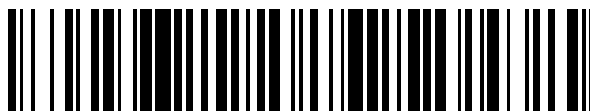


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 074**

51 Int. Cl.:

C08L 77/00 (2006.01)

C08K 5/19 (2006.01)

C08K 5/22 (2006.01)

C08K 5/3415 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2016 PCT/EP2016/063428**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016 WO16207003**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2016 E 16728939 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 3313938**

54 Título: **Composición de polímero con comportamiento de retardo en la cristalización, la composición de aditivo que influye en el comportamiento de cristalización, procedimiento para la disminución del punto de cristalización así como aplicación de una composición de aditivo**

30 Prioridad:

23.06.2015 DE 102015211632

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

02.04.2020

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 2 752 074 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 de retardo en la cristalización, la composición de aditivo que influye en el comportamiento de cristalización, procedimiento para la disminución del punto de cristalización así como aplicación de una composición de aditivo

5 La presente invención se refiere a una composición de polímero, que contiene una matriz de por lo menos un polímero termoplástico con capacidad de cristalización, así como incorporado allí por lo menos un colorante de azina y por lo menos un líquido iónico o consiste en ellos. Esta composición de polímero se distingue porque su punto de cristalización está sensiblemente disminuido frente a composiciones de polímero que no tienen aditivos. Adicionalmente, la presente invención se refiere a una correspondiente composición de aditivo para la cristalización
10 y/o para la disminución del punto de cristalización de polímeros o composiciones de polímero termoplásticos con capacidad de cristalización.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para influir en el comportamiento de cristalización de polímeros o composiciones de polímeros termoplásticos con capacidad de cristalización, en los cuales en una matriz de polímero o una composición de polímero termoplásticas con capacidad de cristalización está incorporado un
15 colorante de azina así como un líquido iónico. Además, se indican propósitos de aplicación de la composición de aditivo mencionada anteriormente, consistente en un colorante de azina así como un líquido iónico.

Los plásticos termoplásticos están presentes en forma 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 exhiben frecuentemente
20 una baja estabilidad química. En el procesamiento en el proceso en fundido, la capacidad de fluir es más bien comparativamente baja, aunque por ejemplo el encogimiento de una parte moldeada fabricada con estos plásticos amorfos es bajo, es decir ventajoso. En plásticos (parcialmente) cristalinos las cadenas de polímero están almacenadas una contra otra de manera ordenada en denominadas láminas. Los polímeros (parcialmente) cristalinos como polipropileno, poliéster o poliamida son usualmente opacos con un comportamiento mecánico
25 duro, tenaz y buena estabilidad química. La fluidez en el procesamiento en fundido es frecuentemente alta, pero el encogimiento en la parte moldeada es pronunciado. Los polímeros parcialmente cristalinos exhiben, aparte de zonas cristalinas, también una fase amorfa. Las propiedades de los polímeros parcialmente cristalinos son determinadas entre otros por la cantidad de las cristalitas en relación con las cantidades amorfas, el denominado grado de cristalización, la forma de las cristalitas (denominadas esferulitas), el tamaño, el número y la distribución
30 de las cristalitas en la matriz amorfa.

Para ajustar de manera focalizada determinadas propiedades de plásticos para el procesamiento y en la aplicación, puede influirse entonces entre otros en el comportamiento de cristalización de plásticos, por las condiciones de procesamiento, pero también con los correspondientes aditivos. Por ejemplo, frecuentemente se añaden al plástico los denominados agentes formadores de núcleo (o formadores de semilla). Estas adiciones
35 pueden disminuir entonces los tiempos de ciclo en el proceso de fabricación, elevar la transparencia del plástico, mejorar las propiedades mecánicas y la estabilidad al moldeo por calor (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 agentes 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 alcalinotérricas de ácido adípico para poliamidas. Por ejemplo en J.P. Mercier, Pol. Eng. Sci. 1990, 30, 270-
40 278 se describen los procedimientos físicos y químicos de formación de núcleo en polímeros.

Por otro lado, para determinadas aplicaciones o para alcanzar determinadas propiedades del plástico, puede desearse impedir o retardar la cristalización de polímeros parcialmente cristalinos. Sin embargo, para ello existen
45 sólo muy pocos aditivos que pueden causar esto. Por ejemplo para poliésteres se limita la cristalización mediante adición de SAN 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), para poliamidas para este propósito se proponen entre otros compuestos aromáticos (US 2005/02344159).

50 Para la preparación de polímeros (parcialmente) cristalinos, en particular poliamidas, con retardo en la cristalización o disminución del punto de cristalización, 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). Sin embargo, las adiciones descritas hasta ahora no satisfacen todos los requerimientos, en particular existe una demanda para
55 alcanzar una disminución significativa de la temperatura de cristalización o retardo de la cristalización, con

cantidades de adición tan bajas como sea posible. Son ventajosas pequeñas cantidades de adición, puesto que mediante ellas se influye poco en otras propiedades del polímero y además con ello están asociadas ventajas de costes.

