(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. März 2019 (14.03.2019)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/048308 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08K 3/32 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01) *C08L 77/06* (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)
C08K 5/5317 (2006.01) *C08L 77/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/073228

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. August 2018 (29.08.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2017 215 775.5
07. September 2017 (07.09.2017) DE

(71) Anmelder: **CLARIANT PLASTICS & COATINGS LTD** [CH/CH]; Rothausstr. 61, 4132 Muttenz (CH).

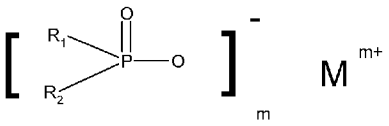
(72) Erfinder: **BAUER, Harald**; Rauschgraben 36, 50170 Kerpen (DE). **HÖROLD, Sebastian**; Latzfonder Straße 30, 86420 Diedorf (DE). **SICKEN, Martin**; Mainstrasse 40a, 51149 Köln (DE).

(74) Anwalt: **JACOBI, Carola**; Industriepark Höchst / G 860, 65926 Frankfurt (DE).

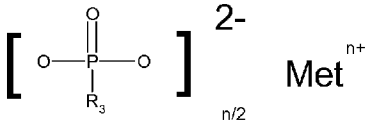
(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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,

(54) Title: FLAME-RETARDANT POLYAMIDE COMPOSITIONS WITH A HIGH HEAT DEFLECTION TEMPERATURE, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: FLAMMHEMMENDE POLYAMIDZUSAMMENSETZUNGEN MIT HOHER WÄRMEFORMBESTÄNDIGKEIT UND DEREN VERWENDUNG



(I),



(II),

(57) Abstract: The invention relates to flame-retardant polyamide compositions containing - polyamide with a melting point of higher than or equal to 290 °C as component A, fillers and/or reinforcing materials as component B, phosphinic acid salt of the formula (I) as component C, wherein R_1 and R_2 represent ethyl, M Al, Fe, $TiOo_p$ or Zn, m is 2 to 3, and p = (4 - m) /2, a compound selected from the group consisting of Al-, Fe-, TiO_p- or Zn salts of ethylbutyl phosphinic acid, dibutylphosphinic acid, the ethylhexylphosphinic acid, butylhexylphosphinic acid and/or the dihexylphosphinic acid as component D, and phosphonic acid salt of formula (II) as component E, wherein R3 represents ethyl, Met represents Al, Fe, TiO_q or Zn, n is 2 to 3, and q = (4 - n) /2, wherein the X-ray powder diffractogram of the compositions contain the following reflections: in the angular range 2θ from 9.099° to 9.442°, from 18.619° to 18.984° and from 26.268° to 26.679° and/or in the angular range 2θ from 5.112° to 5.312°, from 6.097° to 6.297°, from 10.082° to 10.282°, from 10.350° to 10.550° and from 12.308° to 12.508° and/or in the angular range 2θ from 9.117° to 9.317° and from 18.537° to 18.737° and/or in the angular range 2θ from 8.300° to 8.500° and from 14.765° to 15.076°. The polyamide compositions can be used to produce fibres, films and moulded bodies, in particular for electrical and electronic applications.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft flammhemmende Polyamidzusammensetzungen enthaltend - Polyamid mit einem Schmelzpunkt von größer gleich 290 °C als Komponente A, - Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe als Komponente B, - Phosphinsäuresalz der Formel (I) als Komponente C worin R_1 und R_2 Ethyl bedeuten, M Al, Fe, TiO_p oder Zn ist, m 2 bis 3 bedeutet, und p = (4 – m) / 2 ist - Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Al-, Fe-, TiO_p oder Zn-Salze der Ethylbutylphosphinsäure,

WO 2019/048308 A1

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

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, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

der Dibutylphosphinsäure, der Ethylhexylphosphinsäure, der Butylhexylphosphinsäure und/oder der Dihexylphosphinsäure als Komponente D, und - Phosphonsäuresalz der Formel (II) als Komponente E worin R3 Ethyl bedeutet, Met Al, Fe, TiO_q oder Zn ist, n 2 bis 3 bedeutet, und q = (4 – n) / 2 ist, wobei das Röntgenpulverdiffraktrogramm der Zusammensetzungen folgende Reflexe enthält: im Winkelbereich 2θ von 9,099° bis 9,442°, von 18,619° bis 18,984° und von 26,268° bis 26,679° und/oder im Winkelbereich 2θ von 5,112° bis 5,312°, von 6,097° bis 6,297°, von 10,082° bis 10,282°, von 10,350° bis 10,550° und von 12,308° bis 12,508° und/oder im Winkelbereich 2θ von 9,117° bis 9,317° und von 18,537° bis 18,737° und/oder im Winkelbereich 2θ von 8,300° bis 8,500° und von 14,765° bis 15,076°. Die Polyamidzusammensetzungen lassen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Anwendungen im Elektro- und Elektronikbereich einsetzen.

Flammhemmende Polyamidzusammensetzungen mit hoher Wärmeformbeständigkeit und deren Verwendung

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft flammhemmende Polyamidzusammensetzungen sowie daraus hergestellte Formteile, die sich durch einen sehr guten Flammschutz eine hohe Wärmeformbeständigkeit und sehr gute elektrische Eigenschaften auszeichnen.

Brennbare Kunststoffe müssen in der Regel mit Flammschutzmitteln ausgerüstet werden, um die von den Kunststoffverarbeitern und teilweise vom Gesetzgeber geforderten hohen Flammschutzanforderungen erreichen zu können. Bevorzugt – auch aus ökologischen Gründen – werden nicht-halogenierte Flammschutzmittelsysteme eingesetzt, die nur geringe oder keine Rauchgase bilden.

Unter diesen Flammschutzmitteln haben sich die Salze von Phosphinsäuren (Phosphinate) als besonders für thermoplastische Polymere wirksam erwiesen (DE 2 252 258 A und DE 2 447 727 A).

Darüber hinaus sind synergistische Kombinationen von Phosphinaten mit bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen bekannt, die in einer ganzen Reihe von Polymeren als Flammschutzmittel effektiver wirken, als die Phosphinate allein (WO-2002/28953 A1 sowie DE 197 34 437 A1 und DE 197 37 727 A1).

Aus der US 7,420,007 B2 ist bekannt, dass Dialkylphosphinate enthaltend eine geringe Menge an ausgewählten Telomeren als Flammschutzmittel für Polymere geeignet sind, wobei das Polymere bei der Einarbeitung des Flammschutzmittels in die Polymermatrix nur einem recht geringen Abbau unterliegt.

Flammschutzmittel müssen häufig in hohen Dosierungen zugesetzt werden, um eine ausreichende Flammwidrigkeit des Kunststoffs nach internationalen Normen

sicherzustellen. Aufgrund ihrer chemischen Reaktivität, die für die Flammschutzwirkung bei hohen Temperaturen erforderlich ist, können Flammschutzmittel, vor allem bei höheren Dosierungen, die Verarbeitungsstabilität von Kunststoffen beeinträchtigen. Es kann zu verstärktem Polymerabbau, zu Vernetzungsreaktionen, zu Ausgasungen oder Verfärbungen kommen.

Aus der WO 98/03515 A1 sind Röntgenreflexe von Hochtemperaturmodifikationen von Aluminiumsalzen von Phosphinsäuren bekannt. Diese Phosphinsäuresalze werden bei hoher Temperatur hergestellt.

Aus der WO 2014/135256 A1 sind Polyamid-Formmassen bekannt, die eine deutlich verbesserte die thermische Stabilität, eine verringerte Migrationsneigung sowie gute elektrische und mechanische Eigenschaften aufweisen.

