキル-4-アミノシクロヘキシル)エタン、ビス(3, 5-ジアルキル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(3, 5-ジアルキル-4-アミノシクロヘキシル)ブタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン(BMACM又はMACM)、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン(PACM)及びイソプロピリデンジ(シクロヘキシルアミン)(PACP)、イソホロンジアミン($f = 10$)、ピペラジン($f = 4$) (以下pipと表記する)、又はアミノエチルピペラジンから選択され得る。それは、以下の炭素骨格：ノルボルニルメタン、シクロヘキシルメタン、ジシクロヘキシルプロパン、ジ(メチルシクロヘキシル)又はジ(メチルシクロヘキシル)プロパンも含み得る。これらの脂環式ジアミンの非網羅的リストは、「Cycloaliphatic Amines」(Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pp. 386-405)に記載されている。

【0040】

Cdジアミンは、ポリエーテルアミン、すなわちポリオキシアルキレンジアミンでもあり得る。好ましくは、鎖末端にアミン基を有するポリオキシアルキレン鎖である。ポリオキシアルキレン鎖は、好ましくは、単独で又は混合物としてオキシエチレン(POE)基、オキシプロピレン(POP)基又はオキシテトラメチレン(POTM)基を含む。それらの基が混合物として含まれるとき、POEとPOP、又はPOTMとPOPの混合物が好ましい。

【0041】

これらの化合物は、ポリエーテルジオールと呼ばれる α , ω -ジヒドロキシル化脂肪族ポリオキシアルキレンのシアノアセチル化によって得ることができる。ポリエーテルアミンは、好ましくは、市販品、特にHuntsmanからJeffamine (登録商標) 及びElastamine (登録商標) ブランド (例えばJeffamine (登録商標) D400、D2000、ED 2003又はXTJ 542、Elastamine (登録商標) RT 1000、RP 405又はRP 2009) 又はBASFからBaxxodur (登録商標) ブランド (例えばBaxxodur (登録商標) EC 302、EC 301、EC 303又はEC 311) で販売されている市販品から選択される。

【0042】

好ましくは、ポリエーテルアミンの数平均分子量は、 $60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ と $2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ の間、より詳細には $80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ と $1500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ の間、さらにより好ましくは $100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ と $500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ の間である。

【0043】

Cdジアミンは、以下に定義されるように、重合脂肪酸のアミノ化から生じることもある。これらのジアミンは、Cognis Corporation (BASF) から「Versamine」というブランド名で、またCrodaからPriamine (登録商標) というブランド名で市販されている。

【0044】

Ce二酸は、Cb二酸について上で定義されたように、直鎖状若しくは分岐状の脂肪族二酸又は脂環式二酸から選択され得る。

【0045】

10

20

30

40

50

C_e二酸は、エイコサン二酸（e = 20）、ドコサン二酸（e = 22）及び脂肪酸二量体からも選択され得る。

【0046】

C_e二酸は重合脂肪酸に由来し得る。これらの重合脂肪酸は、不飽和脂肪酸のカップリング反応から生成される化合物を表し、2つの酸官能基（酸二量体と表記）又は3つの酸官能基（酸三量体と表記）を有する生成物の混合物をもたらす。このカップリングは、2モルの不飽和モノカルボン酸の組み合わせ又は縮合反応であり得、一酸は同一でも異なっているもよい。この二量化反応は、公知の方法に従って触媒重合法又は無触媒重合法によって行われ得る。例えば、C₃₆二量体二酸は、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸及びそれらの混合物のような、不飽和C₁₈一酸の二量化によって得ることができる。これらの混合物は、例えばトール油中に存在する。通常、これらの混合物は主に二量体を含み、より少ない量で単量体、三量体及びオリゴマーを含む。分離後、脂肪酸二量体は、主に75%から98%以上が、特に対応する単量体「1と1/2量体」及び三量体との混合物として得られる。

10

【0047】

二量体二酸は、C₁₄ミリストレイン酸、C₁₆パルミトレイン酸、C₁₆サピエン酸、C₁₈オレイン酸、C₁₈エライジン酸、C₁₈トランスバセン酸、C₁₈リノール酸、C₁₈リノールライジン酸、C₁₈α-リノレン酸、C₁₈γ-リノレン酸、C₂₀11-エイコセン酸、C₂₀エイコサペンタエン酸、C₂₀ジホモ-γ-リノレン酸、C₂₀アラキドン酸、C₂₂エルカ酸、C₂₂クルパノドン酸、C₂₂ドコサヘキサエン酸、C₂₄ネルボン酸及びそれらの混合物から得ることができる。

20

【0048】

重合脂肪酸は市販されており、特にCrodaから販売されているブランド名Pripol（登録商標）を有する製品を使用することができ、またCognisから販売されているブランド名Empol（登録商標）を有する製品、又はKratonから販売されているブランド名Unydime（登録商標）を有する製品又はLeonから販売されているブランド名Radiacid（登録商標）を有する製品も使用することができる。

【0049】

脂肪酸二量体は、その後、2つの酸官能基をアミン官能基に変換することによってアミン二量体に、又は酸官能基の1つをアミン官能基に変換することによってアミノ酸二量体に変換され得る。

