

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 521**

51 Int. Cl.:

C08K 3/16 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2015 PCT/EP2015/078830**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16091807**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2015 E 15816684 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 3230357**

54 Título: **Composición de polímero con comportamiento retardado de cristalización, la composición de aditivo que influye en el comportamiento de cristalización, procedimiento para la disminución del punto de cristalización y/o de la velocidad de cristalización así como uso de una composición de aditivo**

30 Prioridad:

10.12.2014 DE 102014225488

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.05.2018

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastraße 27c
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**GROOS, BENJAMIN y
PFAENDNER, RUDOLF**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 669 521 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de polímero con comportamiento retardado de cristalización, la composición de aditivo que influye en el comportamiento de cristalización, procedimiento para la disminución del punto de cristalización y/o de la velocidad de cristalización así como uso de una composición de aditivo

5 La presente invención se refiere a una composición de polímero, que comprende una matriz de por lo menos un polímero termoplástico capaz de cristalizar, así como por lo menos un colorante de azina incorporado aquí así como por lo menos sal metálica mono, di, tri y/o tetravalente o que consiste en ella. Esta composición de polímero se distingue porque su punto de cristalización está reducido de manera apreciable respecto a composiciones de polímero que no tienen aditivo o composiciones que tienen como aditivo sólo un colorante de azina o una sal metálica. Adicionalmente, la presente invención se refiere a una composición correspondiente de aditivo, para la cristalización y/o para la disminución del punto de cristalización de polímeros o composiciones de polímeros termoplásticos con capacidad de cristalizar.

10 La invención se refiere además a un procedimiento para influir en el comportamiento de cristalización de polímeros o composiciones de polímero termoplásticos con capacidad para cristalizar, en los cuales se incorpora un colorante de azina así como una de las sales metálicas mencionadas anteriormente, en una matriz de polímero o una composición de polímero termoplástica con capacidad para cristalizar. Además se indican propósitos de aplicación de la composición de aditivo mencionada anteriormente, consistente en un colorante de azina y una sal metálica.

20 Los plásticos termoplásticos están presentes sea de manera amorfa o (parcialmente) cristalina. En los plásticos amorfos las cadenas de polímero están desordenadas. Los polímeros amorfos como por ejemplo poliestireno, PVC o policarbonato son frecuentemente transparentes, brillantes, mecánicamente quebradizos y frecuentemente exhiben una baja estabilidad química. En el procesamiento en el proceso de fundido, la capacidad para fluir es comparativamente más bien baja, sin embargo por ejemplo el encogimiento de una parte moldeada fabricada con ese plástico amorfo es baja, es decir es ventajosa. En los plásticos (parcialmente) cristalinos, las cadenas de polímero están apiladas juntas de forma ordenada en denominadas láminas. Los polímeros (parcialmente) cristalinos como polipropileno, poliéster o poliamida son usualmente opacos con un comportamiento mecánico duro resistente y buena estabilidad química. La capacidad para fluir en el procesamiento en fundido es frecuentemente alta, pero el encogimiento de la parte moldeada es pronunciado. Los polímeros parcialmente cristalinos exhiben, aparte de zonas cristalinas, también una fase amorfa. Las propiedades de los polímeros cristalinos son determinadas entonces entre otras por la fracción de la cristalita en relación con las partes amorfas, el denominado grado de cristalización, la forma de la cristalita (denominada esferolita), el tamaño, el número y la distribución de las cristalitas en la matriz amorfa.

35 Para ajustar de manera focalizada determinadas propiedades de los plásticos en el procesamiento y en el uso, puede influirse entonces entre otros en el comportamiento de cristalización de los plásticos, mediante las condiciones de procesamiento, pero también con aditivos correspondientes. Por ejemplo, frecuentemente se añaden al plástico los denominados agentes de formación de núcleo (o formadores de semilla). Estas adiciones pueden disminuir entonces los tiempos de ciclo en el proceso de fabricación, aumentar la transparencia del plástico, mejorar las propiedades mecánicas y la estabilidad de moldeo en caliente (véase por ejemplo J. Kurja, N. A. Mehl, Nucleating agents for semicrystalline Polymers in Plastic Additives Handbook, 6ª edición, H. Zweifel, R.D. Maier, M. Schiller (editor), Múnich 2009, páginas 967-990). Como agente de formación de núcleo se usa una multiplicidad de clases de sustancias químicas como por ejemplo derivados de sorbitol, fosfatos metálicos o arilamidas en polipropileno, sales de metales alcalinos como por ejemplo benzoato de sodio en polietilentereftalato (PET) y talco o sales alcalinotérreas de ácido adípico en poliamidas. Por ejemplo en J.P. Mercier, Pol. Eng. Sci. 1990, 30, 270-278 se describen procedimientos físicos y químicos para la formación de núcleos en polímeros.

45 Por otro lado, para determinadas aplicaciones o para alcanzar determinadas propiedades puede ser deseable también impedir o retardar la cristalización de polímeros parcialmente cristalinos. Sin embargo, para ello existen sólo muy pocos aditivos, que pueden causarlo. Por ejemplo en poliésteres se limita la cristalización mediante la adición de SAN (copolímero de estireno-acetilnitrilo) o poliestireno (R.M.R. Wellen, M.S. Rabello, J. Appl. Pol. Sci. 2009, 114, 1884-1895, R.M.R. Wellen, M.S. Rabello, J. Appl. Pol. Sci. 2010, 116, 1077-1087, R.M.R. Wellen, E.L. Canedo, M.S. Rabello, J. Appl. Pol. Sci. 2012, 125, 2701-2710), entre otros para este propósito para poliamidas se proponen compuestos aromáticos (US 2005/02344159).

55 Para la fabricación de polímeros (parcialmente) cristalinos, en particular poliamidas con cristalización retardada o punto de cristalización reducido, se investigaron diferentes clases de sustancias, como por ejemplo compuestos aromáticos policíclicos (US 2005/02344159), entre ellos sobre todo colorantes como nigrosina (K. Sukata et al. J. Appl. Pol. Sci. 2006, 101, 3270-3274) o diversas sales metálicas (DE 2012105, DE 2229803) como por ejemplo sales de litio (Y.Z. Xu et al. J. Appl. Pol. Sci. 2000, 77, 2685-2690). Las adiciones descritas hasta ahora no

satisfacen sin embargo todos los requerimientos, en particular existe una demanda por alcanzar con cantidades de aditivo tan bajas como sea posible una reducción significativa de la temperatura de cristalización o retardo significativo de la cristalización o la velocidad de cristalización. Las menores cantidades de aditivo son ventajosas, puesto que mediante ello se influye poco en otras propiedades del polímero y además con ellas están asociadas ventajas en los costes.

Por ello, fue objetivo de la presente invención poner a disposición adiciones o aditivos mejorados para el retardo de la cristalización o para disminuir el punto de cristalización de polímeros (parcialmente) cristalinos, en particular de poliamidas y composiciones clásicas que resultan de ellos.

Este objetivo es logrado con relación a una composición de polímero con los rasgos de la reivindicación 1. Además con la reivindicación 10 se indica una composición de aditivo para el retardo de la cristalización y/o para reducir el punto de cristalización de polímeros o composiciones de polímeros termoplásticos que tienen la capacidad de cristalizar. Con la reivindicación 12, la presente invención se refiere a un procedimiento para el retardo de la cristalización y/o para la reducción del punto de cristalización de un polímero termoplástico con capacidad para cristalizar, en la reivindicación 14 se indican propósitos de esta composición de aditivos. La reivindicación 15 se refiere finalmente a una parte moldeada de la composición de acuerdo con la invención, de acuerdo con la reivindicación 1. Las respectivas reivindicaciones derivadas representan al respecto formaciones adicionales ventajosas.

Con ello, la invención se refiere a composiciones de polímeros que contienen o consisten en

a) una matriz de por lo menos un polímero termoplástico con capacidad para cristalizar,

b) por lo menos un colorante de azina, así como

c) por lo menos una sal metálica mono, di, tri y/o tetravalente, elegida de entre el grupo consistente en cloruros metálicos, bromuros metálicos y pseudohalogenuros metálicos así como mezclas o combinaciones de ellos.