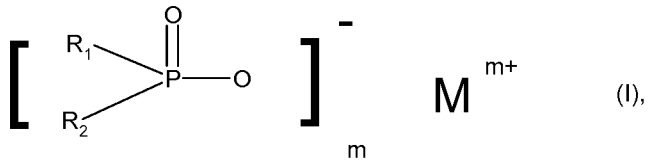
Bislang fehlt es jedoch an flammgeschützten phosphinathaltigen Polyamidzusammensetzungen die alle geforderten Eigenschaften gleichzeitig erreichen, wie gute elektrische Werte, ausgezeichnete Wärmeformbeständigkeit sowie einen effektiven Flammschutz.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, flammgeschützte Polyamidzusammensetzungen auf Basis phosphinathaltiger Flammschutzsysteme zur Verfügung zu stellen, die alle vorgenannten Eigenschaften gleichzeitig aufweisen und die insbesondere gute elektrische Werte (GWFI, CTI), eine ausgezeichnete Wärmeformbeständigkeit (HDT-A) und einen hohen Flammschutz, gekennzeichnet durch möglichst kurze Nachbrennzeiten (UL-94), besitzen.

Gegenstand der Erfindung sind daher flammhemmende Polyamidzusammensetzungen enthaltend

- Polyamid mit einem Schmelzpunkt von größer gleich 290 °C, vorzugsweise von größer gleich 290 °C und ganz besonders bevorzugt von größer gleich 300 °C, als Komponente A,

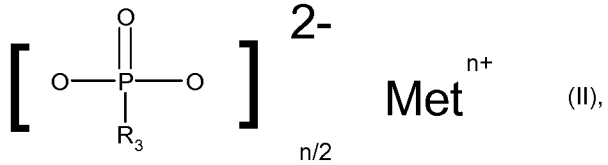
- Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe, vorzugsweise Glasfasern, als Komponente B,
- Phosphinsäuresalz der Formel (I) als Komponente C



(I),

worin R_1 und R_2 Ethyl bedeuten,
M Al, Fe, TiO_p oder Zn ist,
m 2 bis 3, vorzugsweise 2 oder 3, bedeutet, und
p = (4 – m) / 2 ist

- Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Al-, Fe-, TiO_p- oder Zn-Salze der Ethylbutylphosphinsäure, der Dibutylphosphinsäure, der Ethylhexylphosphinsäure, der Butylhexylphosphinsäure und/oder der Dihexylphosphinsäure als Komponente D, und
- Phosphonsäuresalz der Formel (II) als Komponente E



(II),

worin R_3 Ethyl bedeutet,
Met Al, Fe, TiO_q oder Zn ist,
n 2 bis 3, vorzugsweise 2 oder 3, bedeutet, und
q = (4 – n) / 2 ist, wobei
das Röntgenpulverdiffraktrogramm der Zusammensetzungen folgende Reflexe enthält:
im Winkelbereich 2θ von 9,099° bis 9,442°, von 18,619° bis 18,984° und von 26,268° bis 26,679° und/oder
im Winkelbereich 2θ von 5,112° bis 5,312°, von 6,097° bis 6,297°, von 10,082° bis 10,282°, von 10,350° bis 10,550° und von 12,308° bis 12,508° und/oder
im Winkelbereich 2θ von 9,117° bis 9,317° und von 18,537° bis 18,737° und/oder

im Winkelbereich 2θ von 8,300° bis 8,500°.

Die Röntgenspektren werden mit einem Röntgenpulverdiffraktometer, beispielsweise mit einem Gerät X`Pert-MPD der Fa. Phillips vermessen. Dabei wird die Probe mit Cu-K-alpha-Strahlung bestrahlt und die Schrittzeit beträgt 1 Sekunde.

Bevorzugte erfindungsgemäße Polyamidzusammensetzungen sind solche, deren Röntgenpulverdiffraktrogramm folgende Reflexe enthält: im Winkelbereich 2θ von 9,099° bis 9,442°, von 18,619° bis 18,984° und von 26,268° bis 26,679°.

In der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzung beträgt der Anteil an Komponente A üblicherweise 25 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-%.

In der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzung beträgt der Anteil an Komponente B üblicherweise 1 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%.

In der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzung beträgt der Anteil an Komponente C üblicherweise 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%.

In der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzung beträgt der Anteil an Komponente D üblicherweise 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-%.

In der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzung beträgt der Anteil an Komponente E üblicherweise 0,001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,6 Gew.-%.

Dabei beziehen sich die Prozentangaben für die Anteile der Komponenten A bis E auf die Gesamtmenge der Polyamidzusammensetzung.

Bevorzugt werden flammhemmende Polyamidzusammensetzungen, bei denen

- der Anteil von Komponente A 25 bis 95 Gew.-%,

- der Anteil von Komponente B 1 bis 45 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente C 1 bis 35 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente D 0,01 bis 3 Gew.-%, und
- der Anteil von Komponente E 0,001 bis 1 Gew.-%

beträgt, wobei die Prozentangaben sich auf die Gesamtmenge der Polyamidzusammensetzung beziehen.

Besonders bevorzugt werden flammhemmende Polyamidzusammensetzungen bei denen

- der Anteil von Komponente A 25 bis 75 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente B 20 bis 40 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente C 5 bis 20 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente D 0,05 bis 1,5 Gew.-%, und
- der Anteil von Komponente E 0,01 bis 0,6 Gew.-%

beträgt.

Bevorzugt eingesetzte Salze der Komponente C sind solche, worin M^{m+} Zn^{2+}, Fe^{3+} oder insbesondere Al^{3+} bedeuten.

Bevorzugt eingesetzte Salze der Komponente D sind Zink-, Eisen- oder insbesondere Aluminiumsalze.

Bevorzugt eingesetzte Salze der Komponente E sind solche, worin Met^{n+} Zn^{2+}, Fe^{3+} oder insbesondere Al^{3+} bedeuten.

Ganz besonders bevorzugt werden flammhemmende Polyamidzusammensetzungen, in denen M und Met Al bedeuten, m und n 3 sind und in denen die Verbindungen der Komponente D als Aluminiumsalze vorliegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die oben beschriebenen flammhemmenden Polyamidzusammensetzungen anorganisches Phosphonat als weitere Komponente F.

Die Verwendung der erfindungsgemäß als Komponente F eingesetzten anorganischen Phosphonate oder auch Salze der phosphorigen Säure (Phosphite) sind als Flammschutzmittel ist bekannt. So offenbart WO 2012/045414 A1 Flammschutzmittelkombinationen, die neben Phosphinsäuresalzen auch Salze der phosphorigen Säure (= Phosphite) enthalten.

Bevorzugt entspricht das anorganische Phosphonat (Komponente F) den allgemeinen Formeln (IV) oder (V)

$$[(HO)PO_2]^{2-}{}_{p/2} \quad Kat^{p+} \qquad (IV)$$

$$[(HO)_2PO]^{-}{}_{p} \quad Kat^{p+} \qquad (V)$$

worin Kat ein p-wertiges Kation, insbesondere ein Kation eines Alkalimetalls, Erdalkalimetalls, ein Ammoniumkation und/oder ein Kation von Fe, Zn oder insbesondere von Al einschließlich der Kationen Al(OH) oder $Al(OH)_2$ ist, und p 1, 2, 3 oder 4 bedeutet.

Bevorzugt handelt es sich bei dem anorganischen Phosphonat (Komponente F) um Aluminiumphosphit [$Al(H_2PO_3)_3$], sekundäres Aluminiumphosphit [$Al_2(HPO_3)_3$], basisches Aluminiumphosphit [$Al(OH)(H_2PO_3)_2$*2aq], Aluminiumphosphittetrahydrat [$Al_2(HPO_3)_3$*4aq], Aluminiumphosphonat, $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6$(1,6-Hexandiamin)$_{1,5}$*$12H_2O$, $Al_2(HPO_3)^3$*xAl_2O_3*nH_2O mit x = 2,27 - 1 und/oder $Al_4H_6P_{16}O_{18}$.