30

【0050】

好ましくは、単位Yに使用される二酸は酸二量体であり、より詳細にはC₃₆及びC₄₄二量体を使用される。

【0051】

好ましくは、単位Yは、PA₂₃₆、PA₅₃₆、PA₆₃₆、PA₁₀₃₆、PA_{pip36}、PA_{pip44}、PA₂₄₄、PA₅₄₄、PA₆₄₄、PA₁₀₄₄、PA_{POP36}、PA_{POP44}、PA_{POP6}、PA_{POP9}、PA_{POP10}、PA_{POP12}又はPA_{POP14}から選択され、POPは、60g/molと2000g/molの間のモル質量を有するポリエーテルアミンである。

40

【0052】

本発明によるコポリアミドの単位Yは、好ましくは30℃未満、有利には0℃未満未満のT_gを有する。記載のガラス転移温度は、ISO規格11357-2:2013、Plastics-Differential Scanning Calorimetry (DSC) Part 2に従って示差走査熱量測定 (DSC) によって決定することができる。加熱速度及び冷却速度は20℃/分である。

【0053】

本発明によるコポリアミドは、30mol%から99.5mol%の単位X及び0.5mol%から70mol%の単位Yを含み、好ましくは40mol%から98mol%の単位X及び2mol%から60mol%の単位Yを含み、より詳細には50mol%から

50

【 0 0 5 4 】

$$\%mol = \frac{n(\text{単位Xのモノマー}) * 100}{\sum n(\text{コポリアミドのモノマー})}$$

【 0 0 5 5 】

【 0 0 5 6 】

【 0 0 5 7 】

【 0 0 5 8 】

好ましくは、本発明によるコポリアミドは、以下の構造：PA26／pip36、PA210／pip36、PA212／pip36、PA214／pip36、PA218／pip36、PA59／pip36、PA510／pip36、PA512／pip36、PA610／pip36、PA612／pip36、PA6／pip36、PA1010／pip36、PA1012／pip36、PA1212／pip36、PA26／pip44、PA210／pip44、PA212／pip44、PA214／pip44、PA218／pip44、PA59／pip44、PA510／pip44、PA512／pip44、PA610／pip44、PA612／pip44、PA6／pip44、PA1010／pip44、PA1012／pip44、PA1212／pip44、PA26／POP40036、PA210／POP40036、PA212／POP40036、PA214／POP40036、PA218／POP40036、PA59／POP40036、PA510／POP40036、PA512／POP40036、PA610／POP40036、PA612／POP40036、PA6／POP40036、PA1010／POP40036、PA1012／POP40036、PA1212／POP40036、PA26／POP40010、PA210／POP40010、PA212／POP40010、PA214／POP40010、PA218／POP40010、

010、PA59/POP40010、PA510/POP40010、PA512/POP40010、PA610/POP40010、PA612/POP40010、PA6/POP40010、PA1010/POP40010、PA1012/POP40010、PA1212/POP40010、PA26/POP4006、PA210/POP4006、PA212/POP4006、PA214/POP4006、PA218/POP4006、PA59/POP4006、PA510/POP4006、PA512/POP4006、PA610/POP4006、PA612/POP4006、PA6/POP4006、PA1010/POP4006、PA1012/POP4006、PA1212/POP4006、PA26/3636、PA210/3636、PA212/3636、PA214/3636、PA218/3636、PA59/3636、PA510/3636、PA512/3636、PA610/3636、PA612/3636、PA6/3636、PA11/3636、PA12/3636及びPA11/3636/pip36、PA1010/3636、PA1012/3636、PA1212/3636、PA26/POP200036、PA210/POP200036、PA212/POP200036、PA214/POP200036、PA218/POP200036、PA59/POP200036、PA510/POP200036、PA512/POP200036、PA610/POP200036、PA612/POP200036、PA6/POP200036、PA1010/POP200036、PA1012/POP200036、PA1212/POP200036、PA26/pip36/POP40036、PA210/pip36/POP40036、PA212/pip36/POP40036、PA214/pip36/POP40036、PA218/pip36/POP40036、PA59/pip36/POP40036、PA510/pip36/POP40036、PA512/pip36/POP40036、PA610/pip36/POP40036、PA612/pip36/POP40036、PA6/pip36/POP40036、PA1010/pip36/POP40036、PA1012/pip36/POP40036、PA1212/pip36/POP40036、PA26/pip36/POP200036、PA210/pip36/POP200036、PA212/pip36/POP200036、PA214/pip36/POP200036、PA218/pip36/POP200036、PA59/pip36/POP200036、PA510/pip36/POP200036、PA512/pip36/POP200036、PA610/pip36/POP200036、PA612/pip36/POP200036、PA6/pip36/POP200036、PA1010/pip36/POP200036、PA1012/pip36/POP200036、PA1212/pip36/POP200036、PA26/pip36/POP4006、PA210/pip36/POP4006、PA212/pip36/POP4006、PA214/pip36/POP4006、PA218/pip36/POP4006、PA59/pip36/POP4006、PA510/pip36/POP4006、PA512/pip36/POP4006、PA610/pip36/POP4006、PA612/pip36/POP4006、PA6/pip36/POP4006、PA1010/pip36/POP4006、PA1012/pip36/POP4006、PA1212/pip36/POP4006、PA26/pip36/POP20006、PA210/pip36/POP20006、PA212/pip36/POP20006、PA214/pip36/POP20006、PA218/pip36/POP20006、PA59/pip36/POP20006、PA510/pip36/POP20006、PA512/pip36/POP20006、PA610/pip36/POP20006、PA612/pip36/POP20006、PA6/pip36/POP20006、PA1010/pip36/POP20006、PA1012/pip36/POP20006又はPA1212/pip36/POP20006から選択され；POP20006は、2000g/モルのモル質量を有するポリオキシプロピレン式のポリエーテルアミンとC₆二酸との縮合から生じる単位であることを意味する