Los polímeros plásticos con capacidad de cristalización exhiben al respecto un punto de fusión de la cristalita, que puede ser detectado por ejemplo mediante Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), mediante Análisis Mecánico Diferencial (DMA) o mediante microscopía.

Los colorantes de azina b) son productos comunes en el comercio y son descritos por ejemplo en H. Bernetz, Azine Dyes, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (DOI 10.1002/14356007.a03_213.pub3). Los colorantes preferidos de azina son indulina y nigrosina, muy particularmente se prefiere nigrosina. Para el propósito de la presente invención, respecto al colorante usado de azina de acuerdo con la invención, se remite a la definición en el pasaje de literatura citado previamente.

Las sales metálicas c) son obtenibles en el mercado. Pueden ser sales orgánicas o inorgánicas. Las sales metálicas mono, di, tri o tetravalentes preferidas son en particular sales alcalinas o alcalinotérreas, de modo muy particular preferiblemente son halogenuros alcalinos y alcalinotérreos y aquí en particular cloruros o bromuros como por ejemplo cloruro de litio, bromuro de litio, cloruro de magnesio y cloruro de calcio.

De modo sorprendente pudo establecerse que la combinación de un colorante de azina y una sal metálica mono, di, tri o tetravalente conduce a una reducción apreciable del punto de cristalización o al retardo de la cristalización en polímeros capaces de cristalizar. La reducción del punto de cristalización es influida al respecto de manera sinérgica por la presencia tanto del colorante de azina como también por una sal metálica mencionada anteriormente. Fue sorprendente en particular que la combinación de los colorantes elegidos, como por ejemplo nigrosina, con sales metálicas como por ejemplo halogenuros alcalinos y alcalinotérreos, conduce a una influencia sinérgica en la cristalización de termoplásticos que tienen capacidad de cristalizar, en particular poliamidas.

Con ello, se proponen novedosas combinaciones para reducir la temperatura de cristalización de polímeros (parcialmente) cristalinos que, respecto a los productos actuales, alcanzan un elevado efecto en concentraciones de uso comparativamente bajas. Mediante las menores concentraciones de uso se influye poco o no se influye negativamente en otras propiedades de los polímeros, como en el caso convencional. Las composiciones usadas están disponibles a escala técnica con costes convenientes.

De acuerdo con una forma preferida de realización el por lo menos un colorante de azina es elegido de entre el grupo consistente en colorantes de fenazina, colorantes de oxazina, colorantes de tiazina y/o colorantes de bisazina.

En particular, como colorantes de azina que pueden usarse están nigrosina y/o indulina, en los que se prefiere en particular nigrosina.

- La sal metálica mencionada inicialmente es elegida preferiblemente de entre el grupo consistente en cloruros, bromuros y/o pseudohalogenuros de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos así como metales de transición, preferiblemente cloruros, bromuros y/o pseudohalogenuros de metales alcalinos, cloruros, bromuros y/o pseudohalogenuros de metales alcalinotérreos así como cloruros, bromuros y/o pseudohalogenuros de metales de transición, y de modo muy particular cloruro de litio, bromuro de litio, benzoato de litio, cloruro de magnesio y/o cloruro de calcio y/o cloruro de zinc.
- Respecto a la relación de mezcla del colorante de azina a la sal metálica, se prefieren relaciones en peso de 1:99 a 99:1, preferiblemente de 10:90 a 90:10, más preferiblemente de 80:20 a 20:80.
- Los polímeros de la matriz de polímero termoplástico con capacidad para cristalizar preferidos son elegidos al respecto de entre el grupo consistente en
- a) polímeros de olefina o diolefinas como por ejemplo polietileno (LDPE, LLDPE, VLDPE, ULDPE, MDPE, HDPE, UHMWPE), metaloceno-PE (m-PE), polipropileno, copolímeros de poliolefina-cetona
 - b) poliacetales, como por ejemplo polioximetileno (POM) o copolímeros con por ejemplo butanal,
 - c) óxidos de polifenileno y mezclas con poliestireno o poliamidas,
 - d) poliamidas como por ejemplo Polyamid-6, 6.6, 6.10, 4.6, 4.10, 6.12, 12.12, Polyamid 11, Polyamid 12 así como poliamidas (parcialmente) aromáticas como por ejemplo poliftalamidas, preparadas por ejemplo a partir de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y diaminas alifáticas o de ácidos dicarboxílicos alifáticos como por ejemplo ácido adípico o ácido sebácico y diaminas aromáticas como por ejemplo 1,4- o 1,3-diaminobenceno,
 - e) poliimidas, poliamid-imidas, polieterimidas, poliesterimidas, poli(eter)cetonas, poliarilsulfonas, polifenilensulfuros, polibencimidazoles, polihidantoinas,
 - f) poliésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos o dioles o de ácidos hidroxí-carboxílicos como por ejemplo polietilentereftalato (PET), polibutilentereftalato (PBT), polipropilentereftalato (PPT), polietilennafilato, poli-1,4-dimetilolciclohexanotereftalato, polihidroxibenzoato, polihidroxinafilato, ácido poliláctico (PLA), polihidroxibutirato (PHB), poli-hidroxivalerato (PHV),
 - g) así como mezclas, combinaciones o mezclas de dos o más de los polímeros mencionados anteriormente o también de combinaciones o mezclas de polímeros (parcialmente) cristalinos con polímeros amorfos por ejemplo a base de poliestirenos, polímeros que tienen halógenos como PVC, poliuretanos o policarbonatos.
- En tanto los polímeros mencionados anteriormente sean copolímeros, éstos pueden estar presentes en forma de estructuras aleatorias ("aleatorias"), de bloque o "cónicas".
- En tanto sean polímeros estereoregulares, éstos pueden estar presentes en forma isotáctica, estereotáctica, pero también atáctica o como copolímeros de estereobloque.
- Dado el caso, los polímeros (parcialmente) cristalinos mencionados bajo a) a g) pueden estar presentes también de modo entrecruzado. Al respecto, un entrecruzamiento puede ocurrir por ejemplo por adición de formadores de radicales o mediante irradiación como rayos de electrones, rayos beta o gamma, durante el procesamiento o en una etapa posterior.
- Al respecto, los polímeros a) a f) pueden estar presentes no sólo como producto nuevo sino también en forma de reciclados, por ejemplo como residuos de producción o de colección de reciclables (reciclados "posconsumo").
- De acuerdo con una forma particularmente preferida de realización, la matriz de polímero consiste en un polímero, elegido de entre el grupo consistente en poliamidas y poliésteres, en particular Polyamid 6, Polyamid 66, polietilentereftalato, polibutilentereftalato y ácido poliláctico. Entre ellos se prefieren en particular poliamidas, de modo muy particular preferiblemente Polyamid 6 o Polyamid 66, así como mezclas de Polyamid-6 y Polyamid-6.6.
- Además, se prefiere que la composición de polímero contenga o consista en
- a) 99,98 a 80,00 partes en peso, preferiblemente 99,96 a 94 partes en peso de una matriz de por lo menos un polímero termoplástico con capacidad de cristalización,
 - b) 0,01 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,02 a 3 partes en peso de por lo menos un colorante de azina, así como
 - c) 0,01 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,02 a 3 partes en peso de por lo menos una sal metálica mono, di, tri y/o tetravalente,

en la que las partes en peso de los componentes a) a c) totalizan 100 partes en peso.

En particular, la composición de polímero contiene o consiste en

a) 99,98 a 80,00 partes en peso, preferiblemente 99,96 a 94 partes en peso de una matriz de por lo menos una poliamida o un poliéster,

5 b) 0,01 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,02 a 3 partes en peso de por lo menos una nigrosina, así como

c) 0,01 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,02 a 3 partes en peso de por lo menos un halogenuro o pseudohalogenuro alcalino o alcalinotérreo, en los que las partes en peso de los componentes a) a c) totalizan 100 partes en peso.

10 Adicionalmente la composición puede contener otros aditivos, elegidos en particular de entre el grupo que consiste en sustancias que absorben UV, estabilizantes frente a la luz, estabilizantes, hidroxilaminas, benzofuranonas, desactivadores de metales, desactivadores de relleno, agentes ignífugos, formadores de núcleo, mejoradores de resistencia al impacto, plastificantes, lubricantes, modificadores de reología, agentes de alargamiento de cadena, agentes auxiliares de procesamiento, pigmentos, colorantes, materiales de relleno, sustancias de refuerzo, aclaradores ópticos, principios activos antimicrobianos, antiestáticos, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, agentes de acoplamiento, agentes de dispersión, agentes de compatibilidad, captadores de oxígeno, captadores de ácido, agentes de marcación, agentes antiniebla así como mezclas y combinaciones de por lo menos dos de los aditivos mencionados anteriormente.