5 Hasta ahora se usaron líquidos iónicos en polímeros con diferentes propósitos, por ejemplo los documentos JP 20100202714, JP 2003313724, JP 2013253225, JP 2010209219 y WO 2011/069960 describen composiciones antiestáticas de polímero, que por ejemplo para el mejoramiento del efecto antiestático de copolímeros de bloque iónicos, pueden contener entre otros líquidos iónicos o sales metálicas. El documento WO 2014/198539 describe de manera similar el uso de poliamidas o poliuretanos junto con líquidos iónicos, como materiales de relleno conductores para recubrimientos.

10 Los documentos WO 2004/005391 y CN 101580966 describen una composición de polímero, en la cual se usan líquidos iónicos como plastificantes. Sin embargo, en el documento WO 2004/005391, por adición de 15 % del líquido iónico ocurre sólo una muy baja disminución de la temperatura de fusión de un copolímero de poliamida.

Los documentos CN 104073900 y también WO 2004/005391 reivindican la adición de líquidos iónicos a poliamidas con efecto biocida.

15 Los documentos WO 2014/120488, WO 2012/021146, US 2011/0039467 describen el uso de líquidos iónicos como agentes ignífugos en plásticos.

Los documentos US 2014/0128519, WO 2012/084777 y WO 2012/084776 reivindican nanocompuestos con nanotubos de carbono o a base de otros aditivos como hollín y líquidos iónicos, para la mejorada potencialidad de fabricación o conductividad.

20 El documento US 2006/0173108 describe una combinación de agentes de formación de núcleo de sorbitol, entre otros con líquidos iónicos para el mejoramiento del efecto de formación de núcleo, es decir para elevar la temperatura de cristalización de polipropileno.

25 El documento WO 2006/107759 describe uretanacrilatos con un agente contra la formación de núcleos para la estereolitografía. A modo de ejemplo se menciona 1,3-dicloro-2-propanol-fosfato, como agente contra la formación de núcleo. El objetivo del agente contra la formación de núcleo está en impedir la cristalización en la resina no curada, en las aplicaciones no se trata de productos termoplásticos.

J. Dou y Z. Liu describen en Pol. Intern. 62, 2013, 1698-1710, que la adición de líquidos iónicos como matriz para la policondensación de poliésteres, conduce a la aceleración de la cristalización.

30 S. K. Chaurasia et al. describen en Cryst. Eng. Comm. 2013, 15, 6022-6034, J. Pol. Sei. B: Pol. Phys. 2011, 49, 291-300, RSC Adv" 2015, 5, 8263-8277 y J. Raman Spectrosc. 201 1, 42, 2168-2172 el retardo de la cinética de cristalización de óxido de polietileno (PEO) y del correspondiente electrólito con perclorato de litio, mediante la adición de 1-butil-3 metilimidazolio hexafluorofosfato y en Solid State Ionics 183 (2011) 32-39 se describe una disminución de la cristalinidad de un óxido de polietileno (PEO) por adición de 1-etil-3-metilimidazoliotosilato (EMIM-TY). A. Karmakar y A. Ghosh en AIP Advances 2014, 4, 087112 presentan resultados comparables con la adición de 1-etil-3-metilimidazoliotrifluorometanesulfonato a un electrólito de óxido de polietileno-LiCF₃SO₃.

35 M. Yousfi et al. describen en Chem. Eng. J. 255 (2014) 513-524 una disminución de la temperatura de cristalización y cinética de cristalización del polipropileno (PP) y la poliamida 6 fase (PA6) en una mezcla 80/20 de los dos polímeros, mediante la composición con trihexiltetradecilfosfonio bis (trifluorometilsulfonil)imida y trihexiltetradecilfosfonio-bis 2,4,4-(trimetilpentil)fosfinato.

40 Por ello, fue objetivo de la presente invención suministrar adiciones o aditivos mejorados para el retardo en la cristalización o para la disminución del punto de cristalización de polímeros (parcialmente) cristalinos, en particular de poliamidas y composiciones de plásticos resultantes de ellos.

45 Este objetivo se consigue en términos de una composición de polímero con los rasgos de la reivindicación 1. Además, con la reivindicación 11 se indica una composición de aditivo para el retardo en la cristalización y/o para la disminución del punto de cristalización de polímeros o composiciones de polímero termoplásticos capaces de cristalizar. Con la reivindicación 14 la presente invención se refiere a un procedimiento para el retardo en la cristalización y/o para la disminución del punto de cristalización de un polímero termoplástico capaz de cristalizar, los propósitos de uso de esta composición de aditivo son indicados con la reivindicación 16.

Con ello, la invención se refiere a una composición de polímero, que contiene o consiste en

50 a) una matriz de por lo menos un polímero termoplástico capaz de cristalizar,

b) por lo menos un colorante de azina, y

c) por lo menos un líquido iónico.

5 Los polímeros termoplásticos capaces de cristalizar exhiben al respecto un punto de fusión de cristalita, el cual puede ser establecido por ejemplo por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) o por Análisis Mecánico Diferencial (DMA).

Los colorantes de azina listados bajo el rasgo b) son productos comunes en el mercado 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 de azina preferidos son indulinas y nigrosinas, de modo muy particular se prefieren las nigrosinas. Para el propósito de la presente invención respecto a los colorantes de azina
10 usados de acuerdo con la invención, se remite a la definición de los pasajes de literatura mencionados anteriormente.