Bei dem anorganischen Phosphonat (Komponente F) handelt es sich bevorzugt auch um Aluminiumphosphite der Formeln (VI), (VII) und/oder (VIII)

$$Al_2(HPO_3)_3 \; x \; (H_2O)_q \qquad (VI),$$

wobei q 0 bis 4 bedeutet,

$$Al_{2,00}M_z(HPO_3)_y(OH)_v \; x \; (H_2O)_w \qquad (VII),$$

wobei M Alkalimetallkationen, z 0,01 bis 1,5 und y 2,63 bis 3,5 und v 0 bis 2 und w 0 bis 4 bedeutet;

$$Al_{2,00}(HPO_3)_u(H_2PO_3)_t \times (H_2O)_s \quad \text{(VIII)},$$

wobei u 2 bis 2,99 und t 2 bis 0,01 und s 0 bis 4 bedeutet,
und/oder
um Aluminiumphosphit [$Al(H2PO_3)_3$], um sekundäres Aluminiumphosphit [$Al_2(HPO_3)_3$], um basisches Aluminiumphosphit [$Al(OH)(H_2PO_3)_2$*2aq], um Aluminiumphosphittetrahydrat [$Al_2(HPO_3)_3$*4aq], um Aluminiumphosphonat, um $Al_7(HPO_3)_9(OH)_6$(1,6-Hexandiamin)$_{1,5}$*12H_2O, um $Al_2(HPO_3)^3$*xAl_2O_3*nH_2O mit x = 2,27 - 1 und/oder $Al_4H_6P_{16}O_{18}$.

Bevorzugte anorganische Phosphonate (Komponente F) sind in Wasser unlösliche bzw. schwerlösliche Salze.

Besonders bevorzugte anorganische Phosphonate sind Aluminium-, Calcium- und Zinksalze.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei Komponente F um ein Umsetzungsprodukt aus phosphoriger Säure und einer Aluminiumverbindung.

Besonders bevorzugte Komponenten F sind Aluminiumphosphite mit den CAS-Nummern 15099-32-8, 119103-85-4, 220689-59-8, 56287-23-1, 156024-71-4, 71449-76-8 und 15099-32-8.

Die Herstellung der bevorzugt eingesetzten Aluminiumphosphite erfolgt durch Umsetzung einer Aluminiumquelle mit einer Phosphorquelle und wahlweise einem Templat in einem Lösungsmittel bei 20 - 200 °C während einer Zeitspanne bis zu 4 Tagen. Aluminiumquelle und Phosphorquelle werden dazu 1 - 4 h vermischt, unter hydrothermalen Bedingungen oder am Rückfluss erhitzt, abfiltriert, gewaschen und z. B. bei 110 °C getrocknet.

Bevorzugte Aluminiumquellen sind Aluminiumisopropoxid, Aluminiumnitrat, Aluminiumchlorid, Aluminiumhydroxid (z. B. Pseudoböhmit).

Bevorzugte Phosphorquellen sind phosphorige Säure, (saures) Ammoniumphosphit, Alkaliphosphite oder Erdalkaliphosphite.

Bevorzugte Alkaliphosphite sind Dinatriumphosphit, Dinatriumphosphithydrat, Trinatriumphosphit, Kaliumhydrogenphosphit

Bevorzugtes Dinatriumphosphithydrat ist Brüggolen® H10 der Fa. Brüggemann.

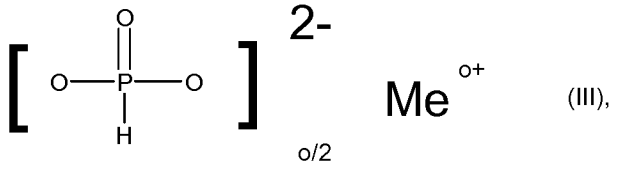
Bevorzugte Template sind 1,6-Hexandiamin, Guanidincarbonat oder Ammoniak.

Bevorzugtes Erdalkaliphosphit ist Calciumphosphit.

Das bevorzugte Verhältnis von Aluminium zu Phosphor zu Lösungsmittel ist dabei 1 : 1 : 3,7 bis 1 : 2,2 : 100 mol. Das Verhältnis von Aluminium zu Templat ist 1 : 0 bis 1 : 17 mol. Der bevorzugte pH-Wert der Reaktionslösung ist 3 bis 9. Bevorzugtes Lösungsmittel ist Wasser.

Besonders bevorzugt wird in der Anwendung das gleiche Salz der Phosphinsäure wie der phosphorigen Säure verwendet, also z. B. Aluminiumdiethylphosphinat zusammen mit Aluminiumphosphit oder Zinkdiethylphosphinat zusammen mit Zinkphosphit.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die oben beschriebenen flammhemmenden Polyamidzusammensetzungen als Komponente F eine Verbindung der Formel (III)



(III),

worin Me Fe, TiO_r, Zn oder insbesondere Al ist,
o 2 bis 3, vorzugsweise 2 oder 3, bedeutet, und
r = (4 – o) / 2 ist.

Bevorzugt eingesetzte Verbindungen der Formel III sind solche, worin Me^{o+} Zn^{2+}, Fe^{3+} oder insbesondere Al^{3+} bedeuten.

Komponente F liegt vorzugsweise in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,02 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyamidzusammensetzung, vor.

Die erfindungsgemäßen flammhemmenden Polyamidzusammensetzungen weisen eine hohe Wärmeformbeständigkeitstemperatur (HDT-A) nach DIN EN ISO 75-3 von mindestens 280 °C, vorzugsweise von mindestens 290 °C und besonders bevorzugt von mindestens 300 °C auf.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße flammhemmende Polyamidzusammensetzungen, die einen Comparative Tracking Index, gemessen nach dem International Electrotechnical Commission Standard IEC-60112/3, von größer gleich 500 Volt aufweisen.

Ebenfalls bevorzugte erfindungsgemäße flammhemmende Polyamidzusammensetzungen erreichen eine Bewertung von V0 nach UL-94, insbesondere gemessen an Formteilen von 3,2 mm bis 0,4 mm Dicke.

Weitere bevorzugte erfindungsgemäße flammhemmende Polyamidzusammensetzungen weisen einen Glow Wire Flammability Index nach IEC-60695-2-12 von mindestens 960 °C auf, insbesondere gemessen an Formteilen von 0,75 - 3 mm Dicke.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen enthalten als Komponente A ein oder mehrere thermoplastische Polyamide mit einem Schmelzpunkt von

größer gleich 290 °C. Der Schmelzpunkt wird dabei mittels Diffential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) bei einer Aufheizrate von 10 K/Sekunde bestimmt.

Unter thermoplastischen Polyamiden werden in Anlehnung an Hans Domininghaus in "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 5. Auflage (1998), Seite 14, Polyamide verstanden, deren Molekülketten keine oder auch mehr oder weniger lange und in der Anzahl unterschiedliche Seitenverzweigungen aufweisen, die in der Wärme erweichen und nahezu beliebig formbar sind.

Die erfindungsgemäß bevorzugten Polyamide können nach verschiedenen Verfahren hergestellt und aus sehr unterschiedlichen Bausteinen synthetisiert werden und im speziellen Anwendungsfall allein oder in Kombination mit Verarbeitungshilfsmitteln, Stabilisatoren oder auch polymeren Legierungspartnern, bevorzugt Elastomeren, zu Werkstoffen mit speziell eingestellten Eigenschaftskombinationen ausgerüstet werden. Geeignet sind auch Blends mit Anteilen von anderen Polymeren, bevorzugt von Polyethylen, Polypropylen, ABS, wobei ggf. ein oder mehrere Kompatibilisatoren eingesetzt werden können. Die Eigenschaften der Polyamide lassen sich durch Zusatz von Elastomeren verbessern, z. B. im Hinblick auf die Schlagzähigkeit, insbesondere wenn es verstärkte Polyamide sind. Die Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten ermöglicht eine sehr große Zahl von Produkten mit unterschiedlichsten Eigenschaften.