10

20

30

40

50

。

【0059】

特に好ましくは、本発明によるコポリアミドは、ジアミン、二酸単位から選択される単位Xと、Cdジアミンとしてのピペラジン及びCe二酸としての6個超の炭素原子を含む二酸を含む単位Yとを含む。

【0060】

別の好ましい実施態様によれば、Ce二酸は、C₄₄又はC₄₄酸二量体である。

【0061】

さらに別の実施態様によれば、本発明によるコポリアミドは、窒素原子1個当たり6以上の平均炭素原子数を含む(Caジアミン)、(Cb二酸)型の単位Xと、Cdジアミンとしてのピペラジン及びCe二酸としての6個超の炭素原子を含む二酸を含む単位Yとを含む。

10

【0062】

好ましくは、本発明によるコポリアミドは、Ce二酸として、酸二量体、又はCdジアミンとしてポリエーテルアミンを含む。

【0063】

好ましい実施態様によれば、本発明によるコポリアミドは、PA₂₆/pip₃₆、PA₂₁₀/pip₃₆、PA₅₉/pip₃₆、PA₅₁₀/pip₃₆、PA₅₁₂/pip₃₆、PA₆₁₀/pip₃₆、PA₂₁₀/POP₄₀₀₃₆、PA₅₉/POP₄₀₀₃₆、PA₅₁₀/POP₄₀₀₃₆、PA₆₁₀/POP₄₀₀₃₆、PA₂₁₀/POP₄₀₀₁₀、PA₅₉/POP₄₀₀₉、PA₅₁₀/POP₄₀₀₁₀、PA₂₆/POP₄₀₀₆、PA₂₁₀/POP₄₀₀₆、PA₆₁₀/POP₄₀₀₆、PA₂₆/pip₃₆/POP₄₀₀₃₆、PA₂₁₀/pip₃₆/POP₄₀₀₃₆、PA₅₁₀/pip₃₆/POP₄₀₀₃₆、PA₆₁₀/pip₃₆/POP₄₀₀₃₆、PA₆/pip₃₆/POP₄₀₀₃₆、PA₂₁₀/pip₃₆/POP₂₀₀₀₃₆、PA₅₉/pip₃₆/POP₂₀₀₀₃₆、PA₅₁₀/pip₃₆/POP₂₀₀₀₃₆、PA₅₁₂/pip₃₆/POP₂₀₀₀₃₆、PA₆₁₀/pip₃₆/POP₂₀₀₀₃₆、PA₂₁₀/pip₃₆/POP₂₀₀₀₆、PA₆₁₀/pip₃₆/POP₂₀₀₀₆、PA₆/3636、PA₁₁/3636、PA₁₂/3636及びPA₁₁/3636/pip₃₆から選択される。

20

30

【0064】

本発明の一実施態様によれば、コポリアミドは、上で定義した2つの単位X及びYからなる。

【0065】

好ましい別の実施態様によれば、コポリアミドは、上で定義した2つを超える単位X及びYを含む。好ましくは、本発明による組成物に含まれるコポリアミドは、少なくとも3つの異なる単位を含む。例えば、本発明によるコポリアミドは、2つの単位Xと1つの単位Y、1つの単位Xと2つの単位Y、又は2つの単位Xと2つの単位Yを含み得る。好ましくは、本発明による組成物に含まれるコポリアミドは、ターポリアミド及びテトラポリアミドである。

40

【0066】

好ましくは、本発明によるコポリアミドは、脂肪酸二量体を含み、有利には、コポリアミドの全モル数に対して1mol%から35mol%、好ましくは2mol%から30mol%、優先的には7mol%から25mol%の含有量で脂肪酸二量体を含む。

【0067】

好ましくは、本発明によるコポリアミドは、コポリアミドの全モル数に対して、0.5mol%と25mol%の間、好ましくは1mol%と22mol%の間、優先的には1.5mol%と14mol%の間のポリエーテルジアミンの含有量を含む。

【0068】

コポリアミド中のピペラジン含有量は、コポリアミドの全モル数に対して、好ましくは

50

40モル%未満、有利には30モル%未満、非常に有利には20モル%未満である。

【0069】

連鎖制限剤

本発明のコポリアミドは、必要に応じて、連鎖制限剤又は連鎖停止剤の存在下で、従来通り合成される。

【0070】

末端アミン官能基と反応するのに適した連鎖停止剤は、モノカルボン酸、無水フタル酸などの無水物、モノハロゲン化酸、モノエステル又はモノイソシアネートであり得る。

【0071】

好ましくは、モノカルボン酸が使用される。これらは、脂肪族モノカルボン酸、例えば酢酸、プロピオン酸、乳酸、吉草酸、カプロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバル酸及びイソ酪酸；シクロヘキサンカルボン酸などの脂環式酸；安息香酸、トルイル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸などの芳香族モノカルボン酸；及びこれらの混合物から選択され得る。好ましい化合物は、脂肪酸、特に酢酸、プロピオン酸、乳酸、吉草酸、カプロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、及びステアリン酸である。