Adicionalmente, la composición de acuerdo con la invención puede contener sales metálicas. Al respecto, pueden ser sales orgánicas o inorgánicas. Las sales metálicas mono-, di-, tri- o tetravalentes preferidas son en particular sales alcalinas y alcalinotérreas, así como sales de zinc, de modo muy particular se prefieren halogenuros
15 alcalinos y alcalinotérreos como por ejemplo cloruro de litio, bromuro de litio, cloruro de magnesio y cloruro de calcio. Estas sales son obtenibles en el mercado.

De modo sorprendente, pudo establecerse que la combinación de un colorante de azina y con un líquido iónico conduce a una apreciable reducción del punto de cristalización o al retardo en la cristalización para polímeros con capacidad de cristalizar. Para ello fue sorprendente en particular que la combinación de colorantes elegidos, como
20 por ejemplo nigrosina, con líquidos iónicos conduce a una influencia sinérgica en la cristalización de termoplásticos con capacidad de cristalizar, en particular para poliamidas.

En ninguno de los pasajes de literatura mencionados anteriormente se reporta una composición sinérgica de acuerdo con la presente invención. Puesto que además varios pasajes de literatura muestran el efecto opuesto de líquidos iónicos, es decir muestran una aceleración de la cristalización, el sinergismo hallado aquí es considerado
25 como particularmente sorprendente.

Con ello, se proponen combinaciones novedosas para la disminución de 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 bajas concentraciones de uso, no se influye negativamente en otras propiedades del polímero o se influye menos que en el caso convencional. Las
30 composiciones usadas están disponibles a escala industrial, con comodidad de costes.

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 son utilizables nigrosinas y/o indulinas, en los que se prefieren en particular nigrosinas.
35

Preferiblemente, el por lo menos un líquido iónico es elegido al respecto de entre el grupo c) consistente en compuestos de un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico con un punto de fusión a presión normal inferior a 150 °C.

Preferiblemente el catión es elegido de entre el grupo consistente en metiltri-(1-butil)amonio, 2-hidroxiethylamonio, 1-
40 metilimidazolio, 1-etilimidazolio, 1-(1-butil)imidazolio, 1-(1-octil)-imidazolio, 1-(1-dodecil)imidazolio, 1-(1-tetradecil)imidazolio, 1-(1-hexadecil)imidazolio, 1,3-dimetilimidazolio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-(1-butil)-3-metilimidazolio, 1-(1-butil)-3-etilimidazolio, 1-(1-hexil)-3-metilimidazolio, 1-(1-hexil)-3-etilimidazolio, 1-(1-hexil)-3-butilimidazolio, 1-(1-octil)-3-metilimidazolio, 1-(1-octil)-3-etilimidazolio, 1-(1-octil)-3-butilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-etilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-butilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-octilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-etilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-butilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-octilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-etilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-butilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-octilimidazolio, 1,2-dimetilimidazolio, 1,2,3-trimetilimidazolio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-butil)-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-hexil)-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-octil)-2,3-dimetilimidazolio, 1,4-dimetilimidazolio, 1,3,4-trimetilimidazolio, 1,4-dimetil-3-etilimidazolio, 3-butilimidazolio, 1,4-dimetil-3-octilimidazolio, 1,4,5-trimetilimidazolio, 1,3,4,5-tetrametilimidazolio, 1,4,5-trimetil-3-etilimidazolio, 1,4,5-trimetil-3-butilimidazolio, 1,4,5-trimetil-3-octilimidazolio, etiltributilfosfonio, tetrabutilfosfonio, tetraoctilfosfonio, tributilmetilfosfonio, tributiltetradecilfosfonio, trihexiltetradecilfosfonio, 1-butil-1-metilpiperidinio o 1-metil-1-propilpiperidinio.
50

El anión orgánico o inorgánico es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en cloruro, bromuro, hidrogenosulfato, tetracloroaluminato, tiocianato, metilsulfato, etilsulfato, metanosulfonato, formiato, acetato, dimetilfosfato, dietilfosfato, p-toluenosulfonato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, bis(trifluorometilsulfonil)imida o bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato.

- 5 En particular, el líquido iónico es elegido de entre el grupo consistente en 1-etil-3-metilimidazolio, trihexiltetradecilfosfonio o 1-metil-1-propilpiperidinio como catión, y cloruro, hexafluorofosfato, bis(trifluorometilsulfonil)imida o bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato como anión.

Los líquidos iónicos preferidos de modo particular son productos comerciales, que pueden ser obtenidos por ejemplo de BASF SE, Ludwigshafen o de lolitec, Heilbronn.

- 10 La sal metálica dado el caso adicional es elegida preferiblemente de entre el grupo consistente en sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos así como sales de metales de transición, preferiblemente halogenuros o pseudohalogenuros alcalinos, halogenuros o pseudohalogenuros de metales alcalinotérreos así como halogenuros o pseudohalogenuros de metales de transición, en particular cloruro de litio, bromuro de litio, benzoato de litio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio y/o cloruro de zinc.

- 15 Respecto a la relación de mezcla de la totalidad des colorantes de azina frente al por lo menos un líquido iónico 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. Para el caso en que adicionalmente al por lo menos un colorante de azina, esté presente una o varias de las sales metálicas mencionadas anteriormente, la relación en peso indicada previamente comprende la suma de todos los colorantes de azina y sales metálicas, referida al líquido iónico.