20 Para el caso en que los aditivos mencionados anteriormente estén contenidos en la composición de polímeros, se reduce el contenido de la matriz de polímero en la cantidad, que representa el por lo menos un aditivo en ese caso en la composición. Al respecto, para cada aditivo puede ajustarse un contenido definido propio. Por ejemplo frecuentemente se usa el captor de ácido en una concentración de 0,05-0,5 %, oxidantes fenólicos en 0,02-0,5 %, fosfitos en 0,02-0,3 %, estabilizantes frente a la luz en 0,05-1 %, agentes dispersantes en 0,1-1 % y agentes de alargamiento de cadena en 0,05-0,5 %. Preferiblemente, en particular en poliamidas como polímeros de matriz, se usa yoduro de cobre (I) como estabilizante, dado el caso también en combinación con yoduro de potasio. Al respecto, por ejemplo los estabilizantes pueden estar presentes en una cantidad de hasta 50 ppm en la composición.

30 En una forma más preferida de realización, las composiciones contienen en particular captadores de ácido, por ejemplo a base de sales de ácidos de cadena larga como por ejemplo estearato de calcio, estearato de magnesio, estearato de zinc, lactato de calcio o de hidrotalcitas y/o estabilizantes del grupo de los antioxidantes fenólicos y de los fosfitos y/o estabilizantes frente a la luz del grupo de las aminas impedidas (HALS) y/o agentes de dispersión y/o agentes ignífugos y/o materiales de relleno/agentes de refuerzo y/o agentes de alargamiento de cadena.

Los estabilizantes frente a la luz adecuados son por ejemplo compuestos a base de 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, 2-hidroxibenzofenonas, ésteres de ácidos benzoicos, acrilatos, oxamidas y 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas.

35 Los antioxidantes fenólicos adecuados son por ejemplo: octadecil-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato, pentaeritritol-tetrakis[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato, tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) isocianurato, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)isocianurato, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)benzeno, trietilenglicol-bis[3-(3-tert-butil-4-hidroxil-5-metilfenil)propionato, N,N'-hexan-1,6-diil-bis[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionamida.

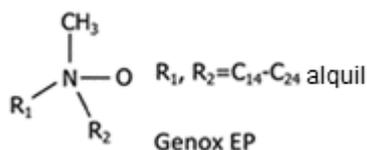
40 Son fosfitos/fosfonitos adecuados por ejemplo:

Trifenilfosfito, difenilalquilfosfitos, fenildialquilfosfitos, tri(nonilfenil)fosfito, trilautilfosfito, trioctadecilfosfito, distearilpentaeritritoldifosfito, tris-(2,4-di-tert-butilfenil)fosfito, diisodocilpentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-tert-butilfenil)penta-eritritoldifosfito, bis(2,4-di-cumilfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,6-di-tert-butil-4-metilfenil)pentaeritritoldifosfito, diisodociloxipentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)pentaeritritoldifosfito, bis(2,4,6-tris(tert-butilfenil)pentaeritritoldifosfito, tristearilsorbitoltrifosfito, tetrakis(2,4-di-tert-butilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-tert-butil-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocin, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)-metilfosfito, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)etilfosfito, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 2,2'2"-nitrido[trietiltris(3,3'',5,5'-tetra-tert-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito], 2-etilhexil(3,3',5,5'-tetra-tert-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito, 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-tert-butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosfiro.

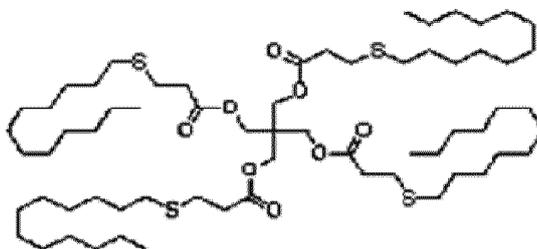
Otros estabilizantes adecuados son antioxidantes de amina, como por ejemplo N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-

fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-d ciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluolsulfamoil)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-tert-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilaminas octiladas, por ejemplo p,p'-di-tert-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilamino-fenol, bis(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-tert-butil-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetra-metil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metil-fenil)amino]etano, 1,2-bis(fenilamino)-propano, (o-toluil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina tertocilada, una mezcla de tert-butil/tert-octildifenilaminas con uno y dos grupos alquilo, una mezcla de nonildifenilaminas con uno y dos grupos alquilo, una mezcla de dodecildifenilaminas con uno y dos grupos alquilo, una mezcla de isopropil/isoheptil-difenilaminas con uno y dos grupos alquilo, una mezcla de tert-butildifenilaminas con uno y dos grupos alquilo, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de tert-butil/tert-octilfenotiazinas con uno y dos grupos alquilo, una mezcla de tert-octilfenotiazinas con uno y dos grupos alquilo, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno así como mezclas o combinaciones de ellos.

Otros antioxidantes adecuados de amina son hidroxilaminas o N-óxidos (nitronas), como por ejemplo N,N-dialquilhidroxilaminas, N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dilaurilhidroxilamina, N,N-diestearilhidroxilamina, N-bencil- α -fenilnitrona, N-octadecil- α -hexadecilnitrona, así como Genox EP (aditivo) de acuerdo con la fórmula:



Otros estabilizantes adecuados son los tiosinergistas. Son tiosinergistas adecuados por ejemplo diesteariltiodipropionato, dilauriltiodipropionato o el compuesto de acuerdo con la siguiente fórmula:



Otros estabilizantes adecuados, en particular para poliamidas son sales de cobre como por ejemplo yoduro de cobre (I), bromuro de cobre (I) o complejos de cobre como por ejemplo complejos de trifenilfosfina de cobre (I).

Son aminas impedidas adecuadas por ejemplo 1,1-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)succinato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-butil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-bencilmalonato, el producto de condensación de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, productos de condensación cíclicos o lineales de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-tert-octilamino-2,6-di-chloro-1,3,5-triazina, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)nitrotriacetato, tetrakis(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)-1,2,3,4-butantetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etanodil)-bis(3,3,5,5-tetrametil-piperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, productos de condensación cíclicos o lineales de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina el producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4,5]decano y epiclorhidrina.

Son agentes dispersantes adecuados por ejemplo:

Poliacrilatos, por ejemplo copolímeros con grupos laterales de cadena larga, copolímeros de bloque de poliácido, alquilamidas: por ejemplo N,N'-1,2-etanodilbisoctadecanamida ésteres de sorbitano, por ejemplo monoestearilsorbitanéster, titanatos y zirconato, copolímeros reactivos con grupos funcionales por ejemplo polipropileno-co-ácido acrílico, polipropileno-co-anhídrido maleico, polietileno-co-glicidilmetacrilato, poliestireno-alt-anhídrido maleico-polisiloxano: por ejemplo copolímeros de dimetilsilandiolo-óxido de etileno, copolímeros de polifenilsiloxano, copolímeros anfifílicos: por ejemplo bloque de polietileno-óxido de polietileno, dendrímeros, por ejemplo dendrímeros que tienen grupos hidroxilo.