10

【0072】

末端酸官能基との反応に適した連鎖停止剤としては、モノアミン、モノアルコール及びモノイソシアネートを挙げることができる。

20

【0073】

好ましくは、モノアミンが使用される。それらは、脂肪族モノアミン、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン及びジブチルアミン；脂環式アミン、例えばシクロヘキシルアミン及びジシクロヘキシルアミン；芳香族モノアミン、例えばアニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミン；及びこれらの混合物から選択され得る。

【0074】

好ましい化合物は、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン、及びアニリンである。

30

【0075】

連鎖制限剤は、ジアミンの化学量論に対して過剰に導入されるジカルボン酸であってもよく、又は二酸の化学量論に対して過剰に導入されるジアミンであってもよい。

【0076】

好ましい実施態様によれば、本発明による組成物中に存在するコポリアミドは、全部又は一部が再生コポリアミドである。ポリアミドは、再生ポリアミドであるとき、イミド、アルコール又はカルボン酸官能基、好ましくはイミド又はアルコール官能基から選択される酸化反応から生じる官能基を、アミド官能基に対して、同じ非再生ポリアミドのモル比よりも大きいモル比で含む。

【0077】

一実施態様によれば、酸化反応から生じる官能基の前記モル比、すなわちコポリアミドのアミド官能基のモル数に対するイミド官能基、酸官能基及びアルコール官能基のモル数の合計は、 $1/10000$ と $1/20$ の間である。

40

【0078】

この比率は、プロトンNMRで濃度を計算することにより測定することができる。コポリアミドの試料は、HFIP（ヘキサフルオロイソプロパノール）を添加しながらコポリアミドを d_2 -ジクロロメタンに溶解することにより調製される。

【0079】

第1の代替形態では、イミド官能基の前記モル比は、 $1/1000$ と $1/20$ の間、特に $1/500$ と $1/20$ の間、特に $1/200$ と $1/50$ の間である。

50

【0080】

第2の代替形態では、カルボン酸官能基の前記モル比は、 $1/5000$ と $1/20$ の間、特に $1/3000$ と $1/50$ の間、非常に有利には $1/500$ と $1/25$ の間である。

【0081】

第3の代替形態では、アルコール官能基の前記モル比は、 $1/1000$ と $1/20$ の間、有利には $1/1000$ と $1/25$ の間、非常に有利には $1/200$ と $1/50$ の間である。

【0082】

好ましくは、組成物中に存在するコポリアミドは、好ましくは 10 と 220°C の間、有利には 120 と 200°C の間、非常に有利には 130 と 180°C の間の融点を有する。

【0083】

23°C 及び相対湿度 50% に曝露した後のコポリアミドの含水率（平衡状態で実施した測定）は、コポリアミドの総重量に対して、好ましくは 0.1 重量％と 1.2 重量％の間、有利には 0.15 重量％から 0.7 重量％である。

【0084】

上記のコポリアミドは、本発明による組成物のマトリックスを構成する。

【0085】

熱伝導性充填剤

本発明による組成物は、組成物の総重量に対して 3% から 35% の少なくとも1つの熱伝導性充填剤を含み、その炭素原子の含有量は、充填剤を構成する原子数に対して 80% と 100% の間である。好ましくは、充填剤は、 94% から 99.99% の炭素原子を含む。

【0086】

炭素系充填剤は、天然黒鉛、合成黒鉛、膨張黒鉛、グラフェン、カーボンプラック、及び炭素繊維から選択され得る。好ましくは、充填剤は、天然黒鉛、合成黒鉛、及び膨張黒鉛から選択される。

【0087】

本発明による組成物に使用される黒鉛は、合成又は天然で生成され得る。市販されている天然に生成された黒鉛には3種類ある。それらは、薄片状黒鉛、非晶質黒鉛、及び結晶性黒鉛である。

【0088】

薄片状黒鉛は、その名が示すように薄片状の形態を示す。非晶質黒鉛は、その名が示すようには非晶質ではなく、実際には結晶質である。非晶質黒鉛は、平均サイズおよそ 5 マイクロメートルからおよそ 10 センチメートルで利用可能である。結晶性黒鉛は、通常、その外面に鉱脈のような外観を示し、これがその名の由来となっている。結晶性黒鉛は、Asbury Graphite及びCarbon Inc Carbonsから薄片の形態で市販されている。

【0089】

合成黒鉛は、石油又は石炭に由来するコークス及び／又はピッチから生成され得る。合成黒鉛は天然黒鉛よりも純度が高いが、結晶性は劣る。合成黒鉛の一種に電解黒鉛があり、これは電気炉で焼成した石油コークスとコールタールピッチから生成される。別の種類の合成黒鉛は、焼成した石油ピッチを 2800°C で加熱して生成される。合成黒鉛は、天然黒鉛に比べて密度が低く、気孔率が高く、電気抵抗が高い傾向がある。

【0090】

好ましくは、熱伝導性充填剤は、 0.5 から 500 マイクロメートルの範囲の中央値平均粒径 D_{50} を有する。この範囲において、 1 から $200\mu\text{m}$ 、好ましくは 20 から $150\mu\text{m}$ の D_{50} サイズを有する充填剤粒子が、有利に使用され得る。

【0091】

好ましくは、熱伝導性充填剤は、 1 から 400 マイクロメートル、有利には 2 から $200\mu\text{m}$ 、非常に有利には 5 から $150\mu\text{m}$ の範囲の中央値平均粒径 D_{90} を有する。