- 20 Los polímeros termoplásticos de la matriz de polímeros capaces de polimerizar preferidos son elegidos al respecto de entre el grupo consistente en

- a) poliamidas como por ejemplo poliamida-6, -6.6, -6.10, -4.6, -4.10, -6.12, -12.12, poliamida 11, poliamida 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, así como mezclas de diferentes poliamidas, en particular de PA-6 y PA-6.6,

- b) polímeros de olefinas o diolefinas como por ejemplo polietileno (LDPE, LLDPE, VLDPE, ULDPE, MDPE, HDPE, UHMWPE), metaloceno-PE (m-PE), polipropileno

- c) poliacetales, como por ejemplo polioximetileno (POM) o copolímeros con por ejemplo butanal,

- 30 d) óxidos de polifenileno y mezclas con poliestireno o poliamidas,

- e) poliimidias, poliamid-imidas, polieterimidias, poliesterimidias, poli-(eter)cetonas, poliarilsulfonas, sulfuro de polifenileno, polibencimidazoles, polihidantoinas,

- f) poliésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos o dioles o de ácidos hidroxicarboxílicos como por ejemplo polietilentereftalato (PET), polibutilentereftalato (PBT), polipropilentereftalato (PPT), polietilennaftilato, poli-1,4-dimetilolciclohexantereftalato, polihidroxibenzoato, polihidroxi-naftilato, ácido poliláctico (PLA), polihidroxi-butirato (PHB), polihidroxi-valerato (PHV),

- 35 g) así como mezclas, combinaciones o composiciones de dos o más de los polímeros mencionados anteriormente o también de combinaciones o mezclas de los polímeros (parcialmente) cristalinos con polímeros amorfos por ejemplo a base de poliestirenos, polímeros que tienen halógenos como PVC, poliuretanos o policarbonatos.

40 En tanto los polímeros mencionados anteriormente sean copolímeros, estos pueden estar presentes en forma de estructuras aleatorias ("al azar"), de bloque o "afiladas" o como copolímero de estereobloque.

En tanto se trate de polímeros estereoregulares, estos pueden estar presente como formas isotácticas, estereotácticas, pero también atácticas.

- 45 Dado el caso, los polímeros (parcialmente) cristalinos mencionados posteriormente pueden estar presentes también de forma entrecruzada. Al respecto, un entrecruzamiento puede ocurrir por ejemplo por adición de formadores de radicales o por radiación con rayos de electrones, rayos beta o gamma, durante el procesamiento o una etapa subsiguiente.

Los polímeros a) a f) mencionados, pueden al respecto estar presentes no sólo como bienes nuevos sino también

en forma de productos reciclados, por ejemplo como residuos de producción o de colección de productos reciclables (productos reciclados "después del consumo").

La matriz de polímero consiste al respecto preferiblemente en los polímeros mencionados anteriormente, es decir la totalidad de la composición no contiene, con excepción de los polímeros mencionados anteriormente, otros polímeros.

De acuerdo con una forma de realización preferida de modo particular, la matriz de polímero consiste en un polímero, elegido de entre el grupo consistente en poliamidas y poliésteres, en particular poliamida 6, poliamida 66, polietilentereftalato, polibutilentereftalato y ácido poliláctico. Aquí se prefieren en particular poliamidas, se prefieren de modo muy particular poliamida 6 o poliamida 66, así como mezclas de poliamida-6 y poliamida-6.6.

Además, se prefiere que la composición de polímero contenga

a) 99,98 a 70 partes en peso, preferiblemente 99,97 a 80 partes en peso, de modo particularmente preferido 99,94 a 91 partes en peso de una matriz de por lo menos un polímero termoplástico capaz de cristalizar,

b) 0,01 a 10 partes en peso, en particular preferiblemente 0,01 a 7,5 partes en peso y de modo particularmente preferido 0,02 a 3 partes en peso de por lo menos un colorante de azina,

c) 0,01 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,01 a 7,5 partes en peso, de modo particularmente preferido 0,02 a 3 partes en peso de por lo menos un líquido iónico así como

d) y opcionalmente 0 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,01 a 5 partes en peso, de modo particularmente preferido 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 d) totalizan 100 partes en peso.

En particular se prefiere una composición de polímero, que contiene o consiste en

a) 99,98 a 70 partes en peso, preferiblemente 99,97 a 80 partes en peso, de modo particularmente preferido 99,94 a 91 partes en peso de una matriz de por lo menos una poliamida o poliéster,

b) 0,01 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,01 a 7,5 partes en peso, de modo particularmente preferido 0,02 a 3 partes en peso de por lo menos una nigrosina,

c) 0,01 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,01 a 7,5 partes en peso, de modo particularmente preferido 0,02 a 3 partes en peso de por lo menos un líquido iónico, así como dado el caso

d) 0 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,01 a 5 % en peso, de modo particularmente preferido 0,02 a 3 partes en peso de por lo menos un halogenuro o pseudohalogenuro alcalino o alcalinotérreo,