Son agentes ignífugos adecuados por ejemplo:

- 5 a) agentes ignífugos inorgánicos como por ejemplo $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{AlO}(\text{OH})$, MgCO_3 , silicatos en placas como por ejemplo montmorillonita, modificados orgánicamente o no, sales dobles, como por ejemplo silicatos de Mg-Al, compuestos POSS-(silsesquioxanos oligoméricos polihédricos), huntita, hidromagnesita o haloisita así como Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , MoO_3 , estannato de zinc, hidroxiestannato de zinc,
- 10 b) agentes ignífugos que contienen nitrógeno como por ejemplo melamina, melem, melam, melon, derivados de melamina, productos de condensación de melamina o sales de la melamina, benzoguanamina, poliisocianuratos, alantoina, fosfaceno, en particular melaminacianurato, melaminafosfato, dimelaminafosfato, melaminapirofosfato, melaminapolifosfato, melamina-metal-fosfatos como por ejemplo melamina aluminio fosfato, melanina zinc fosfato, melanina magnesio fosfato, así como los correspondientes pirofosfatos y polifosfatos, poli-[2,4-(piperazin - 1,4-il)-6-(morfolin-4-il)-1,3,5-triazina], polifosfatos de amonio, melaminaborato, melamina bromhidrato,
- 15 c) formadores de radicales, como por ejemplo alcoxiaminas, hidroxilaminaésteres, compuestos azo, dicumeno o policumeno, hidroxiiimidas y sus derivados como por ejemplo hidroxiiimidaéster o hidroxiiimidaéter
- 15 d) agentes ignífugos que tienen fósforo como por ejemplo fósforo rojo, fosfatos como por ejemplo difosfato de resorcinol, bisfenol- A-difosfato y sus oligómeros, trifenilfosfato, etilendiaminadifosfato, fosfinatos como por ejemplo sales del ácido hipofosforoso y los derivados como sales de alquifosfinato por ejemplo dietilfosfinato de aluminio o dietilfosfinato de zinc o fosfinato de aluminio, fosfito de aluminio, fosfonato de aluminio, fosfonatoésteres, derivados oligoméricos y poliméricos de ácido metanofosfónico, 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno (DOPO) y sus compuestos sustituidos,
- 20 e) agentes ignífugos que tienen halógenos, a base de cloro y bromo como por ejemplo óxidos de difenilo polibromados, como por ejemplo óxido de decabromodi-fenilo, tris(3-bromo-2,2-bis(bromometil)propil-fosfato, tris(tribromoneopentil)fosfato, ácido tetrabromoftálico, 1,2-bis-(tribromofenoxi)etano, hexabromociclododecano, difeniletano bromado, tris-(2,3-dibromopropil)isocianurato, etilen-bis-(tetrabromoftalimida), tetrabromo-bisfenol A, poliestireno bromado, copolímero de polibutadieno bromado o poliestireno- polibutadieno bromado, resina bromada de epóxido, polipentabromobencilacrilato, dado el caso en combinación con Sb_2O_3 y/o Sb_2O_5 ,
- 25 f) boratos como por ejemplo borato de zinc o borato de calcio,
- g) compuestos que contienen azufre como por ejemplo azufre elemental, disulfuros y polisulfuros, sulfuro de tiuram, ditiocarbamato, mercaptobenzotiazol y sulfenamidas,
- h) agentes antigoteo como por ejemplo politetrafluoretileno,
- 30 i) compuestos que tienen silicio como por ejemplo polifenilsiloxanos.

así como combinaciones o mezclas de ellos.

35 Son materiales de relleno y sustancias de refuerzo adecuados por ejemplo materiales sintéticos o naturales como por ejemplo carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, esferas de vidrio (masivas o huecas), talco, mica, caolín, sulfato de bario, óxidos metálicos e hidróxidos metálicos, hollín, grafito, nanotúbulos de carbono, grafeno, harina de madera o fibras de productos naturales como por ejemplo celulosa o fibras sintéticas. otros materiales de relleno adecuados son hidrotalcita o zeolita o silicatos en placas como por ejemplo montmorillonita, bentonita, beidelita, mica, hectorita, saponita, vermiculita, lediquita, magadita, iliita, caolinita, wolastonita, atapulgita, sepiolita.

40 Son agentes de alargamiento de cadena adecuados para la construcción lineal de peso molecular de polímeros de policondensación como poliésteres o poliamidas por ejemplo diepóxidos, bis-oxazolona, bis-oxazinas, diisocianato, dianhídridos, bis-acilactamas, bis-maleimidias, dicianato, (poli)carbodiimidias. Otros agentes adecuados de alargamiento de cadena son compuestos poliméricos como por ejemplo copolímeros de poliestireno-poliacrilato-poliglicidil(met)acrilato, copolímeros de poliestireno-anhídrido maleico y copolímeros de polietileno-anhídrido maleico.

45 Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención son adecuadas en particular para el procesamiento adicional hasta dar partes moldeadas especiales, como por ejemplo partes moldeadas por inyección, láminas o películas, espumas, fibras, cables y tubos, perfiles, cuerpos huecos, cintas pequeñas, membranas como por ejemplo geomembranas, que son fabricadas mediante extrusión, moldeo por inyección, formación de burbujas, calandrado, procedimientos de impresión, procesos de giro, moldeo rotacional o procesos de esparcimiento y recubrimiento, por ejemplo para la industria eléctrica y electrónica, industria de la construcción, industria del transporte (autos, aviones, barcos, vías), para aplicaciones medicinales, para aparatos domésticos y electrónicos, partes de móviles, artículos para consumo, empaques, muebles, textiles. Estas partes moldeadas cuentan así mismo para la presente invención.

50

Otra aplicación preferida para las composiciones de acuerdo con la invención son los materiales poliméricos, que son usados para la manufactura aditiva ("*Additives Manufacturing*", "*Rapid Prototyping*", "*Rapid Manufacturing*"). Para ello, por ejemplo en un procedimiento de construcción de capa o en un procedimiento de impresión, se aplica un polvo de polímero por medio de procesos térmicos o (foto)químicos en una forma tripartita. Son ejemplos de procedimientos de manufactura aditiva el sinterizado selectivo con láser (SLS), fundido selectivo por láser (SLM), modelación por deposición en fundido (FDM) o impresión en 3D. Las composiciones de acuerdo con la invención son particularmente adecuadas para procedimientos térmicos de construcción de capa como el sinterizado selectivo por láser.

Otra aplicación preferida de las composiciones de acuerdo con la invención son materiales de polímeros, que son adecuados para la soldadura de plásticos.

La presente invención se refiere además a una composición de aditivos para el retardo de la cristalización y/o reducción de la velocidad de cristalización y/o disminución del punto de cristalización de polímeros o composiciones de polímeros termoplásticos con capacidad para cristalizar, que consisten en o contienen

a) por lo menos el colorante de azina, así como

b) por lo menos una sal metálica mono, di, tri- y/o tetravalente, elegida de entre el grupo que consiste en cloruros de metal, bromuros de metal, y pseudohalogenuros de metal así como mezclas o combinaciones de ellos.

De modo sorprendente pudo establecerse que esta composición de aditivos está en capacidad de influir en el comportamiento de cristalización de polímeros o composiciones de polímeros termoplásticos con capacidad de cristalización, para el efecto de que la adición de una composición de adhesivo de acuerdo con la invención conduzca al retardo de la cristalización y/o la disminución del punto de cristalización de los polímeros termoplásticos. Además, mediante esta adición o el comportamiento de cristalización desencadenado por ella, pueden influirse otras propiedades del plástico, como por ejemplo la naturaleza de la superficie, bondad de la superficie, brillo, propiedades mecánicas, propiedades eléctricas, propiedades reológicas, envejecimiento, estabilidad térmica.

Preferiblemente el por lo menos un colorante de azina es elegido de entre el grupo consistente en colorantes de fenazina, colorantes de oxazina, colorantes de tiazina y/o colorantes de bisazina, en particular elegido de entre el grupo consistente en nigrosinas y/o indulinas.

Preferiblemente, la por lo menos una sal metálica mono, di, tri y/o tetravalente es elegida preferiblemente de entre el grupo consistente en cloruros, bromuros y/o pseudohalogenuros, de metales alcalinos, metales alcalinotérreos así como metales de transición, preferiblemente cloruros, bromuros y/o pseudohalogenuros de metales alcalinos, cloruros, bromuros y/o pseudohalogenuros de metales alcalinotérreos así como cloruros, bromuros y/o pseudohalogenuros de metales de transición, y de modo muy particular cloruro de litio, bromuro de litio, benzoato de litio, cloruro de magnesio y/o cloruro de calcio y/o cloruro de zinc.

La relación en peso del por lo menos un colorante de azina al por lo menos una sal metálica mono, di, tri y/o tetravalente es de 1:99 a 99:1, preferiblemente de 10:90 a 90:10, más preferiblemente de 80:20 a 20:80.