【0092】

D50とD90の値は、ISO規格13320-1:1999に従って推定され得る。

【0093】

一実施態様では、熱伝導性充填剤、ひいては組成物は、500 μ mを超える直径を有する粒子を含まず、有利には400 μ mを超える直径を有する粒子を含まない。

【0094】

炭素系充填剤が100%炭素で構成されていないとき、不純物は好ましくは以下の化学物質から選択される：SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃、CaO、MgO、K₂O、Na₂O、TiO₂、MnO又はP₂O₅。

【0095】

一実施態様によれば、ISO 9277:2010に従って測定されるBET比表面積は、1m²/gと300m²/gの間、非常に有利には1.5m²/gと200m²/gの間である。

【0096】

好ましくは、これらの充填剤は、3超、有利には7超、非常に有利には15超の平均形状因子を有する。

【0097】

走査型電子顕微鏡は、化合物の形態の観察及び視覚的評価を可能にする。ビデオ撮影及び画像解析に基づく形態計測により、粒子の形態に特徴的な定量可能なパラメータにアクセスすることが可能になる。様々な市販のデバイスが存在する：例として、MalvernのMorphologi G2機器、RetschのCamsizer機器、OcchioのAlpaga 500 Nano機器について言及することができ、これらはインターネットのページwww.malvern.com、www.retsch-technology.com、またwww.occhio.beに記載されている。

【0098】

Alpaga 500 Nano装置を使用して、試験したサンプルごとに10,000個の粒子を取得し、粒子ごとに伸びと鈍りのパラメータが計算される。

【0099】

その計算に使用される数学的ツールは、「Morphometrie euclidienne des figures planes. Applications à l'analyse des matériaux granulaires [平面図形のユークリッド形態学。粒状材料の分析における応用]」と題されたE. Pirardの博士論文(1993年、リエージュ大学、253ページ)で展開されている。「The descriptive and quantitative representation of particle shape and morphology」と題された文書は、ISO/DIS 9276-6として公開されている。

【0100】

好ましくは、熱伝導性充填剤は、3kg/l未満、有利には2.5kg/l未満、非常に有利には2.3kg/l未満の密度を有する。密度はISO規格787-10:1993に従って測定される。

【0101】

好ましくは、熱伝導性充填剤は、膨張黒鉛であるとき、組成物の総重量に対して5重量%と17重量%の含有量で本発明による組成物中に存在する。好ましくは、膨張黒鉛は、組成物の唯一の熱伝導性充填剤である。

【0102】

好ましくは、熱伝導性充填剤は、膨張黒鉛ではないとき、組成物の総重量に対して5重量%と35重量%の含有量で本発明による組成物中に存在する。好ましくは、熱伝導性充填剤は、膨張黒鉛ではないとき、10%と29.90%の間、優先的には15%と25%の間の含有量で組成物中に存在する。

【0103】

添加剤

本発明による組成物は、少なくとも1つの添加剤を含み得る。

【0104】

添加剤は、触媒、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線安定剤、光安定剤、潤滑剤、難燃剤、核形成剤、鎖延長剤、及び染料から選択され得る。

【0105】

有利には、上で定義した組成物は、酸化防止剤、UV安定剤、熱安定剤、可塑剤、核形成剤、粘着付与剤、衝撃改良剤、難燃剤、帯電防止剤、補強剤、潤滑剤、有機及び無機充填剤、蛍光増白剤、離型剤、顔料、染料、触媒並びにこれらの混合物から選択される添加剤をさらに含む。

【0106】

組成物は、組成物の総重量に対して0重量%と10重量%の添加剤、好ましくは0.1重量%と5重量%の添加剤を含み得る。

【0107】

組成物は、3を超える密度を有する、20%未満、非常に有利には10%未満、好ましくは5%未満の成分を含む。

【0108】

本発明の意味の中では、「成分」という用語は、その化学的性質が何であれ、本発明による組成物中に存在する任意の生成物を意味すると理解される。言い換えれば、組成物に存在し得る20%未満の充填剤及び添加剤は、3を超える密度を有する必要がある。

【0109】

本発明の特定の実施態様によれば、組成物は、マトリックスとして上で定義したコポリアミドと、組成物の総重量に対して3重量%から35重量%の少なくとも1つの熱伝導性充填剤であって、その炭素原子の含有量が80%と100%の間である少なくとも1つの熱伝導性充填剤と、組成物の総重量に対して0重量%から10重量%の添加剤とからなり、組成物は、3を超える密度（ISO 787-10:1993に従って測定）を有する成分の20%未満を含む。

【0110】

組成物の溶融粘度は、好ましくは0.5 Pa・sと400 Pa・sの間、有利には2 Pa・sと200 Pa・sの間、非常に有利には3 Pa・sと100 Pa・sの間である。溶融粘度は、ASTM規格D3236-88（2009）に従って、SC 4-27モジュールを使用したブルックフィールドレオメーターを用いて210℃で測定される。

【0111】

よって、好ましくは、本発明による組成物は、IEC規格62631-3-2（2015）に従って測定された1010 Ω・mより大きい、好ましくは1011 Ω・mより大きい表面抵抗率を有する。言い換えれば、この組成物は電気絶縁性である。

【0112】

本発明による組成物は、好ましくは、10%を超える、有利には30%を超える破断点伸び（23℃でのISO 527引張試験時）を有する。

【0113】

1A試験片（ISO 527）で測定した、組成物の23℃における引張弾性率は、好ましくは100 MPaと5000 MPaの間、有利には200 MPaと4000 MPaの間、非常に有利には200 MPaと800 MPaの間である。