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

Adicionalmente, la composición puede contener otros aditivos, elegidos en particular de entre el grupo que consiste en sustancias que absorben UV, los estabilizantes contra la luz, los estabilizantes, las hidroxilaminas, las benzofuranonas, los desactivadores de metales, los desactivadores de material de relleno, los agentes ignífugos, los agentes de formación de núcleo, mejoradores de resistencia contra el impacto, plastificantes, lubricantes, modificadores de reología, agentes auxiliares de procesamiento, agentes auxiliares para desmoldar, pigmentos, colorantes, materiales de relleno, materiales de refuerzo, aclaradores ópticos, principios activos antimicrobianos, antiestáticos, agentes de deslizamiento, agentes contra el bloqueo, agentes de acoplamiento, agentes de alargamiento de cadena ("extensores de cadena"), agentes de dispersión, agentes de compatibilidad, captadores de oxígeno, captadores de ácido, agentes de marcación, agentes contra la niebla así como mezclas y combinaciones de por lo menos dos de los aditivos mencionados anteriormente.

En formas preferidas 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 contra la luz del grupo de las aminas impedidas (HALS) y/o agentes de dispersión y/o agentes ignífugos y/o materiales de relleno/materiales de refuerzo y/o agentes de alargamiento de cadena.

Los estabilizantes adecuados contra la luz 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.

Son antioxidantes fenólicos adecuados por ejemplo: octadecil-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato,

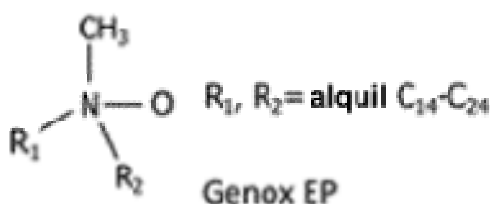
pentaeritritoltetrakis[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato, tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)isocianurato, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)isocianurato, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)benzeno, trietilenglicol-bis[3-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato, N,N'-hexano-1,6-diil-bis[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionamida.

5 Son fosfitos/fosfonitos adecuados por ejemplo:

Trifenilfosfito, difenilalquilfosfitos, fenildialquilfosfitos, tri(nonilfenil)fosfito, trilaurilfosfitos, trioctadecilfosfito, diestearilpentaeritritoldifosfito, tris-(2,4-di-tert-butilfenil)fosfito, diisodocilpentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-tert-butilfenil)pentaeritritoldifosfito, 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, triestearilsorbitoltrifosfito, 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-dioxafosfocina, 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"-nitrilo[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-dioxafosfirano.

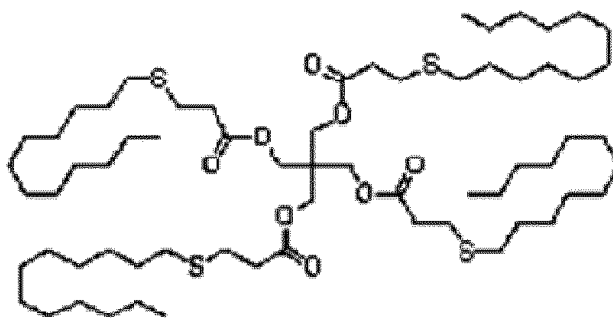
Otros estabilizantes adecuados son antioxidantes amínicos, como por ejemplo N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-dicrolohexil-p-fenilendiamina, 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-toluenosulfamoil)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 octilada, por ejemplo p,p'-di-tert-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butirilaminofenol, 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)-propan, (o-toluil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina tert-octilada, una mezcla de tert-butil/tert-octildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de isopropil/Isohexil-difenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de tert-butildifenilaminas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de tert-butil/tert-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, una mezcla de tert-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno así como mezclas o combinaciones de ellos.

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



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

40



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-cobre (I)

- 5 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-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hidroxi-bencilmalonato, el producto de condensación de 1-(2-hidroxi-etil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, productos de condensación lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametildiamina y 4-tert-octilamino-2,6-di-cloro-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-butanotetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etandiil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazina), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, productos de condensación lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametildiamina 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.

- 15 Son agentes de dispersión 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-etandiilbisoctadecanamida, ésteres de sorbitano, por ejemplo éster de monostearilsorbitano, titanatos y zirconatos, 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 copolímero de dimetilsilanodiol-óxido de etileno, copolímero de polifenilsiloxano, copolímero anfifílico: por ejemplo polietileno-bloque-óxido de polietileno, dendrímeros, por ejemplo dendrímeros que tienen grupos hidroxilo.

Son agentes ignífugo adecuados por ejemplo:

- 25 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 o sepiolita, sales dobles no modificadas o modificadas de modo orgánico, como por ejemplo silicatos de Mg-Al, compuestos POSS-(silsesquioxanos polihédricos oligoméricos), huntita, hidromagnesita o haloisita así como Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , MoO_3 , estannato de zinc, hidroxiestannato de zinc,

- 30 b) agentes ignífugos que tienen nitrógeno como por ejemplo melamina, Melem, Melam, Melon, derivados de melamina, productos de condensación de melamina o sales de melamina, benzoguanamina, poliisocianuratos, alantoina, fosfaceno, en particular cianurato de melamina, fosfato de melamina, fosfato de dimelamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, fosfatos de metal y melamina como por ejemplo fosfato de melamina y aluminio, fosfato de melamina y zinc, fosfato de melamina y magnesio, así como los correspondientes pirofosfatos y polifosfatos, poli-[2,4-(piperazina-1,4-il)-6-(morfolin-4-il)-1,3,5-triazina], polifosfato de amonio, borato de melamina, bromhidrato de melamina,