Zur Herstellung von Polyamiden sind eine Vielzahl von Verfahrensweisen bekannt geworden, wobei je nach gewünschtem Endprodukt unterschiedliche Monomerbausteine, verschiedene Kettenregler zur Einstellung eines angestrebten Molekulargewichtes oder auch Monomere mit reaktiven Gruppen für später beabsichtigte Nachbehandlungen eingesetzt werden.

Die technisch relevanten Verfahren zur Herstellung von Polyamiden laufen meist über die Polykondensation in der Schmelze. In diesem Rahmen wird auch die hydrolytische Polymerisation von Lactamen als Polykondensation verstanden.

Bevorzugt als Komponente A einzusetzende Polyamide sind teilkristalline und aromatische oder teilaromatische Polyamide, die ausgehend von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder Lactamen mit wenigstens 5 Ringgliedern oder entsprechenden Aminosäuren hergestellt werden können.

Als Edukte kommen hauptsächlich aromatische Dicarbonsäuren, bevorzugt Isophthalsäure und/oder Terephthalsäure oder deren polyamidbildende Derivate, wie Salze, in Betracht, die allein oder in Kombination mit aliphatischen Dicarbonsäuren oder deren polyamidbildenden Derivaten, bevorzugt Adipinsäure, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Azelainsäure und/oder Sebazinsäure, zusammen mit aliphatischen und/oder aromatischen Diaminen, bevorzugt Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin, 1,9-Nonandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, den isomeren Diaminodicyclohexylmethanen, Diaminodicyclohexylpropanen, Bis-(aminomethyl)cyclohexanen, Phenylendiaminen und/oder Xylylendiaminen, und/oder mit Aminocarbonsäuren, bevorzugt Aminocapronsäure oder den entsprechenden Lactamen eingesetzt werden. Copolyamide aus mehreren der genannten Monomeren sind eingeschlossen.

Besonders geeignet sind weiterhin aromatische und teilaromatische Polyamide also Verbindungen, bei denen wenigstens ein Teil der Wiederholeinheiten aus aromatischen Struktureinheiten aufgebaut ist. Diese Polymere können gegebenenfalls in Kombination mit kleineren Mengen wie bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Polyamid, an aliphatischen Polyamiden, insbesondere PA6 und/oder PA6.6, eingesetzt werden, wenn damit eine Wärmeformbeständigkeitstemperatur der Formmasse oder des daraus hergestellten Formkörpers mindestens 290 °C erreicht.

Bevorzugt geeignet sind aromatische Polyamide ausgehend von Xylylendiamin und Adipinsäure; oder Polyamide, hergestellt aus Hexamethylendiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z. B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylen-terephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid, Blockcopolymere der vorstehend genannten Polyamide mit

Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren, oder mit Polyethern, wie z. B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").

In einer bevorzugten Ausführungsform ist Komponente A ein aromatisches oder teilaromatisches Polyamid oder ein Gemisch aus mehreren aromatischen oder teilaromatischen Polyamiden oder ein Gemisch aus Polyamid 6.6 und einem oder mehreren aromatischen oder teilaromatischen Polyamiden.

Den neben dem thermoplastischen Polyamid in einer bevorzugten Ausführungsform zusätzlich einzusetzenden Polymeren können übliche Additive, insbesondere Entformungsmittel, Stabilisatoren und/oder Fließhilfsmittel in der Schmelze zugemischt oder auf der Oberfläche aufgebracht werden. Ausgangsstoffe für die thermoplastischen Polyamide der Komponente A können synthetisch z. B. aus petrochemischen Rohstoffen und/oder über chemische oder biochemische Prozesse aus nachwachsenden Rohstoffen hervorgegangen sein

Als Komponente B werden Füllstoffe und/oder vorzugsweise Verstärkungsstoffe eingesetzt, bevorzugt Glasfasern. Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Füllstoffen und/oder Verstärkungsstoffen, eingesetzt werden.

Bevorzugte Füllstoffe sind mineralische teilchenförmige Füllstoffe auf der Basis von Talk, Glimmer, Silikat, Quarz, Titandioxid, Wollastonit, Kaolin, amorphe Kieselsäuren, nanoskaligen Mineralien, besonders bevorzugt Montmorilloniten oder Nano-Böhmiten, Magnesiumcarbonat, Kreide, Feldspat,Glaskugeln und/oder Bariumsulfat. Besonders bevorzugt werden mineralische teilchenförmige Füllstoffe auf der Basis von Talk, Wollastonit und/oder Kaolin.

Besonders bevorzugt werden ferner auch nadelförmige mineralische Füllstoffe eingesetzt. Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird erfindungsgemäß

ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Bevorzugt sind nadelförmige Wollastonite. Bevorzugt weist das Mineral ein Länge zu Durchmesser - Verhältnis von 2:1 bis 35:1, besonders bevorzugt von 3:1 bis 19:1, insbesondere bevorzugt von 4:1 bis 12:1 auf. Die mittlere Teilchengröße der erfindungsgemäß als Komponente B eingesetzten nadelförmigen mineralischen Füllstoffe liegt bevorzugt bei kleiner 20 µm, besonders bevorzugt bei kleiner 15 µm, insbesondere bevorzugt bei kleiner 10 µm, bestimmt mit einem CILAS Granulometer.

Bei den erfindungsgemäß vorzugsweise eingesetzten Komponenten B handelt es sich um Verstärkungsstoffe. Dabei kann es sich beispielsweise um Verstärkungsstoffe auf der Basis von Kohlenstofffasern und/oder von Glasfasern handeln.

Der Füllstoff und/oder Verstärkungsstoff kann in einer bevorzugten Ausführungsform oberflächenmodifiziert sein, vorzugsweise mit einem Haftvermittler bzw. einem Haftvermittlersystem, besonders bevorzugt auf Silanbasis. Insbesondere bei Verwendung von Glasfasern können zusätzlich zu Silanen auch Polymerdispersionen, Filmbildner, Verzweiger und/oder Glasfaserverarbeitungshilfsmittel verwendet werden.

Bei den erfindungsgemäß als Komponente B bevorzugt eingesetzten Glasfasern kann es sich um Kurzglasfasern und/oder um Langglasfasern handeln. Als Kurz- oder Langglasfasern können Schnittfasern eingesetzt werden. Kurzglasfasern können auch in Form von gemahlenen Glasfasern zum Einsatz kommen. Daneben können Glasfasern außerdem in der Form von Endlosfasern eingesetzt werden, beispielsweise in der Form von Rovings, Monofilamenten, Filamentgarnen oder Zwirnen, oder Glasfasern können in der Form von textilen Flächengebilden eingesetzt werden, beispielsweise als Glasgewebe, als Glasgeflecht oder als Glasmatte.

Typische Faserlängen für Kurzglasfasern vor dem Einarbeiten in die Polyamidmatrix bewegen sich im Bereich von 0,05 bis 10 mm, vorzugsweise von

0,1 bis 5 mm. Nach dem Einarbeiten in die Polyamidmatrix hat sich die Länge der Glasfasern verringert. Typische Faserlängen für Kurzglasfasern nach dem Einarbeiten in die Polyamidmatrix bewegen sich im Bereich von 0,01 bis 2 mm, vorzugsweise von 0,02 bis 1 mm.

Die Durchmesser der einzelnen Fasern kann in weiten Bereichen schwanken. Typische Durchmesser der einzelnen Fasern bewegen sich im Bereich von 5 bis 20 µm.

Die Glasfasern können beliebige Querschnittsformen aufweisen, beispielsweise runde, elliptische, n-eckige oder irreguläre Querschnitte. Es können Glasfasern mit mono- oder multilobalen Querschnitten verwendet werden.

Glasfasern können als Endlosfasern oder als geschnittene oder gemahlene Glasfasern eingesetzt werden.