【0114】

好ましくは、組成物は、1 GHzで測定した場合、2と6の間、有利には2.5と4の間の誘電率（Dk）を有し、誘電正接（tan δ）は、0.001と0.1の間、有利には0.005と0.05の間である。

【0115】

誘電率と誘電正接は、ASTM規格D150に従って、周波数1 GHzで100×100×2 mmのシート上で測定される。

10

20

30

40

50

【0116】

本発明による組成物は、ASTM規格D5930-17に従って測定された $0.9\text{ W/m}\cdot\text{K}$ と $4\text{ W/m}\cdot\text{K}$ の間、有利には $1\text{ W/m}\cdot\text{K}$ から $3\text{ W/m}\cdot\text{K}$ の熱伝導率を有する。

【0117】

本発明はまた、本発明による組成物を使用する封入方法に関する。

【0118】

本発明による組成物は、低圧射出成形による成形品の製造に使用される。この射出成形サイクルは、以下の様々な工程を含み得る：

- a) 接着される部品が挿入した後、金型を閉じる、
- b) 本発明による溶融組成物を、 0.5 bar と 50 bar の間の圧力まで金型内に射出し、任意選択的に保持圧力をかける、
- c) 成形用組成物を冷却して固化させる、
- d) 金型を開く、
- e) 射出成形された部品を金型から取り出す。

【0119】

低圧射出成形プロセスは、一般に2から40バールの範囲で作動し、温度は 160°C と 250°C の間である。

【0120】

したがって、本発明による組成物は、低圧、すなわち100バール未満、好ましくは50バール未満の圧力で射出され得る。

【0121】

使用

さらに別の態様によれば、本発明は、好ましくは自動車のエンジンフードの下又は医療器具に位置する、オーバーモルディング又はモルディングとも呼ばれる電子デバイスの封止のための、上で定義した本発明による組成物の使用に関する。

【0122】

本発明はまた、ウェブ、フィルム、顆粒、フィラメント、グリッド又は粉末の形態のホットメルト接着剤の製造のための、上で定義した本発明による組成物の使用に関する。

【0123】

組成物の溶融粘度は、 $0.5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ と $400\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の間、有利には $2\text{ Pa}\cdot\text{s}$ と $200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の間、非常に有利には $3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ と $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の間である。溶融粘度は、ASTM規格D3236-88(2009)に従って、SC 4-27モジュールを使用したブルックフィールドレオメーターを用いて 210°C の粉末で測定される。

【0124】

本発明は、以下の図及び実施例によって説明されるが、これらは決して限定的なものではない。

【実施例】

【0125】

1. 組成物の調製と測定

以下の表1及び表2に記載の成分を溶融混合することにより、組成物を得た。

【0126】

上記の組成物はすべて、 18 mm ZSK二軸押出機(Co-per-ion)を用いて製造した。バレルの温度を 210°C に設定し、スクリュウの速度は 280 rpm 、流量は 8 kg/h とした。その後、含水率が 0.04% 未満になるように、減圧下、 80°C で組成物を乾燥させた。

【0127】

1A試験片(ISO規格527による)と 5 mm プラークを、未研磨の金型を使用し、Battenfeld(登録商標)BA800 CDCプレスを用いて射出成形により製造した。射出の際には、以下のパラメータ：

- － バレル温度：120℃.
- － ノズル温度：150℃.
- － 金型温度：15℃.
- － サイクル時間：60秒.

を適用した。

表 1：

	1 本発明	2 本発明	3 本発明	4 本発明
	重量%	重量%	重量%	重量%
ポリアミド ¹	92	90	85	85
膨張黒鉛 ²	8	10	15	－
黒鉛 ³	－	－	－	15
抵抗率 (Ω・m)	>10 ¹¹	>10 ¹¹	>10 ¹¹	>10 ¹¹
伝導率 λ (W/m・K)	0.542	0.609	0.929	0.626
沈降	なし	なし	なし	なし

【0128】

上の表 1 では：

¹ ポリアミドは、31mol%のC₁₀二酸、19%のPripol（登録商標）1013、25mol%のピペラジン、6.6mol%のJeffamine（登録商標）D-2000及び18.4mol%のエチレンジアミンで構成されるホットメルト接着剤ポリアミドを表す。

【0129】

ポリアミドのT_gは、DSCで測定して-22℃であり、粘度は、ASTM規格D3236-88（2009）で測定して200℃で9Pa・sである。

【0130】

ポリアミドAの式は210/pip10/pip36/POP36であり、pipはピペラジン、POPはJeffamine（登録商標）D-2000である。ポリアミドを定義するために使用される命名法は、ISO規格1874-1：1992「Plastics - Polyamide (PA) moulding and extrusion materials - Part 1: Designation」、特に第3ページ（表 1 及び表 2）に記載されている。