- 35 c) formadores de radicales, como por ejemplo alcoxiaminas, hidroxilaminésteres, compuestos azo, dicumilo o policumilo, hidroxiiimidas y sus derivados como por ejemplo ésteres de hidroxiiimida o éteres de hidroxiiimida

- 40 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 sus derivados como sales de alquilfosfinato por ejemplo dietilfosfinatoaluminio o dietilfosfinato de zinc o fosfinato de aluminio, fosfito de aluminio, fosfonato de aluminio, ésteres de fosfonato, derivados oligoméricos y poliméricos del ácido metanofosfónico, 10-óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosforilfenantreno (DOPO) y sus compuestos sustituidos,

- 5 e) agentes ignífugos que tienen halógenos a base de cloro y bromo, como por ejemplo óxidos de difenilo polibromados, como por ejemplo óxido de decabromodifenilo, fosfato de tris(3-bromo-2,2-bis(bromometil)propilo, fosfato de tris(tribromoneopentilo), ácido tetrabromoftálico, 1,2-bis-(tribromofenoxi)etano, hexabromociclododecano, difeniletano bromado, tris-(2,3-dibromopropil)isocianurato, etilen-bis-(tetrabromoftalimida), tetrabromo-bisfenol A, poliestireno bromado, polibutadieno bromado o copolímeros de poliestireno bromado-polibutadieno, polifeniléter bromado, resina bromada de epóxido, polipentabromobencilacrilato, dado el caso en combinación con Sb_2O_3 y/o Sb_2O_5 ,
- f) boratos como por ejemplo borato de zinc o borato de calcio, dado el caso sobre material de soporte, como por ejemplo sílice
- 10 g) compuestos que tienen azufre como por ejemplo azufre elemental, disulfuros y polisulfuros, tiuramsulfuro, ditiocarbamatos, mercaptobenzotiazol y sulfenamidas,
- h) agentes contra el goteo como por ejemplo politetrafluoroetileno,
- i) compuestos que tienen silicio como por ejemplo polifenilsiloxanos,
- j) modificaciones de carbono como por ejemplo nanotubos de carbono (CNT) o grafeno
- 15 así como combinaciones o mezclas de ellos.
- Son desactivadores adecuados de metal por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloilhidrazina, N,N'-bis(saliciloil)hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis(benciliden)oxalildihidrazida, oxanilida, isoftaloildihidrazida, sebacoilbisfenilhidrazida, N,N'-diacetiladipoidihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)-oxilildihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)tiopropionildihidrazida.
- 20 Agentes de alargamiento de cadena adecuados para el aumento lineal de peso molecular de polímeros de policondensación, como poliésteres o poliamidas son por ejemplo diepóxidos, bis-oxazolinas, bis-oxazolonas, bis-oxazinas, diisocianatos, dianhídridos, bis-acillactamas, bis-maleimidias, dicianatos, carbodiimidias. Otros agentes de alargamiento de cadena adecuados son los compuestos poliméricos como por ejemplo copolímeros de poliestireno-poliacrilato-poliglicidil(met)acrilato, copolímeros de poliestireno-anhídrido maleico y copolímero de anhídrido maleico.
- 25 Los pigmentos adecuados pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Son pigmentos inorgánicos adecuados por ejemplo dióxido de titanio, óxido de zinc, sulfuro de zinc, óxido de hierro, ultramarina, hollín. Son pigmentos orgánicos adecuados por ejemplo antraquinona, antantrona, bencimidazolona, quinacridona, dicetopirrolpirroles, dioxazinas, indantrona, isoindolinona, compuestos azo, perileno, ftalocianinas o pirantrona. Otros pigmentos
- 30 adecuados son pigmentos de efecto a base de metal o pigmentos de brillo perlino a base de óxido metálico.
- Son aclaradores ópticos por ejemplo bisbenzoxazoles, fenilcumarina o bis(estiril)bifenilo.
- Los desactivadores de material de relleno adecuados son por ejemplo epóxidos como por ejemplo bisfenol-A-diglicidiléter, polisiloxanos, poliacrilatos en particular copolímeros de bloque como ácido polimetacrílico-polióxido de alquileo o copolímero de poliestireno-poliacrilato-poliglicidil(met)acrilato.
- 35 Son agentes antiestáticos adecuados por ejemplo alquilaminas etoxiladas, ésteres de ácidos grasos, alquilsulfonatos y polímeros como por ejemplo polieteramidas o copolímeros, que comprenden sales de ácido acrílico, como por ejemplo copolímeros de polietilen-poliacrilato-poliacrilato-Na.
- Son materiales de relleno y materiales de refuerzo adecuados por ejemplo materiales sintéticos o naturales como por ejemplo carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, esferas de vidrio (macizas o huecas), talco, mica,
- 40 caolín, sulfato de bario, óxidos metálicos e hidróxidos metálicos, hollín, grafito, nanotubos de carbono, grafeno, harina de madera o fibras de productos naturales como por ejemplo celulosa o fibras sintéticas, así como fibras de metal. Otros materiales de relleno adecuados son hidrotalcita o zeolitas o silicatos en placas como por ejemplo montmorillonita, bentonita, beidelita, mica, hectorita, saponita, vermiculita, ledecita, magadita, ilita, caolinita, wollastonita, atapulgita, sepiolita.
- 45 Son agentes desmoldantes adecuados por ejemplo cera montana.
- Estas composiciones de polímero de acuerdo con la invención son adecuadas en particular para el procesamiento adicional para partes moldeadas especiales, como por ejemplo partes moldeadas por inyección, películas o láminas, espumas, fibras, cables y tubos, perfiles, cuerpos huecos, bandas, membranas, como por ejemplo geomembranas, que son fabricadas mediante extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, calandrado,
- 50 procedimientos de presión, procedimientos de hilado, rotomoldeo o procesos de barnizado y recubrimiento, por