Die Glasfasern selbst, unabhängig von deren Querschnittfläche und deren Länge, können dabei beispielsweise ausgewählt sein aus der Gruppe der E-Glasfasern, A-Glasfasern, C-Glasfasern, D-Glasfasern, M-Glasfasern, S-Glasfasern, R-Glasfasern und/oder ECR-Glasfasern, wobei die E-Glasfasern, R-Glasfasern, S-Glasfasern und ECR-Glasfasern besonders bevorzugt sind. Die Glasfasern sind vorzugsweise mit einer Schlichte versehen, welche vorzugsweise Polyurethan als Filmbildner und Aminosilan als Haftvermittler enthält.

Besonders bevorzugt eingesetzte E-Glasfasern weisen folgende chemische Zusammensetzung auf: SiO_2 50-56 %; Al_2O_3 12-16 %; CaO 16-25 %; MgO ≤ 6 %; B_2O_3 6-13 %; F ≤ 0,7 %; Na_2O 0,3-2 %; K_2O 0,2-0,5 %; Fe_2O_3 0,3 %.

Besonders bevorzugt eingesetzte R-Glasfasern weisen folgende chemische Zusammensetzung auf: SiO_2 50-65 %; Al_2O_3 20-30 %; CaO 6-16 %; MgO 5-20 %; Na_2O 0,3-0,5 %; K_2O 0,05-0,2 %; Fe_2O_3 0,2-0,4 %, TiO_2 0,1-0,3 %.

Besonders bevorzugt eingesetzte ECR-Glasfasern weisen folgende chemische Zusammensetzung auf: SiO_2 57,5-58,5 %; Al_2O_3 17,5-19,0 %; CaO 11,5-13,0 %; MgO 9,5-11,5.

Die erfindungsgemäß als Komponente C eingesetzten Salze von Diethylphosphinsäure sind bekannte Flammschutzmittel für polymere Formmassen.

Auch Salze von Diethylphosphinsäure mit Anteilen der erfindungsgemäß als Komponenten D und E eingesetzten Phosphinsäure- und Phosphonsäuresalze sind bekannte Flammschutzmittel. Die Herstellung dieser Stoffkombinationen wird z. B. in US 7,420,007 B2 beschrieben.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Salze von Diethylphosphinsäure der Komponente C können geringe Mengen an Salzen der Komponente D und an Salzen der Komponente E enthalten, beispielsweise bis zu 10 Gew.-% an Komponente D, vorzugsweise 0,01 bis 6 Gew. %, und insbesondere 0,2 bis 2,5 Gew.-% davon, und bis zu 10 Gew.-% an Komponente E, vorzugsweise 0,01 bis 6 Gew.-%, und insbesondere 0,2 bis 2,5 Gew.-% davon bezogen auf die Menge an Komponenten C, D und E.

Die erfindungsgemäß als Komponente E eingesetzten Salze der Ethylphosphonsäure sind als Zusätze zu Diethylphospinaten in Flammschutzmitteln für polymere Formmassen ebenfalls bekannt, beispielsweise aus WO 2016/065971 A1.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen Komponenten C, D und E in Teilchenform vor, wobei die mittlere Teilchengröße (d_{50}) 1 bis 100 µm beträgt.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäß als Komponente C eingesetzten Salze von Diethylphosphinsäure gemäß dem in der DE 103 59 815 A1 beschriebenen Verfahren hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen können als Komponente G noch weitere Additive enthalten. Bevorzugte Komponenten G im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Gammastrahlenstabilisatoren, Hydrolysestabilisatoren, Co-Stabilisatoren für Antioxidantien, Antistatika, Emulgatoren, Nukleierungsmittel, Weichmacher, Verarbeitungshilfsmittel, Schlagzähmodifikatoren, Farbstoffe, Pigmente und/oder weitere Flammschutzmittel, die sich von Komponenten C, D, E und F unterscheiden.

Die weiteren Additive sind als Zusätze zu Polyamidzusammensetzungen an sich bekannt und können alleine oder in Mischung oder in Form von Masterbatches eingesetzt werden.

Die vorgenannten Komponenten A, B, C, D, E und gegebenenfalls F und/oder G können in den verschiedensten Kombinationen zur erfindungsgemäßen flammgeschützten Polyamidzusammensetzung verarbeitet werden. So ist es möglich, bereits zu Beginn oder am Ende der Polykondensation oder in einem folgenden Compoundierprozess die Komponenten in die Polyamidschmelze einzumischen. Weiterhin gibt es Verarbeitungsprozesse bei denen einzelne Komponenten erst später zugefügt werden. Dies wird insbesondere beim Einsatz von Pigment- oder Additivmasterbatches praktiziert. Außerdem besteht die Möglichkeit, insbesondere pulverförmige Komponenten auf das durch den Trocknungsprozess eventuell warme Polymergranulat aufzutrommeln.

Auch können zwei oder mehrere der Komponenten der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen vor dem Einbringen in die Polyamidmatrix durch Vermischen kombiniert werden. Dabei können herkömmliche Mischaggregate eingesetzt werden, in denen die Komponenten in einem geeigneten Mischer, z. B. 0,01 bis 10 Stunden bei 0 bis 300 °C gemischt werden.

Aus zwei oder mehreren der Komponenten der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen können auch Granulate hergestellt werden, die anschließend in die Polyamidmatrix eingebracht werden können.

Dazu können zwei oder mehr Komponenten der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzung mit Granulierhilfsmittel und/oder Bindemittel in einem geeigneten Mischer oder einem Granulierteller zu Granulaten verarbeitet werden.

Das zunächst entstehende Rohprodukt kann in einem geeigneten Trockner getrocknet beziehungsweise zum weiteren Kornaufbau getempert werden.

Die erfindungsgemäße Polyamidzusammensetzung oder zwei oder mehrere Komponenten davon kann in einer Ausführungsform durch Rollkompaktierung hergestellt werden.

Die erfindungsgemäße Polyamidzusammensetzung oder zwei oder mehrere Komponenten davon kann in einer Ausführungsform dadurch hergestellt werden, dass die Inhaltsstoffe gemischt, stranggepresst, abgeschlagen (bzw. gegebenenfalls gebrochen und klassiert) und getrocknet (und gegebenenfalls gecoated) werden.

Die erfindungsgemäße Polyamidzusammensetzung oder zwei oder mehrere Komponenten davon kann in einer Ausführungsform durch Sprühgranulierung hergestellt werden.

Die erfindungsgemäße flammgeschützte Polymerformmasse liegt bevorzugt in Granulatform, z. B. als Extrudat oder als Compound, vor. Das Granulat hat bevorzugt Zylinderform mit kreisförmiger, elliptischer oder unregelmäßiger Grundfläche, Kugelform, Kissenform, Würfelform, Quaderform, Prismenform.

Typische Längen-zu-Durchmesser-Verhältnis des Granulates betragen 1 zu 50 bis 50 zu 1, bevorzugt 1 zu 5 bis 5 zu 1.

Das Granulat hat bevorzugt einen Durchmesser von 0,5 bis 15 mm, besonders bevorzugt von 2 bis 3 mm und bevorzugt eine Länge von 0,5 bis 15mm, besonders bevorzugt von 2 bis 5 mm.

Gegenstand der Erfindung sind auch Formteile hergestellt aus der oben beschriebenen flammhemmenden Polyamidzusammensetzung enthaltend die Komponenten A, B, C, D und E und gegebenenfalls Komponenten F und/oder G.

Bei den erfindungsgemäßen Formteilen kann es sich um beliebige Ausformungen handeln. Beispiele dafür sind Fasern, Folien oder Formkörper, erhältlich aus den erfindungsgemäßen flammgeschützten Polyamidformmassen durch beliebige Formverfahren, insbesondere durch Spritzguss oder Extrusion.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen flammgeschützten Polyamid-Formkörper kann durch beliebige Formverfahren erfolgen. Beispiele dafür sind Spritzgießen, Pressen, Schaumspritzgießen, Gasinnendruck-Spritzgießen, Blasformen, Foliengießen, Kalandern, Laminieren oder Beschichten bei höheren Temperaturen mit der flammgeschützten Polyamid-Formmasse.

Bei den Formteilen handelt es sich vorzugsweise sich um Spritzgussteile oder um Extrusionsteile.