【0131】

² 膨張黒鉛は、Imerysにより販売される、ブランド名Timrex（登録商標）CTherm HD maxを有し、密度が2.5未満である黒鉛を表す。

【0132】

³ 膨張黒鉛は、Imerysにより販売される、ブランド名Timrex（登録商標）M100を有し、密度が2.5未満である黒鉛を表す。

表 2：

10

20

30

40

50

	5 本発明	6 本発明	7 比較対象	8 比較対象	9 比較対象	10 比較対象
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
ポリアミドA ¹	75	65	60	59.5		
ポリアミドB ⁶					75	92
黒鉛 ³	25	35	40	－	25	8
膨張黒鉛 ²	－	－	－	1		
酸化アルミニウム ⁴	－	－	－	32		
窒化ホウ素 ⁵	－	－	－	7.5		
抵抗率（Ω・m）	> 10 ¹¹	2.1012	4.106	不検出	> 10 ¹¹	> 10 ¹¹
伝導率λ （W／m・K）	0.857	1.250	不検出	不検出	不検出	不検出
沈降	なし	なし	なし	あり	なし	なし
封入の処理可能性	OK	OK	OK	OK	なし：粘着性がありすぎる	なし：粘着性がありすぎる

【0133】

上の表2では：

¹ ポリアミドAは、31mol％のC₁₀二酸、19％のPripol（登録商標）1013、25mol％のピペラジン、6.6mol％のJeffamine（登録商標）D-2000及び18.4mol％のエチレンジアミンで構成されるホットメルト接着剤ポリアミドを表す。

【0134】

⁶ ポリアミドBは、220℃の融点と、ASTM規格D3236-88（2009）に従って測定した280℃で325Pa・sの溶融粘度とを有するPA6を表す。

【0135】

³ 黒鉛は、Imerysにより販売される、ブランド名Timrex（登録商標）M100を有し、密度が2.5未満である黒鉛を表す。

【0136】

² 膨張黒鉛は、Imerysにより、2.5未満の密度を有するCTherm（登録商標）HDMaxの名前で販売されている。

【0137】

⁴ 酸化アルミニウムは、Martinswerkにより、3を超える密度を有するMartoxid（登録商標）TM4250の名前で販売されている。

【0138】

⁵ 窒化ホウ素は、Henzeにより、2.3の密度を有する19-E-01-HF-02の名前で販売されている。

【0139】

これらの例では、これらの組成物の熱的及び電気的特性は、以下の方法に従って測定された。これらの溶融組成物の均質性も評価された。

【0140】

熱伝導率

熱伝導率は、ASTM規格D5930-17に従って、熱線を装備したNeotim（登録商標）FP2C装置を用いて、100＊100＊5mmのプラーク上で23℃で測定し

た。

【0141】

抵抗率

規格 I E C 62631-3-2 (2015) に従った測定を、8009セルを装備した S e f e l e c (登録商標) M1500Pで、以下の条件：

- － 電位差：40V
- － 読み取り前の充電時間：60秒
- － プラークの厚さ：100×100×5mm

で実施した。

【0142】

均質性と沈降

組成物の顆粒を、コポリアミドのTmより15℃高いシリコン油浴に30分間浸漬した試験管に入れる。30分間の終了後、組成物が固化するまで管を周囲空気中に置く。その後、組成物を回収するためにチューブを破壊する。

【0143】

沈降が著しい場合、管の底に充填剤の蓄積が観察される。

【0144】

そうでない場合は、サンプルの上部と下部の、I S O 1182-1に従う23℃での密度を推定するために、サンプルを2つに切断する（管の上部と底部が分離される）。密度の差が0.3を超える場合、沈降は大きすぎると考えられる。

【0145】

2. 結論

結果は、本発明による組成物が溶融装置を使用して低圧で部品を封入することを可能にすることを示す。本発明による組成物は、良好な熱伝導性を示し、電気絶縁性であると同時に電子機器アイテムの過熱を回避することができ、それにより短絡を回避することができる。

【0146】

組成物9及び10は、それらの非常に高い粘度及び融点を理由に、オーバーモールド工程に使用することはできない。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/FR2022/051931												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09J 177/06 (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) C08G; C09J 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 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>FR 2934867 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 12 February 2010 (2010-02-12) claims examples; table 1 page 5, line 31 - page 6, line 5 page 9, line 24 - line 27 page 12, line 24 - page 13, line 9</td> <td>1-11,13-16</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2020172672 A1 (TURAN-ALTUNTAS INCI [FR] ET AL.) 04 June 2020 (2020-06-04) claims 1, 5 examples paragraph [0049] paragraph [0071] - paragraph [0075] paragraph [0087]</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2019085219 A1 (CAI JEFFREY [US] ET AL.) 21 March 2019 (2019-03-21) paragraph [0060] paragraph [0066]</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	FR 2934867 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 12 February 2010 (2010-02-12) claims examples; table 1 page 5, line 31 - page 6, line 5 page 9, line 24 - line 27 page 12, line 24 - page 13, line 9	1-11,13-16	X	US 2020172672 A1 (TURAN-ALTUNTAS INCI [FR] ET AL.) 04 June 2020 (2020-06-04) claims 1, 5 examples paragraph [0049] paragraph [0071] - paragraph [0075] paragraph [0087]	1-17	A	US 2019085219 A1 (CAI JEFFREY [US] ET AL.) 21 March 2019 (2019-03-21) paragraph [0060] paragraph [0066]	1-17
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	FR 2934867 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 12 February 2010 (2010-02-12) claims examples; table 1 page 5, line 31 - page 6, line 5 page 9, line 24 - line 27 page 12, line 24 - page 13, line 9	1-11,13-16												
X	US 2020172672 A1 (TURAN-ALTUNTAS INCI [FR] ET AL.) 04 June 2020 (2020-06-04) claims 1, 5 examples paragraph [0049] paragraph [0071] - paragraph [0075] paragraph [0087]	1-17												
A	US 2019085219 A1 (CAI JEFFREY [US] ET AL.) 21 March 2019 (2019-03-21) paragraph [0060] paragraph [0066]	1-17												
☒ 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 30 January 2023		Date of mailing of the international search report 08 February 2023												
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 Mader, Margarita Telephone No.												