La presente invención se refiere así mismo a procedimiento para retardar la cristalización, para reducir la velocidad de cristalización, para disminuir el punto de cristalización de un polímero termoplástico con capacidad de cristalización, en el cual se añade una composición de aditivo descrita anteriormente de acuerdo con la invención, a una matriz de polímero que contiene o consiste en por lo menos un polímero termoplástico con capacidad de cristalización, se transfiere la matriz de polímero al producto fundido y a continuación se enfría. De modo alternativo a ello, también es posible incorporar la composición de aditivo mencionada anteriormente en una matriz de polímero que se encuentra en estado fundido líquido, que contiene o consiste en por lo menos un polímero termoplástico con capacidad de cristalización, y a continuación enfriarla.

Con ello, la invención se refiere así mismo al uso de la composición de aditivo de acuerdo con la invención, para los propósitos mencionados.

Para el caso en que a la composición de polímero se añadan otros componentes, éstos pueden ser añadidos a los polímeros por separado, en forma de líquidos, polvos, granulados o productos compactados o junto con la composición de aditivos de acuerdo con la invención, como se describió anteriormente.

La incorporación de la composición de aditivo descrita anteriormente y dado el caso los aditivos adicionales, en el plástico ocurre mediante procedimientos de procesamiento corrientes, en los que se mezcla el polímero fundido y con la composición de aditivos de acuerdo con la invención y las dado el caso otras adiciones, preferiblemente mediante mezclador, amasador y extrusor. Como máquinas de procesamiento se prefieren extrusores como por

ejemplo extrusor de un tornillo, extrusor de dos tornillos, extrusor de rodillos planetarios, extrusor de anillo, coamasadores, que preferiblemente están dotados con una eliminación de gas al vacío. Al respecto, el procesamiento puede ocurrir bajo aire o dado el caso bajo condiciones de gas inerte.

5 Además, las composiciones de aditivos de acuerdo con la invención pueden ser fabricadas e incorporadas en forma de preparaciones concentradas o concentrados de color, que contienen en un polímero por ejemplo 10-90 % de las composiciones de acuerdo con la invención.

Además, la presente invención se refiere al uso de una composición de aditivos de acuerdo con la invención, para el retardo de la cristalización y/o para la reducción de la velocidad de cristalización y/o para la disminución del punto de cristalización de polímeros termoplásticos con capacidad de cristalización.

10 Mediante las siguientes formas de realización, se describe en más detalle la presente invención, sin embargo sin limitar la invención a los parámetros preferidos presentados.

Ejemplos 1-11:

15 Se mezcló en el fundido una Polyamid 6 (Alphalon 27, Grupa Azoty ATT Polymers GmbH) con diferentes nigrosinas y/o sales metálicas. En la tabla 1 se describen las composiciones. El procesamiento en el producto fundido fue ejecutado con un extrusor sincronizado de doble tornillo (Thermo Scientific Process 11). El número de revoluciones del tornillo fue 450 1/min, para una eficiencia de 800 g/h y una temperatura de fusión de 260 °C. El producto fundido caliente fue entonces enfriado en un baño de agua y a continuación granulado en cuerdas.

20 El análisis térmico de los compuestos fue ejecutado por medio de calorimetría dinámica diferencial (DSC). Para la investigación del comportamiento en fundido y la cristalización se usó un DSC 822e (Mettler-Toledo AG) con un flujo constante de nitrógeno de 20 ml 1/min y un enfriamiento con nitrógeno. La calibración de la temperatura y la corriente de calor fue realizada con indio y zinc. La cantidad de muestra fue siempre 5 mg con una desviación de +/-0,1 mg. Se usó un crisol de aluminio. Se calentaron las muestras con 10 °C min⁻¹ de 0 °C a 270 °C y se mantuvieron allí por 3 min. Después de eso se enfriaron las muestras con 10 °C min⁻¹ nuevamente hasta 0 °C. Este ciclo fue repetido dos veces. Mediante el segundo ciclo de calentamiento y enfriamiento se realizó el análisis de los valores característicos para temperatura de fusión Ts, pico de temperatura de cristalización TPC y entalpía de cristalización ΔHc (J/g). El valor característico TPC relevante para la invención está representado en la tabla 1 para todos los ejemplos.

Tabla 1: composiciones y temperaturas de cristalización de las composiciones de acuerdo con la invención y los ejemplos de comparación

Ejemplo	Aditivo	W [%]	T _{Pc} [°C]
Ejemplo 1 de comparación	-	0	186,9
Ejemplo 2 de comparación	Nigrosina A	0,5	181,2
Ejemplo 3 de comparación	Nigrosina A	1,5	178,3
Ejemplo 4 de comparación	Nigrosina A	3,0	180,4
Ejemplo 5 de comparación	Nigrosina B	0,5	176,9
Ejemplo 6 de comparación	Nigrosina B	3,0	176,3
Ejemplo 7 de comparación	Cloruro de litio	0,5	180,7
Ejemplo 8 de comparación	Cloruro de litio	1,5	168,8
Ejemplo 9 de comparación	Cloruro de litio	3,0	152,5
Ejemplo 10 de comparación	Cloruro de litio	0,5	184,9
Ejemplo 11 de comparación	Benzoato de litio	3,0	178,6
Ejemplo 1 de acuerdo con la invención	Nigrosina A/ Cloruro de litio 1:2	0,5	175,6
Ejemplo 2 de acuerdo con la invención	Nigrosina A/ Cloruro de litio 1:2	3,0	143,0
Ejemplo 3 de acuerdo con la invención	Nigrosina A/ Cloruro de litio 1:1	0,5	172,6

Ejemplo 4 de acuerdo con la invención	Nigrosina A/ Cloruro de litio 1:1	1,5	163,4
Ejemplo 5 de acuerdo con la invención	Nigrosina A/ Cloruro de litio 1:1	3,0	145,3
Ejemplo 6 de acuerdo con la invención	Nigrosina A/ Cloruro de litio 2:1	0,5	179,0
Ejemplo 7 de acuerdo con la invención	Nigrosina A/ Cloruro de litio 2:1	3,0	151,0
Ejemplo 8 de acuerdo con la invención	Nigrosina B/ Cloruro de litio 1:1	0,5	157,2
Ejemplo 9 de acuerdo con la invención	Nigrosina B/ Cloruro de litio 1:1	3,0	149,8
Ejemplo 10 de acuerdo con la invención	Nigrosina A/ Benzoato de litio 1:1	0,5	174,8
Ejemplo 11 de acuerdo con la invención	Nigrosina A/ Benzoato de litio 1:1	3,0	169,7
<p>T_{PC}: temperatura de cristalización; w: cantidad de masa del(los) aditivo(s)</p> <p>Nigrosina A: NIGROSINBASE BA01 (LANXESS Deutschland GmbH)</p> <p>Nigrosina B: NUBIAN® BLACK TN-870 (ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.)</p> <p>Cloruro de litio: Cloruro de litio AnalaR NORMAPUR® ACS (VWR International GmbH)</p> <p>Cloruro de magnesio: cloruro de magnesio anhidro para síntesis (Merck KGaA)</p> <p>Benzoato de litio: Benzoato de litio 99 % (SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH)</p>			

Los ejemplos de acuerdo con la invención muestran de manera sorprendente, para concentraciones iguales, una clara disminución en la temperatura de cristalización, respecto a los Ejemplos de comparación, los cuales contienen sólo uno de los dos componentes de los Ejemplos de acuerdo con la invención.

5 Ejemplos 12-15:

Se mezcló en el producto fundido una Polyamid 6 (Alphalon 27, Grupa Azoty ATT Polymers GmbH) con nigrosina y/o sal metálica, con diferentes parámetros de procedimiento. El procesamiento en el producto fundido fue ejecutado con un extrusor sincronizado de tornillo doble (Thermo Scientific Process 11). En la tabla 2 se documentan los parámetros de procedimiento. Se enfrió entonces en un baño de agua el producto fundido caliente y a continuación se granuló hasta dar cuerdas. En la tabla 3 se describen las composiciones. Para los ensayos se eligió una fracción en peso de 0,5 % en peso del agente anti formación de núcleo.

Tabla 2: parámetros de procedimiento

Ajuste del ensayo	Temperatura de fusión [°C]	Número de revoluciones [U_{min}^{-1}]	Desempeño [gh^{-1}]
1	240	450	1.000
2	260	150	1.000
3	260	450	1.000
4	260	750	1.000

El análisis térmico de los compuestos fue ejecutado de manera correspondiente con la descripción de los Ejemplos 1-11. En la tabla 3 se representan los valores característicos T_{PC} relevantes para la invención, para todos los ejemplos.