ejemplo para la industria eléctrica y electrónica, industria de la construcción, industria del transporte (automóviles, aviones, barcos, ferrocarril), para aplicaciones medicinales, para aparatos domésticos y electrodomésticos, partes de automóviles, artículos de consumo, empaques, muebles, textiles. Estas partes moldeadas se cuentan así mismo en la presente invención.

- 5 Otra aplicación preferida de las composiciones de acuerdo con la invención son materiales poliméricos, que son usados para el procedimiento de manufactura generativa ("manufactura aditiva"), como por ejemplo sinterización por láser o impresión en 3D.

Otra aplicación preferida de las composiciones de acuerdo con la invención son materiales poliméricos, que son adecuados para soldar plásticos, como por ejemplo soldadura por láser.

- 10 La presente invención se refiere además a una composición de aditivo para el retardo en la cristalización y/o para la disminución del punto de cristalización de polímeros o composiciones de polímero termoplásticos que son capaces de cristalizar, que consisten en o contienen

a) por lo menos un colorante de azina así como

b) por lo menos un líquido iónico.

- 15 De modo sorprendente pudo establecerse que esta composición de aditivo está en capacidad de influir para ese efecto en el comportamiento de cristalización de polímeros o composiciones de polímero termoplásticos que son capaces de cristalizar, de modo que la adición de una composición de aditivo de acuerdo con la invención conduce al retardo en la cristalización y/o a la disminución del punto de cristalización de los polímeros termoplásticos. Además, mediante esta adición o mediante el comportamiento de cristalización desencadenado por ella, puede
- 20 influirse en otras propiedades del plástico, como por ejemplo el estado de la superficie, bondad de la superficie, líneas de sellado poco visibles, brillo, disminución en el encogimiento en la fabricación, propiedades mecánicas, propiedades eléctricas, propiedades reológicas mejoradas, comportamiento mejorado frente al envejecimiento, estabilidad térmica. Además, puede alcanzarse un aumento en la fracción amorfa en el plástico parcialmente cristalino.

- 25 Ya anteriormente se describieron representantes de los colorantes de azina, sales metálicas y líquidos iónicos.

La relación en peso de la totalidad del por lo menos un colorante de azina al por lo menos un líquido iónico 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 un procedimiento para el retardo en la cristalización y/o para la disminución del punto de cristalización de un polímero termoplástico que tiene la capacidad de cristalizar, en el
- 30 cual se añade una composición de aditivo de acuerdo con la invención descrita anteriormente a una matriz de polímero que contiene o consiste en por lo menos un polímero termoplástico con capacidad para cristalizar, se transforma la matriz de polímero en estado fundido y a continuación se enfría. De modo alternativo a ello, también es posible así mismo incorporar la composición de aditivo mencionada anteriormente, en una matriz de polímero que se encuentra en un estado fundido líquido, que contiene o consiste en por lo menos un polímero termoplástico
- 35 que tiene la capacidad de cristalizar y a continuación enfriarla.

Para el caso en que a la composición de polímero se añadan otros componentes, estos pueden ser añadidos al polímero separadamente, en forma de líquidos, polvos, granulados o productos compactados o junto con la composición de aditivo 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
- 40 plástico ocurre mediante procedimientos corrientes de procesamiento, en los que se mezclan el polímero fundido y con la composición de aditivo de acuerdo con la invención y los dado el caso otros aditivos, preferiblemente mediante mezcladores, equipos de amasado y extrusores. Como máquinas de procesamiento se prefieren extrusores como por ejemplo extrusores de un huso, extrusores de dos husos, extrusores de rodillos planetarios, extrusores de anillo, equipos de co-amasado, que están equipados preferiblemente con retiro de gas al vacío. Al
- 45 respecto, el procesamiento puede ocurrir bajo el aire o dado el caso bajo condiciones de gas inerte.

Además, las composiciones de aditivos de acuerdo con la invención pueden ser preparadas e incorporadas en forma de los denominados lotes maestros o concentrados, que contienen por ejemplo 10-90 % de las composiciones de acuerdo con la invención en un polímero.

- Además, la presente invención se refiere al uso de una composición de aditivo de acuerdo con la invención, para el
- 50 retardo en la cristalización y/o disminución de la velocidad de cristalización y/o para la disminución del punto de cristalización de polímeros termoplástico que tiene la capacidad de cristalizar.

La presente invención es descrita en más detalle en virtud de las siguientes formas de realización, sin limitar la invención sin embargo a los parámetros preferidos representados.