Die erfindungsgemäßen flammgeschützten Polyamidzusammensetzungen eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Anwendungen im Elektro- und Elektronikbereich.

Die Erfindung betrifft bevorzugt die Verwendung der erfindungsgemäßen flammgeschützten Polyamidzusammensetzungen in oder für Steckverbinder, stromberührten Teilen in Stromverteilern (FI-Schutz), Platinen, Vergussmassen, Stromsteckern, Schutzschaltern, Lampengehäusen, LED Gehäusen, Kondensatorgehäusen, Spulenkörpern und Ventilatoren, Schutzkontakten, Steckern, in/auf Platinen, Gehäusen für Stecker, Kabeln, flexiblen Leiterplatten, Ladekabeln für Handys, Motorabdeckungen oder Textilbeschichtungen.

Die Erfindung betrifft ebenfalls bevorzugt die Verwendung der erfindungsgemäßen flammgeschützten Polyamidzusammensetzungen zur Herstellung von

Formkörpern in Form von Bauteilen für den Elektro/Elektronikbereich, insbesondere für Teile von Leiterplatten, Gehäusen, Folien, Leitungen, Schaltern, Verteilern, Relais, Widerständen, Kondensatoren, Spulen, Lampen, Dioden, LED, Transistoren, Konnektoren, Reglern, Speichern und Sensoren, in Form von großflächigen Bauteilen, insbesondere von Gehäuseteilen für Schaltschränke und in Form aufwendig gestalteter Bauteile mit anspruchsvoller Geometrie.

Die Wandstärke der erfindungsgemäßen Formkörper kann typischerweise bis zu 10 mm betragen. Besonders geeignet sind Formkörper mit weniger als 1,5 mm Wandstärke, mehr bevorzugt von weniger als 1 mm Wandstärke und besonders bevorzugt von weniger als 0,5 mm Wandstärke.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

1. Eingesetzte Komponenten

Handelsübliche Polyamide (Komponente A):
Polyamid 6T/6.6 (Schmelzbereich von 310-320 °C): Vestamid® HT plus 1000 (Evonik)
Polyamid 6T/6I (amorph): Grivory® G21, (EMS)

Glasfasern (Komponente B):
Glasfasern PPG HP 3610 10µm Durchmesser, 4,5 mm Länge (Fa. PPG, NL),

Flammschutzmittel FM 1 (Komponenten C, D und E):
Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure enthaltend 0,9 mol-% an Aluminium-Ethylbutylphospinat und 0,5 mol-% an Aluminium-Ethylphosphonat hergestellt nach Beispiel 3 der US 7,420,007 B2

Flammschutzmittel FM 2 (Komponenten C, D und E):
Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure enthaltend 2,7 mol-% an Aluminium-

Ethylbutylphospinat und 0,8 mol-% an Aluminium-Ethylphosphonat hergestellt nach Beispiel 4 der US 7,420,007 B2

Flammschutzmittel FM 3 (Komponenten C, D und E):
Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure enthaltend 0,5 mol-% an Aluminium-Ethylbutylphospinat und 0,05 mol-% an Aluminium-Ethylphosphonat hergestellt nach dem Verfahren gemäß US 7,420,007 B2

Flammschutzmittel FM 4 (Komponenten C, D und E):
Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure enthaltend 10 mol-% an Aluminium-Ethylbutylphospinat und 5 mol-% an Aluminium-Ethylphosphonat hergestellt nach dem Verfahren gemäß US 7,420,007 B2

Flammschutzmittel FM 5 (Komponente C):
Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure hergestellt in Analogie zu Beispiel 1 der DE 196 07 635 A1

Flammschutzmittel FM 6 (Komponenten C und E):
Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure enthaltend 8,8 mol-% an Aluminium-Ethylphosphonat hergestellt nach Beispiel 2 der DE 10 2010 018 864 A1

Flammschutzmittel FM 7 (Komponente F):
Aluminiumsalz der Phosphonsäure hergestellt nach Beispiel 1 der DE 102011120218 A1

2. Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammhemmenden Polyamid-Formmassen

Die Flammschutzmittelkomponenten wurden in dem in den Tabellen angegebenen Verhältnissen miteinander vermischt und über den Seiteneinzug eines Doppelschnecken-Extruders (Typ Leistritz ZSE 27/44D) bei Temperaturen von 310 bis 330 °C eingearbeitet. Die Glasfasern wurden über einen zweiten

Seiteneinzug zugegeben. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert.

Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Arburg 320 C Allrounder) bei Massetemperaturen von 300 bis 320 °C zu Prüfkörpern verarbeitet und anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laboratories) auf Flammwidrigkeit geprüft und klassifiziert. Neben der Klassifikation wurde auch die Nachbrennzeit angegeben.

Der Comparative Tracking Index der Formteile wurde gemäß dem International Electrotechnical Commission Standard IEC-60112/3 ermittelt.

Der Glow Wire Flammability Index (GWIT-Index) wurde nach der Norm IEC-60695-2-12 ermittelt.

Die Wärmeformbeständigkeitstemperatur (HDT) wurde nach DIN EN ISO 75-3 ermittelt.

Bei der Ermittlung der HDT wird ein Standardprobekörper mit rechteckigem Querschnitt einer Dreipunktbiegung bei konstanter Last ausgesetzt. Je nach Probekörperhöhe wird dabei zur Erzielung einer sogenannten Randfaserspannung σ_f von 1,80 (Methode A), 0,45 (Methode B) oder 8,00 N/mm² (Methode C) durch Gewichtsstücke und/oder Federn einer Kraft aufgebracht. Anschließend werden die belasteten Proben einer Erwärmung mit konstanter Heizrate von 120 K/h (oder 50 K/h) ausgesetzt. Erreicht dabei die Durchbiegung der Probe eine Randfaserdehnung von 0,2 %, so entspricht die zugehörige Temperatur dem HDT-Wert.

Die Röntgenspektren (Röntgenpulverdiffraktogramme, „XRD-Werte“) der Polyamidzusammensetzungen werden mit einem Röntgenpulverdiffraktometer (X`Pert-MPD, Fa. Phillips) vermessen. Die Probe wurde mit Cu-K-alpha-Strahlung bestrahlt und die Schrittzeit betrug 1 Sekunde.

Sämtliche Versuche der jeweiligen Serie wurden, falls keine anderen Angaben gemacht wurden, aufgrund der Vergleichbarkeit unter identischen Bedingungen (wie Temperaturprogramme, Schneckengeometrien und Spritzgießparameter) durchgeführt.

Beispiele 1-5 und Vergleichsbeispiele V1-V3 mit PA 6T/6.6

Die Ergebnisse der Versuche mit PA 6T/6.6-Formmassen sind in den in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Beispielen aufgelistet. Alle Mengen sind als Gew.-% angegeben und beziehen sich auf die Polyamid-Formmasse einschließlich der Flammschutzmittel und Verstärkungsstoffe.

Tabelle 1: PA 6T/6.6 GF 30 Versuchsergebnisse (1-5 erfindungsgemäß; V1-V3 Vergleiche)

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	V1	V2	V3
A: PA 6T/6.6	58	58	58	58	58	58	55	58
B: Glasfasern HP3610	30	30	30	30	30	30	30	30
C+D+E: FM 1	12	-	-	-	-	-	-	-
C+D+E: FM 2	-	12	-	-	11	-	-	-
C+D+E: FM 3	-	-	12	-	-	-	-	-
C+D+E: FM 4	-	-	-	12	-	-	-	-
C: FM 5	-	-	-	-	-	-	-	12
C+E: FM 6	-	-	-	-	-	12	15	-
F: FM 7	-	-	-	-	1	-	-	-
HDT-A [°C]	290	290	290	290	290	280	290	280
UL 94 0,4 mm / Zeit [sek.]	V-0/28	V-0/22	V-0/42	V-0/28	V-0/14	V-0/46	V-0/41	V-0/49
GWFI [°C]	960	960	960	960	960	900	900	900
CTI [Volt]	600	600	600	600	600	500	600	500
XRD 2θ [°]	sämtliche Proben zeigten Reflexe im Bereich von 9,099° bis 9,442°, von 18,619° bis 18,984° und von 26,268° bis 26,679°							

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen der Beispiele 1 bis 5 sind Formmassen, welche die Brandklasse UL 94 V-0 bei 0,4 mm erreichen, gleichzeitig CTI 600 Volt, GWFI 960 °C und HDT-A 290 °C aufweisen. Der Zusatz von Komponente F in Beispiel 5 führt zu einer nochmaligen Verbesserung des Flammschutzes ausgedrückt durch eine verringerte Nachbrennzeit.