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2022/051931

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	HABLOT E ET AL. "Dimer acid-based thermoplastic bio-polyamides: Reaction kinetics, properties and structure" <i>POLYMER, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 51, No. 25, 26 November 2010 (2010-11-26), pages 5895-5902, [retrieved on 2010-11-18] DOI: 10.1016/J.POLYMER.2010.10.026 ISSN: 0032-3861, XP027506630 section 3.3;page 5898; table 3	
A	US 2019131207 A1 (EZHILVALAVAN SANTHIAGU [SG]) 02 May 2019 (2019-05-02) claims paragraph [0005] - paragraph [0006]	1-17
A	WO 2016166000 A1 (HUTCHINSON [FR]) 20 October 2016 (2016-10-20) claims page 13, line 12 - line 18	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2022/051931

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
FR	2934867	A1	12 February 2010	NONE			
US	2020172672	A1	04 June 2020	CN	110730794	A	24 January 2020
				EP	3622008	A1	18 March 2020
				FR	3066196	A1	16 November 2018
				JP	2020519719	A	02 July 2020
				JP	2022046525	A	23 March 2022
				US	2020172672	A1	04 June 2020
				WO	2018206888	A1	15 November 2018
US	2019085219	A1	21 March 2019	CN	109416953	A	01 March 2019
				EP	3236479	A1	25 October 2017
				JP	2019519626	A	11 July 2019
				KR	20180133917	A	17 December 2018
				US	2019085219	A1	21 March 2019
				WO	2017182621	A1	26 October 2017
US	2019131207	A1	02 May 2019	CN	109104867	A	28 December 2018
				US	2019131207	A1	02 May 2019
				WO	2017196259	A1	16 November 2017
WO	2016166000	A1	20 October 2016	CA	2981648	A1	20 October 2016
				EP	3283559	A1	21 February 2018
				FR	3034771	A1	14 October 2016
				US	2018291172	A1	11 October 2018
				WO	2016166000	A1	20 October 2016

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2022/051931

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C09J177/06

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)

C08G C09J

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, 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
X	FR 2 934 867 A1 (ARREMA FRANCE [FR]) 12 février 2010 (2010-02-12) revendications exemples; tableau 1 page 5, ligne 31 - page 6, ligne 5 page 9, ligne 24 - ligne 27 page 12, ligne 24 - page 13, ligne 9 -----	1-11, 13-16
X	US 2020/172672 A1 (TURAN-ALTUNTAS INCI [FR] ET AL) 4 juin 2020 (2020-06-04) revendications 1, 5 exemples alinéa [0049] alinéa [0071] - alinéa [0075] alinéa [0087] ----- -/--	1-17

☒ 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
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 janvier 2023

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/02/2023

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

Mader, Margarita

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2022/051931

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	US 2019/085219 A1 (CAI JEFFREY [US] ET AL) 21 mars 2019 (2019-03-21) alinéa [0060] alinéa [0066] -----	1-17
T	HABLOT E ET AL: "Dimer acid-based thermoplastic bio-polyamides: Reaction kinetics, properties and structure", POLYMER, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 51, no. 25, 26 novembre 2010 (2010-11-26), pages 5895-5902, XP027506630, ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/J.POLYMER.2010.10.026 [extrait le 2010-11-18] section 3.3; page 5898; tableau 3 -----	
A	US 2019/131207 A1 (EZHILVALAVAN SANTHIAGU [SG]) 2 mai 2019 (2019-05-02) revendications alinéa [0005] - alinéa [0006] -----	1-17
A	WO 2016/166000 A1 (HUTCHINSON [FR]) 20 octobre 2016 (2016-10-20) revendications page 13, ligne 12 - ligne 18 -----	1-17

1

10

20

30

40

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2022/051931

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2934867	A1	12-02-2010	AUCUN	
US 2020172672	A1	04-06-2020	CN 110730794 A	24-01-2020
			EP 3622008 A1	18-03-2020
			FR 3066196 A1	16-11-2018
			JP 2020519719 A	02-07-2020
			JP 2022046525 A	23-03-2022
			US 2020172672 A1	04-06-2020
			WO 2018206888 A1	15-11-2018
US 2019085219	A1	21-03-2019	CN 109416953 A	01-03-2019
			EP 3236479 A1	25-10-2017
			JP 2019519626 A	11-07-2019
			KR 20180133917 A	17-12-2018
			US 2019085219 A1	21-03-2019
			WO 2017182621 A1	26-10-2017
US 2019131207	A1	02-05-2019	CN 109104867 A	28-12-2018
			US 2019131207 A1	02-05-2019
			WO 2017196259 A1	16-11-2017
WO 2016166000	A1	20-10-2016	CA 2981648 A1	20-10-2016
			EP 3283559 A1	21-02-2018
			FR 3034771 A1	14-10-2016
			US 2018291172 A1	11-10-2018
			WO 2016166000 A1	20-10-2016

10

20

30

40

50

フロントページの続き

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,N
E,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,
CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,J
M,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,ST,SV,SY,T
H,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

F ターム (参考)

B01 KA42 LA03 LA06 LA09 NA02 NA16 NA19 PB05