Tabla 3: composiciones y temperaturas de cristalización de composiciones de acuerdo con la invención y Ejemplos de comparación

Ejemplo	Aditivo	Ajuste del ensayo	T _{PC} [°C]
Ejemplo 12 de comparación	-	1	187,1
Ejemplo 13 de comparación	-	2	186,7
Ejemplo 1 de comparación	-	3	186,9
Ejemplo 14 de comparación	-	4	186,7
Ejemplo 15 de comparación	Nigrosina A	1	182,2
Ejemplo 16 de comparación	Nigrosina A	2	179,8
Ejemplo 2 de comparación	Nigrosina A	3	181,2
Ejemplo 17 de comparación	Nigrosina A	4	181,2
Ejemplo 18 de comparación	Cloruro de litio	1	182,0
Ejemplo 19 de comparación	Cloruro de litio	2	182,3
Ejemplo 7 de comparación	Cloruro de litio	3	180,7
Ejemplo 20 de comparación	Cloruro de litio	4	180,2
Ejemplo 12 de acuerdo con la invención	Nigrosina A/ Cloruro de litio 1:1	1	177,8
Ejemplo 13 de acuerdo con la invención	Nigrosina A/ Lithiumchlorid 1:1	2	177,4
Ejemplo 14 de acuerdo con la invención	Nigrosina A/ Cloruro de litio 1:1	3	175,1
Ejemplo 15 de acuerdo con la invención	Nigrosina A/ Cloruro de litio 1:1	4	179,3
T _{PC} : temperatura de cristalización			
Nigrosina A: NIGROSINBASE BA01 (LANXESS Deutschland GmbH)			
Cloruro de litio: Cloruro de litio AnalaR NORMAPUR® ACS (VWR International GmbH)			

5 Los ejemplos de acuerdo con la invención muestran de manera sorprendente incluso para diferentes condiciones de proceso, una clara disminución en la temperatura de cristalización, respecto a los Ejemplos de comparación, los cuales contienen sólo uno de los dos componentes de los Ejemplos de acuerdo con la invención.

Ejemplos 16-17:

10 Se mezcló en el producto fundido una Polyamid 6 (Alphalon 27, Grupa Azoty ATT Polymers GmbH) con nigrosina y/o sal metálica. La nigrosina fue usada como materia prima y en forma de un concentrado de color de Polyamid 6, con 20 % en peso de nigrosina. En la tabla 4 se describen las composiciones.

La fabricación del compuesto así como la del concentrado de color ocurrió de manera correspondiente a la descripción para los Ejemplos 1-11.

El análisis térmico de los compuestos fue ejecutado de manera correspondiente a la descripción para los ejemplos

1-11. En la tabla 4 se representan los valores característicos T_{PC} relevantes para la invención, para todos los ejemplos.

Tabla 4: Composiciones y temperaturas de cristalización de composiciones de acuerdo con la invención y Ejemplos de comparación

5

Ejemplo	Aditivo	W [%]	T_{PC} [°C]
Ejemplo 1 de comparación	-	0	186,9
Ejemplo 2 de comparación	Nigrosina A	0,5	181,2
Ejemplo 4 de comparación	Nigrosina A	3,0	180,4
Ejemplo 7 de comparación	Cloruro de litio	0,5	180,7
Ejemplo 9 de comparación	Cloruro de litio	3,0	152,5
Ejemplo 21 de comparación	Nigrosina A-MB20	0,5	178,6
Ejemplo 22 de comparación	Nigrosina A-MB20	3,0	176,8
Ejemplo 3 de acuerdo con la invención	Nigrosina A/ Cloruro de litio 1:1	0,5	172,6
Ejemplo 5 de acuerdo con la invención	Nigrosina A/ Cloruro de litio 1:1	3,0	145,3
Ejemplo 16 de acuerdo con la invención	Nigrosina A-MB20/ Cloruro de litio 1:1	0,5	174,0
Ejemplo 17 de acuerdo con la invención	Nigrosina A-MB20/ Cloruro de litio 1: 1	3,0	144,2

T_{PC} : temperatura de cristalización; w: fracción de masa del(los) aditivo(s)

Nigrosina A: NIGROSINBASE BA01 (LANXESS Deutschland GmbH)

Cloruro de litio: Cloruro de litio AnalaR NORMAPUR® ACS (VWR International GmbH)

Los ejemplos de acuerdo con la invención muestran de manera sorprendente, para concentraciones iguales, también por incorporación de un componente en forma de un concentrado de color, una clara disminución de la temperatura de cristalización respecto a la de los Ejemplos de comparación, que contienen sólo uno de los dos componentes de los ejemplos de acuerdo con la invención.

10

Ejemplos 18-19:

Se mezcló en el fundido una Polyamid 6 (Alphalon 27, Grupa Azoty ATT Polymers GmbH) con nigrosina y/o sal metálica. En la tabla 5 se describen las composiciones. Todos los compuestos fueron estabilizados con 0,15 % en peso de Irgafos 168 (BASF SE), 0,15 % en peso de Irganox 1098 (BASF SE) y 0,2 % en peso de Ceasit AV/PA (Baerlocher GmbH).

15

El procesamiento en el producto fundido fue ejecutado con un extrusor de tornillo doble sincronizado (Leistritz MIC 27 GL/44D). El número de revoluciones de los tornillos fue 300 1/min, para una eficiencia de 5 kg/h y una temperatura de fusión de 260 °C. El producto fundido caliente fue entonces enfriado en un baño de agua y a continuación granulado hasta cuerdas.

20

El análisis térmico de los compuestos fue ejecutado de manera correspondiente a la descripción de los ejemplos 1-11. En la tabla 5 se presentan los valores característicos T_{PC} relevantes para la invención, para todos los ejemplos.

Tabla 5: composiciones y temperaturas de cristalización de composiciones de acuerdo con la invención y Ejemplos de comparación

Ejemplo	Aditivo	W [%]	T _{PC} [°C]
Ejemplo 23 de comparación	-	0	188,5
Ejemplo 24 de comparación	Nigrosina B	0,5	180,4
Ejemplo 25 de comparación	Nigrosina B	1,5	173,9
Ejemplo 26 de comparación	Cloruro de litio	0,5	184,4
Ejemplo 27 de comparación	Cloruro de litio	1,5	178,2
Ejemplo 18 de acuerdo con la invención	Nigrosina B/ Cloruro de litio 1:1	0,5	173,5
Ejemplo 19 de acuerdo con la invención	Nigrosina B/ Cloruro de litio 1:1	1,5	172,9

T_{PC}: temperatura de cristalización; w: fracción de masa del(los) aditivo(s)

Nigrosina B: NUBIAN® BLACK TN-870 (ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.)

Cloruro de litio: Cloruro de litio AnalaR NORMAPUR® ACS (VWR International GmbH)

Los ejemplos de acuerdo con la invención muestran sorprendentemente también en la escala ampliada de procesamiento y en presencia de sistemas estabilizantes, a iguales concentraciones, una clara disminución en la temperatura de cristalización, respecto a los Ejemplos de comparación, que contienen sólo uno de los dos componentes de los ejemplos de acuerdo con la invención.

Ejemplos 20-21:

Se mezcló en el fundido una Polyamid 6 (Alphalon 27, Grupa Azoty ATT Polymers GmbH) con nigrosina y/o sal metálica. En la tabla 6 se describen las composiciones. Todos los compuestos fueron estabilizados con 0,15 % en peso de Irgafos 168 (BASF SE), 0,15 % en peso de Irganox 1098 (BASF SE) y 0,2 % en peso de Ceasit AV/PA (Baerlocher GmbH).

La fabricación de los compuestos ocurrió de manera correspondiente a la descripción para los ejemplos 19-20.

Se fabricaron cuerpos de muestra del tipo 1A de acuerdo con DIN EN ISO 527-2, de todos los compuestos. La fabricación de los cuerpos de muestra ocurrió siguiendo al DIN EN ISO 294-1 con una máquina de moldeo por inyección Klöckner Ferromatik Desma del tipo FX 75-2F a 260 °C.