Das Weglassen von Komponente D in Vergleichsbeispiel V1 hatte neben einer verlängerten Nachbrennzeit im Vergleich zu den Beispielen 1-4 verringerte CTI-, GWFI- und HDT/A-Werte zur Folge.

In Vergleichsbeispiel V2 wurde durch Erhöhung der Konzentration an Komponenten C und E im Vergleich zu Beispiel V2 zwar eine Verbesserung der Nachbrennzeit erreicht. Allerdings zeigte diese Polyamidzusammensetzung immer noch einen im Vergleich zu Beispiel 2 geringeren GWFI-Wert.

Das Weglassen von Komponenten D und E in Vergleichsbeispiel V3 hatte neben einer verlängerten Nachbrennzeit im Vergleich zu den Beispielen 1-4 verringerte CTI-, GWFI- und HDT/A-Werte zur Folge.

Beispiele 6-10 und Vergleichsbeispiele V4-V6 mit PA 6T/6I

Die Ergebnisse der Versuche mit PA 6T/6I-Formmassen sind in den in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Beispielen aufgelistet. Alle Mengen sind als Gew.-% angegeben und beziehen sich auf die Polyamid-Formmasse einschließlich der Flammschutzmittel und Verstärkungsstoffe.

Tabelle 2: PA 6T/6I GF 30 Versuchsergebnisse (6-10 erfindungsgemäß; V4-V6 Vergleiche)

Beispiel Nr.	6	7	8	9	10	V4	V5	V6
A: PA 6T/6I	58	58	58	58	58	58	55	58

B: Glasfasern HP3610	30	30	30	30	30	30	30	30
C+D+E: FM 1	12	-	-	-	-	-	-	-
C+D+E: FM 2	-	12	-	-	11	-	-	-
C+D+E: FM 3	-	-	12	-	-	-	-	-
C+D+E: FM 4	-	-	-	12	-	-	-	-
C: FM 5	-	-	-	-	-	-	-	12
C+E: FM 6	-	-	-	-	-	12	15	-
F: FM 7	-	-	-	-	1	-	-	-
HDT-A [°C]	300	300	300	300	300	290	295	290
UL 94 0,4 mm / Zeit [sek.]	V-0/26	V-0/20	V-0/39	V-0/26	V-0/11	V-0/44	V-0/38	V-0/48
GWFI [°C]	960	960	960	960	960	900	950	900
CTI [Volt]	600	600	600	600	600	500	600	500
XRD 2θ [°]	sämtliche Proben zeigten Reflexe im Bereich von 9,099° bis 9,442°, von 18,619° bis 18,984° und von 26,268° bis 26,679°							

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen der Beispiele 6 bis 10 sind Formmassen, welche die Brandklasse UL 94 V-0 bei 0,4 mm erreichen, gleichzeitig CTI 600 Volt, GWFI 960 °C und HDT-A 300 °C aufweisen. Der Zusatz von Komponente F in Beispiel 10 führt zu einer nochmaligen Verbesserung des Flammschutzes ausgedrückt durch eine verringerte Nachbrennzeit.

Das Weglassen von Komponente D in Vergleichsbeispiel V4 hatte neben einer verlängerten Nachbrennzeit im Vergleich zu den Beispielen 6-9 verringerte HDT-A-, GWFI- und CTI-Werte zur Folge.

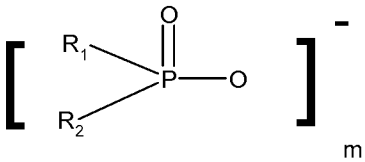
In Vergleichsbeispiel V5 wurde durch Erhöhung der Konzentration an Komponenten C und E im Vergleich zu Beispiel V4 zwar eine Verbesserung der Nachbrennzeit erreicht. Allerdings zeigte diese Polyamidzusammensetzung immer noch im Vergleich zu Beispiel 7 verringerte HDT-A- und GWFI-Werte.

Das Weglassen von Komponenten D und E in Vergleichsbeispiel V6 hatte neben einer verlängerten Nachbrennzeit im Vergleich zu den Beispielen 6-9 verringerte HDT-A-, GWFI- und CTI-Werte zur Folge.

5

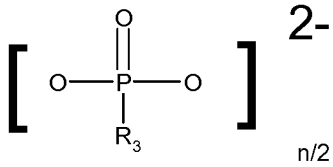
Patentansprüche

1. Flammhemmende Polyamidzusammensetzungen enthaltend
- Polyamid mit einem Schmelzpunkt von größer gleich 290 °C als Komponente A,
- Füllstoffe und/oder Verstärkungsstoffe als Komponente B,
- Phosphinsäuresalz der Formel (I) als Komponente C



(I),

worin R_1 und R_2 Ethyl bedeuten,
M Al, Fe, TiO_p oder Zn ist,
m 2 bis 3 bedeutet, und
p = (4 – m) / 2 ist
- Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Al-, Fe-, TiO_p- oder Zn-Salze der Ethylbutylphosphinsäure, der Dibutylphosphinsäure, der Ethylhexylphosphinsäure, der Butylhexylphosphinsäure und/oder der Dihexylphosphinsäure als Komponente D, und
- Phosphonsäuresalz der Formel (II) als Komponente E



(II),

worin R_3 Ethyl bedeutet,
Met Al, Fe, TiO_q oder Zn ist,
n 2 bis 3 bedeutet, und
q = (4 – n) / 2 ist, wobei
das Röntgenpulverdiffraktrogramm der Zusammensetzungen folgende Reflexe enthält:
im Winkelbereich 2θ von 9,099° bis 9,442°, von 18,619° bis 18,984° und

von 26,268° bis 26,679° und/oder im Winkelbereich 2θ von 5,112° bis 5,312°, von 6,097° bis 6,297°, von 10,082° bis 10,282°, von 10,350° bis 10,550° und von 12,308° bis 12,508° und/oder im Winkelbereich 2θ von 9,117° bis 9,317° und von 18,537° bis 18,737° und/oder im Winkelbereich 2θ von 8,300° bis 8,500°.

2. Flammhemmende Polyamidzusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass deren Röntgenpulverdiffraktrogramm folgende Reflexe enthält: im Winkelbereich 2θ von 9,099° bis 9,442°, von 18,619° bis 18,984° und von 26,268° bis 26,679°.

3. Flammhemmende Polyamidzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass M und Met Al bedeuten, m und n 3 sind und dass Komponente D ein Aluminiumsalz ist.

4. Flammhemmende Polyamidzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

- der Anteil von Komponente A 25 bis 95 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente B 1 bis 45 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente C 1 bis 35 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente D 0,01 bis 3 Gew.-%, und
- der Anteil von Komponente E 0,001 bis 1 Gew.-%

beträgt, wobei die Prozentangaben sich auf die Gesamtmenge der Polyamidzusammensetzung beziehen.

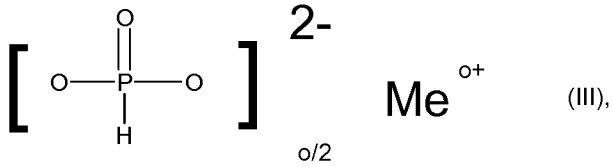
5. Flammhemmende Polyamidzusammensetzungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass

- der Anteil von Komponente A 25 bis 75 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente B 20 bis 40 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente C 5 bis 20 Gew.-%,
- der Anteil von Komponente D 0,05 bis 1,5 Gew.-%, und
- der Anteil von Komponente E 0,01 bis 0,6 Gew.-%

beträgt.