Los cuerpos de muestra fueron acondicionados de manera acelerada de acuerdo con DIN EN ISO 1110. Para ello se almacenaron los cuerpos de muestra por 10 días en una cámara climatizada, en un clima de (70 +/- 1) °C y (62 +/- 1) % de humedad relativa (diferencia de temperatura psicrométrica de (10 +/- 3) °C), hasta que los cuerpos de muestra alcanzaron una absorción de humedad de por lo menos 95 % de su nivel de equilibrio.

El análisis térmico de los compuestos fue ejecutado de manera correspondiente a la descripción para los ejemplos 1-11, sin embargo en una capa delgada (300 µm) de los cuerpos de muestra moldeados por inyección y acondicionados. En la tabla 6 se representan los valores característicos T_{PC} relevantes para la invención, para todos los ejemplos.

Tabla 6: composiciones y temperaturas de cristalización de composiciones de acuerdo con la invención de y Ejemplos de comparación

Ejemplo	Aditivo	W [%]	T _{PC} [°C]
Ejemplo 28 de comparación	-	0	189,1
Ejemplo 29 de comparación	Nigrosina B	0,5	179,7
Ejemplo 30 de comparación	Nigrosina B	1,5	174,0
Ejemplo 31 de comparación	Cloruro de litio	0,5	178,0

Ejemplo 32 de comparación	Cloruro de litio	1,5	173,2
Ejemplo 20 de acuerdo con la invención	Nigrosina B/ Cloruro de litio 1:1	0,5	175,9
Ejemplo 21 de acuerdo con la invención	Nigrosina B/ Cloruro de litio 1:1	1,5	166,9
<p>T_{PC}: temperatura de cristalización; w: fracción de masa del(los) aditivo(s)</p> <p>Nigrosina B: NUBIAN® BLACK TN-870 (ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.)</p> <p>Cloruro de litio: Cloruro de litio AnalaR NORMAPUR® ACS (VWR International GmbH)</p>			

Los ejemplos de acuerdo con la invención muestran de manera sorprendente, para iguales concentraciones, también después de procesamiento en el procedimiento de moldeo por inyección, una clara disminución en la temperatura de cristalización, respecto a la de los Ejemplos de comparación, que contienen sólo uno de los dos componentes de los ejemplos de acuerdo con la invención.

Ejemplo 22:

Se mezcló en el fundido una Polyamid 6 (Alphalon 27, Grupa Azoty ATT Polymers GmbH) con nigrosina y/o sal metálica. En la tabla 7 se describen las composiciones. Todos los compuestos fueron estabilizados con 0,15 % en peso de Irgafos 168 (BASF SE), 0,15 % en peso de Irganox 1098 (BASF SE) y 0,2 % en peso de Ceasit AV/PA (Baerlocher GmbH). Para los ensayos se eligió una fracción en peso de 1,5 % en peso del agente antifonnación de núcleo.

La fabricación del compuesto ocurrió de manera correspondiente a la descripción para los ejemplos 19-20.

El análisis térmico de los compuestos fue ejecutado por medio de calorimetría diferencial dinámica (DSC) siguiendo al documento DIN EN ISO 11357-7:2013-04. Para la investigación del comportamiento en fundido y la cristalización se usó un DSC 822e (Mettler-Toledo AG) con un flujo constante de nitrógeno de 20 ml 1/min y un enfriamiento con nitrógeno. La calibración de la temperatura y la corriente de calor fue realizada con indio y zinc. La cantidad de muestra fue siempre 5 mg con una desviación de +/-0,1 mg. Se usó un crisol de aluminio. Se calentaron las muestras con 10 °C min⁻¹ de 0 °C a 270 °C y se mantuvieron allí por 10 min, para fundir todas las cristalitas. Después de eso se enfriaron las muestras con 100 °C min⁻¹ hasta las temperaturas relevantes de cristalización isotérmica y se mantuvieron allí hasta la cristalización total de las muestras. Se pesaron temperaturas de cristalización isotérmicas entre 194 y 200 °C, con una amplitud de paso de 2 °C.

La relación entre la cristalinidad en el tiempo t y la cristalinidad al final de la cristalización es denominada cristalinidad α relativa. Para cada temperatura de cristalización isotérmica se registró el cambio de α en función del tiempo. El tiempo necesario para alcanzar la cristalinidad relativa de 0,5 ($t_{0,5}$) es una medida de la velocidad de cristalización isotérmica. En la tabla 7 se representan los valores característicos $t_{0,5}$ relevantes para la invención, en función de la temperatura de cristalización isotérmica, para todos los ejemplos.

Tabla 7: composiciones y $t_{0,5}$ de composiciones de acuerdo con la invención y Ejemplos de comparación

Ejemplo	Aditivo	T _i [°C]	T _{0,5} [min]
Ejemplo 33 de comparación	-	198	1,3
		200	1,8
		202	2,6
Ejemplo 34 de comparación	Nigrosina B	196	9,7
		198	11,1
		200	15,0
Ejemplo 35 de comparación	Cloruro de litio	196	6,9
		198	7,9
		200	8,08

(continuación)

Ejemplo	Aditivo	T _i [°C]	T _{0,5} [min]
Ejemplo 22 de acuerdo con la invención	Nigrosina B/ Cloruro de litio 1:1	194	11,0
		196	15,1
		198	23,9
<p>T_{PC}: temperatura de cristalización; T_i: temperatura de cristalización hizo térmica;</p> <p>t_{0,5}: tiempo necesario para alcanzar la cristalinidad relativa de 0,5</p> <p>Nigrosina B: NUBIAN® BLACK TN-870 (ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.)</p> <p>Cloruro de litio: Cloruro de litio AnalaR NORMAPUR® ACS (VWR International GmbH)</p>			

5 Los ejemplos de acuerdo con la invención muestran de manera sorprendente, para iguales concentraciones, también un tiempo claramente prolongado, para alcanzar la cristalinidad relativa de 0,5 respecto a los Ejemplos de comparación, que contienen sólo uno de los dos componentes de los ejemplos de acuerdo con la invención.

Ejemplo 23:

10 Se mezcló en el fundido una Polyamid 6.6 (Radipol A45, RADICI CHIMICA S.p.A.) con una nigrosina y/o una sal metálica. En la tabla 8 se describen las composiciones. El procesamiento en el fundido ocurrió de manera análoga a los ejemplos 1-11.

La temperatura de fusión fue 285 °C.

15 El análisis térmico de los compuestos fue ejecutado de manera análoga a los ejemplos 1-11. Se calentaron las muestras con 10 °C min⁻¹ de 0 °C a 300 °C y se mantuvieron allí por 3 min. Después de ello se enfriaron las muestras con 10 °C min⁻¹ nuevamente a 0 °C. Se repitió este ciclo dos veces. En la tabla 8 se representan los valores característicos T_{PC} relevantes para la invención, para todos los ejemplos.

Tabla 8: composiciones y temperaturas de cristalización de composiciones de acuerdo con la invención y Ejemplos de comparación

Ejemplo	Aditivo	W [%]	T _{PC} [°C]
Ejemplo 36 de comparación	-	0	229,4
Ejemplo 37 de comparación	Nigrosina A	3,0	218,0
Ejemplo 38 de comparación	Cloruro de litio	3,0	201,6
Ejemplo 23 de acuerdo con la invención	Nigrosina A/ Cloruro de litio 1:1	3,0	191,1
<p>T_{PC}: temperatura de cristalización; w: fracción de masa del(los) aditivo(s)</p> <p>Nigrosina A: NIGROSINBASE BA01 (LANXESS Deutschland GmbH)</p> <p>Cloruro de litio: Cloruro de litio AnalaR NORMAPUR® ACS (VWR International GmbH)</p>			

20 Los ejemplos de acuerdo con la invención muestran de manera sorprendente, para concentraciones iguales, una clara disminución de la temperatura de cristalización respecto a los Ejemplos de comparación, que contienen sólo uno de los dos componentes de los ejemplos de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1. Composición de polímero que contiene o consiste en
- a) una matriz de por lo menos un polímero termoplástico con capacidad de cristalización,
- b) por lo menos un colorante de azina, así como
- 5 c) por lo menos una sal metálica mono, di, tri y/o tetravalente, elegida de entre el grupo consistente en cloruros de metal, bromuros de metal y pseudohalogenuros de metal así como mezclas o combinaciones de ellos.
2. Composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el por lo menos un colorante de azina es elegido de entre el grupo consistente en colorantes de fenazina, colorantes de oxazina, colorantes de tiazina y/o colorantes de bisazina, en particular elegidos de entre el grupo consistente en nigrosinas y/o indulinas.
- 10 3. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la por lo menos una sal metálica mono, di, tri y/o tetravalente es elegida de entre el grupo consistente en sales de metales alcalinos así como sales de metales alcalinotérreos, preferiblemente halogenuros o pseudohalogenuros de metales alcalinos así como halogenuros o pseudohalogenuros de metales alcalinotérreos, en particular cloruro de litio, bromuro de litio, benzoato de litio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio y/o cloruro de zinc.
- 15 4. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la relación en peso del por lo menos un colorante de azina a la por lo menos una sal metálica mono, di, tri y/o tetravalente es de 1:99 a 99:1, preferiblemente de 10:90 a 90:10, más preferiblemente de 80:20 a 20:80.
5. Composición de polímero de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizada porque** el por lo menos un polímero termoplástico con capacidad de cristalización de la matriz de polímero es elegido de entre el grupo consistente en
- 20 a) polímeros de olefina o diolefinas como por ejemplo polietileno (LDPE, LLDPE, VLDPE, ULDPE, MDPE, HDPE, UHMWPE), metaloceno-PE (m-PE), polipropileno, copolímeros de poliolefina-cetona
- b) poliacetales, como por ejemplo polioximetileno (POM) o copolímeros con por ejemplo butanal,
- 25 c) óxidos de polifenileno y mezclas con poliestireno o poliamidas,
- d) poliamidas como por ejemplo Polyamid-6, 6.6, 6.10, 4.6, 4.10, 6.12, 12.12, Polyamid 11, Polyamid 12 así como poliamidas (parcialmente) aromáticas como por ejemplo poliftalamidas, preparadas por ejemplo a partir de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y diaminas alifáticas o de ácidos dicarboxílicos alifáticos como por ejemplo ácido adípico o ácido sebácico y diaminas aromáticas como por ejemplo 1,4- o 1,3-diaminobenceno,
- 30 e) poliimidas, poliamid-imidas, polieterimidas, poliesterimidas, poli(eter)cetonas, poliarilsulfonas, polifenilensulfuros, polibencimidazoles, polihidantoinas,
- f) poliésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos o dioles o de ácidos hidroxí-carboxílicos como por ejemplo polietilentereftalato (PET), polibutilentereftalato (PBT), polipropilentereftalato (PPT), polietilennaftilato, poli-1,4-dimetilolciclohexanotereftalato, polihidroxibenzoato, polihidroxinaftilato, ácido poliláctico (PLA), polihidroxibutirato (PHB), poli-hidroxivalerato (PHV),
- 35 g) así como mezclas, combinaciones o mezclas de dos o más de los polímeros mencionados anteriormente y/o mezclas, combinaciones o mezclas con polímeros amorfos.
6. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que contiene o consiste en
- 40 a) 99,98 a 80,00 partes en peso, preferiblemente 99,96 a 94 partes en peso de una matriz de por lo menos un polímero termoplástico con capacidad de cristalización, en particular por lo menos una poliamida o un poliéster,
- b) 0,01 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,02 a 3 partes en peso de por lo menos un colorante de azina, en particular por lo menos una nigrosina, así como
- c) 0,01 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,02 a 3 partes en peso de por lo menos una sal metálica mono, di, tri y/o tetravalente, en particular por lo menos un halogenuro o un pseudohalogenuro de metal alcalino o alcalinotérreo,
- 45

en los que las partes en peso de los componentes a) a c) totalizan 100 partes en peso.

5 7. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque, adicionalmente a los componentes a) a c), contiene o consiste en por lo menos un aditivo elegido de entre el grupo consistente en las sustancias que absorben UV, los estabilizantes frente a la luz, los estabilizantes, las hidroxilaminas, las benzofuranonas, los desactivadores de metales, los desactivadores de cargas, los formadores de núcleo, mejoradores de resistencia al impacto, agentes ignífugos, plastificantes, lubricantes, modificadores de reología, agentes de alargamiento de cadena, agentes auxiliares de procesamiento, pigmentos, colorantes, aclaradores ópticos, principios activos antimicrobianos, antiestáticos, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, agentes de acoplamiento, agentes de dispersión, agentes de compatibilidad, captadores de oxígeno, 10 captadores de ácido, agentes de marcación, agentes antiniebla, materiales de relleno/refuerzo así como mezclas y combinaciones de por lo menos dos de los aditivos mencionados anteriormente.

15 8. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el por lo menos un colorante de azina y/o la por lo menos una sal metálica mono, di, tri y/o tetravalente fueron incorporados por medio de un concentrado de color, en particular un concentrado de color idéntico, respecto a la composición de polímero, a la matriz hecha del por lo menos un material con capacidad de cristalización.

9. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** en comparación con una composición de polímero que no contiene colorante de azina y/o una sal metálica mono, di, tri y/o tetravalente, se reduce su punto de cristalización, su velocidad de cristalización es menor y/o se retarda su comportamiento de cristalización.

20 10. Composición de aditivos para el retardo de la cristalización de polímeros o composiciones de polímeros termoplásticos con capacidad de cristalización, que consisten en o contienen

a) por lo menos un colorante de azina eligiéndose el por lo menos un colorante de azina preferiblemente de entre el grupo que consiste en colorantes de fenazina, colorantes de oxazina, colorantes de tiazina y/o colorantes de bisazina, en particular elegidos de entre el grupo consistente en nigrosinas y/o indulinas, así como

25 b) por lo menos una sal metálica mono, di, tri y/o tetravalente, elegida de entre el grupo consistente en cloruros de metal, bromuros de metal y pseudohalogenuros de metal así como mezclas o combinaciones de ellos, en donde la composición de aditivos de acuerdo con una de las dos reivindicaciones anteriores **se caracteriza porque** la por lo menos una sal metálica mono, di, tri y/o tetravalente es elegida de entre el grupo consistente en sales de metales alcalinos así como sales de metales alcalinotérreos, preferiblemente halogenuros o pseudohalogenuros de metales alcalinos así como halogenuros o pseudohalogenuros de metales alcalinotérreos, en particular cloruro de litio, bromuro de litio, benzoato de litio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio y/o cloruro de zinc .

35 11. Composición de aditivos de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la relación en peso del por lo menos un colorante de azina a la por lo menos una sal metálica mono, di, tri y/o tetravalente es de 1:99 a 99:1, preferiblemente de 10:90 a 90:10, más preferiblemente de 80:20 a 20:80, estando la composición de aditivos libre de halogenuros de metales de transición, en general preferiblemente adicionalmente libre de yoduros de metal y/o sales de metales de transición.

40 12. Procedimiento para el retardo de la cristalización, para la reducción de la velocidad de cristalización y/o para la reducción de la temperatura de cristalización de un polímero termoplástico con capacidad de cristalización, en el cual se añade una composición de aditivos de acuerdo con una de las dos reivindicaciones anteriores, a una matriz de polímero que contiene o consiste en por lo menos un polímero termoplástico con capacidad de cristalización, se transfiere la matriz de polímero al fundido y a continuación se enfría, o se incorpora la composición de aditivos de acuerdo con una de las dos reivindicaciones anteriores a una matriz de polímero que se encuentra en estado líquido fundido, la cual contiene o consiste en por lo menos un polímero termoplástico con capacidad de cristalización, y a continuación se enfría.

45 13. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se incorporan la composición de aditivos o componentes individuales de la composición de aditivos en forma de un concentrado de color o preparación concentrada, en donde el concentrado de color comprende preferiblemente una matriz de por lo menos un polímero termoplástico con capacidad de cristalización, en el cual está presente la composición de aditivos, que es idéntica a la matriz de la composición de polímeros.

50 14. Uso de una composición de aditivos de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 11 para el retardo de la cristalización y/o para reducir el punto de cristalización de polímeros termoplásticos con capacidad de cristalización.

15. Pieza moldeada que puede ser fabricada a partir de una composición de polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en particular por medio de moldeo por inyección, extrusión, procedimientos de manufactura aditiva, procedimiento de impresión en 3D, procedimientos de embutición profunda y moldeo por soplado.