6. Flammhemmende Polyamidzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamidzusammensetzungen anorganisches Phosphonat als weitere Komponente F enthalten.

7. Flammhemmende Polyamidzusammensetzungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Phosphonat eine Verbindung der Formel (III) ist



(III),

worin Me Fe, TiO_r, Zn oder insbesondere Al ist,
o 2 bis 3 bedeutet, und
r = (4 – o) / 2 ist, wobei
die Verbindung der Formel (III) in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,02 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyamidzusammensetzung, vorliegt.

8. Flammhemmende Polyamidzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen Comparative Tracking Index aufweist gemessen nach der International Electrotechnical Commission Standard IEC-60112/3 von größer gleich 500 Volt aufweisen.

9. Flammhemmende Polyamidzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Bewertung von V0 nach UL-94 von 3.2 mm bis 0,4 mm Dicke erreichen.

10. Flammhemmende Polyamidzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen Glow Wire

Flammability Index nach IEC-60695-2-12 von mindestens 960 °C bei 0,75 - 3 mm Dicke aufweisen.

11. Flammhemmende Polyamidzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Wärmeformbeständigkeitstemperatur HDT-A nach DIN EN ISO 75-3 von mindestens 280 °C, vorzugsweise von mindestens 300 °C aufweisen.

12. Flammhemmende Polyamidzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Komponente A um ein aromatisches oder teilaromatisches Polyamid oder ein Gemisch aus mehreren aromatischen oder teilaromatischen Polyamiden oder um ein Gemisch aus Polyamid 6.6 und einem oder mehreren aromatischen oder teilaromatischen Polyamiden handelt.

13. Flammhemmende Polyamidzusammensetzungen nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Komponente A um ein aromatisches oder teilaromatisches Polyamid oder ein Gemisch aus mehreren aromatischen oder teilaromatischen Polyamiden handelt.

14. Flammhemmende Polyamidzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente B Glasfasern eingesetzt werden.

15. Flammhemmende Polyamidzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass Komponenten C, D, E und gegebenenfalls F in Teilchenform vorliegen, wobei die mittlere Teilchengröße d_{50} dieser Komponenten 1 bis 100 µm beträgt.

16. Flammhemmende Polyamidzusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass diese weitere Additive als Komponente G enthält, wobei die weiteren Additive ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Antioxidantien, UV-Stabilisatoren,

Gammastrahlenstabilisatoren, Hydrolysestabilisatoren, Co-Stabilisatoren für Antioxidantien, Antistatika, Emulgatoren, Nukleierungsmitteln, Weichmachern, Verarbeitungshilfsmitteln, Schlagzähmodifikatoren, Farbstoffen, Pigmenten und/oder weiteren Flammschutzmitteln, die sich von Komponenten C, D, E und F unterscheiden.

17. Verwendung der Polyamidzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 16 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, insbesondere für Anwendungen im Elektro- und Elektronikbereich.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2018/073228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 3/32(2006.01)i; ***C08K 5/3492***(2006.01)i; ***C08K 5/5313***(2006.01)i; ***C08K 5/5317***(2006.01)i; ***C08K 7/14***(2006.01)i; ***C08L 77/06***(2006.01)i; ***C08L 67/02***(2006.01)i; ***C08L 77/02***(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)

C08K; C08L

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.
X	EP 1544206 A1 (CLARIANT GMBH) 22 June 2005 (2005-06-22)	1-6,8-17
Y	page 15; example 18; table 2	7
Y	WO 2012045414 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]; KRAUSE WERNER [DE]; BAUER HARALD [DE]; SICKEN M) 12 April 2012 (2012-04-12)	7
A	page 38; example 12; table 4 page 34 - page 35; table 1	1-6,8-17
A	DE 102014001222 A1 (CLARIANT LNTERNAT LTD [CH]) 30 July 2015 (2015-07-30) page 23; example 6; table 1 page 26; example 37; table 4	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	Date of mailing of the international search report
05 October 2018	**16 October 2018**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Wohnhaas, Christian** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2018/073228

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
EP 1544206 A1	22 June 2005	AT 388155 T	15 March 2008
		CN 1660857 A	31 August 2005
		DE 10359814 A1	28 July 2005
		EP 1544206 A1	22 June 2005
		ES 2301920 T3	01 July 2008
		HK 1080863 A1	01 April 2011
		JP 4870924 B2	08 February 2012
		JP 2005179360 A	07 July 2005
		US 2006074157 A1	06 April 2006
WO 2012045414 A1	12 April 2012	CN 103154110 A	12 June 2013
		DE 102010048025 A1	12 April 2012
		EP 2625220 A1	14 August 2013
		ES 2610188 T3	26 April 2017
		JP 6391180 B2	19 September 2018
		JP 2013538926 A	17 October 2013
		JP 2017025298 A	02 February 2017
		KR 20130132432 A	04 December 2013
		TW 201229219 A	16 July 2012
		US 2013190432 A1	25 July 2013
		WO 2012045414 A1	12 April 2012
DE 102014001222 A1	30 July 2015	CN 105940085 A	14 September 2016
		DE 102014001222 A1	30 July 2015
		EP 3099760 A1	07 December 2016
		JP 2017508832 A	30 March 2017
		KR 20160114160 A	04 October 2016
		US 2016340588 A1	24 November 2016
		WO 2015113740 A1	06 August 2015

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/073228

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08K3/32 C08K5/3492 C08K5/5313 C08K5/5317 C08K7/14
C08L77/06 C08L67/02 C08L77/02
ADD.
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08K C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 544 206 A1 (CLARIANT GMBH) 22. Juni 2005 (2005-06-22)	1-6,8-17
Y	Seite 15; Beispiel 18; Tabelle 2	7

Y	WO 2012/045414 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]; KRAUSE WERNER [DE]; BAUER HARALD [DE]; SICKEN M) 12. April 2012 (2012-04-12)	7
A	Seite 38; Beispiel 12; Tabelle 4 Seite 34 - Seite 35; Tabelle 1	1-6,8-17

A	DE 10 2014 001222 A1 (CLARIANT LNTERNAT LTD [CH]) 30. Juli 2015 (2015-07-30) Seite 23; Beispiel 6; Tabelle 1 Seite 26; Beispiel 37; Tabelle 4	1-17

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. Oktober 2018	16/10/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Wohnhaas, Christian

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/073228

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1544206 A1	22-06-2005	AT 388155 T	15-03-2008
		CN 1660857 A	31-08-2005
		DE 10359814 A1	28-07-2005
		EP 1544206 A1	22-06-2005
		ES 2301920 T3	01-07-2008
		HK 1080863 A1	01-04-2011
		JP 4870924 B2	08-02-2012
		JP 2005179360 A	07-07-2005
		US 2006074157 A1	06-04-2006
WO 2012045414 A1	12-04-2012	CN 103154110 A	12-06-2013
		DE 102010048025 A1	12-04-2012
		EP 2625220 A1	14-08-2013
		ES 2610188 T3	26-04-2017
		JP 6391180 B2	19-09-2018
		JP 2013538926 A	17-10-2013
		JP 2017025298 A	02-02-2017
		KR 20130132432 A	04-12-2013
		TW 201229219 A	16-07-2012
		US 2013190432 A1	25-07-2013
		WO 2012045414 A1	12-04-2012
DE 102014001222 A1	30-07-2015	CN 105940085 A	14-09-2016
		DE 102014001222 A1	30-07-2015
		EP 3099760 A1	07-12-2016
		JP 2017508832 A	30-03-2017
		KR 20160114160 A	04-10-2016
		US 2016340588 A1	24-11-2016
		WO 2015113740 A1	06-08-2015