Ejemplos de realización: fabricación y prueba de masas moldeadas de poliamida con disminución en la temperatura de cristalización

5 Se mezcló en estado fundido una poliamida 6 (Alfaion 27, Grupa Azoty ATT Polymers GmbH) con cloruro de 1-etil-3- metilimidazolio (Ioli yt 0093, IOLITEC Heilbronn) y/o nigrosina. En la tabla 1 se describen las composiciones. El procesamiento en el estado fundido fue ejecutado con un extrusor de doble huso con el mismo sentido de giro (Thermo Scientific Process 11). El número de revoluciones del huso fue 450 min^{-1} , para un rendimiento de 800 gh^{-1} y una temperatura de fusión de $260 \text{ }^\circ\text{C}$. El producto fundido caliente fue enfriado entonces en un baño de agua y a continuación fue granulado en cuerda.

15 El análisis térmico de los compuestos fue ejecutado mediante calorimetría diferencial dinámica (DSC). Para la investigación del comportamiento de producto fundido y la cristalización se usó un DSC 822e (Mettler-Toledo AG) con un flujo constante de nitrógeno de 20 ml min^{-1} y un enfriamiento con nitrógeno. Se calibraron la temperatura y el flujo de calor con indio y zinc. La cantidad de muestra fue siempre 5 mg con una desviación de $\pm 0,1 \text{ mg}$. Se usó un crisol de aluminio. Se calentaron las muestras con $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de $0 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $270 \text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvieron allí por 3 min. Después se enfrió la muestra con $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ nuevamente hasta $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Se repitió este ciclo dos veces. El análisis de los valores característicos temperatura T_s de fusión, temperatura T_{PC} de pico de cristalización y entalpía ΔH_c de cristalización (Jg^{-1}) fue realizado mediante el segundo ciclo de calentamiento y enfriamiento. El valor T_{PC} característico relevante para la invención está representado en la tabla 1 para todos los ejemplos.

20

Tabla 1

Ejemplo	Aditivo(s)	[%] en peso	T_{PC} [$^\circ\text{C}$]
Ejemplo 1 comparativo	Nigrosina	0,5	181,2
Ejemplo 2 comparativo	Nigrosina	3,0	180,4
Ejemplo 3 comparativo	Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio	0,5	184,6
Ejemplo 4 comparativo	Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio	1,5	182,9
Ejemplo comparativo 5	Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio	3,0	181,8
Ejemplo comparativo 6	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio	1,5	182,9
Ejemplo comparativo 7	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio	3,0	180,0
Ejemplo 1 de acuerdo con la invención	Nigrosina /cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio	0,5	180,1
Ejemplo 2 de acuerdo con la invención	Nigrosina / cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio	1,5	178,3
Ejemplo 3 de acuerdo con la invención	Nigrosina /cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio	3,0	175,8
Ejemplo 4 de acuerdo con la invención	Nigrosina /cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio 1:2	3,0	180,2

Ejemplo	Aditivo(s)	[%] en peso	T_{PC} [°C]
Ejemplo 5 de acuerdo con la invención	Nigrosina /cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio 2: 1	3,0	173,7
Ejemplo 6 de acuerdo con la invención	Nigrosina /Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio 1:1	3,0	176,4

Para los ejemplos mencionados anteriormente se usaron los siguientes productos: nigrosina: NIGROSINBASE BA01 (LANXESS Deutschland GmbH) cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio: IoLiLyt 0093 (IOLITEC, Heilbronn) hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio: hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio (TCI Europe N.V.)

- 5 Los ejemplos de acuerdo con la invención muestran de manera sorprendente, para concentraciones iguales, una temperatura de cristalización claramente reducida, en comparación con los ejemplos comparativos, los cuales 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 capaz de cristalizar,

b) por lo menos un colorante de azina así como

5 c) por lo menos un líquido iónico.

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 elegido 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** el por lo menos un líquido iónico es elegido de entre el grupo consistente en compuestos de un catión inorgánico y un anión orgánico o inorgánico, con un punto de fusión a presión normal inferior a 150 °C, en donde

el catión orgánico es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en metiltri-(1-butil)amonio, 2-hidroxiethylamonio, 1-metilimidazolio, 1-etilimidazolio, 1-(1-butil)imidazolio, 1-(1-octil)imidazolio, 1-(1-dodecil)imidazolio, 1-(1-tetradecil)imidazolio, 1-(1-hexadecil)imidazolio, 1,3-dimetilimidazolio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-(1-butil)-3-metilimidazolio, 1-(1-butil)-3-etilimidazolio, 1-(1-hexil)-3-metilimidazolio, 1-(1-hexil)-3-etilimidazolio, 1-(1-hexil)-3-butilimidazolio, 1-(1-octil)-3-metilimidazolio, 1-(1-octil)-3-etilimidazolio, 1-(1-octil)-3-butilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-etilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-butilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-octilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-etilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-butilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-octilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-etilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-butilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-octilimidazolio, 1,2-dimetilimidazolio, 1,2,3-trimetilimidazolio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-butil)-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-hexil)-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-octil)-2,3-dimetilimidazolio, 1,4-dimetilimidazolio, 1,3,4-trimetilimidazolio, 1,4-dimetil-3-etilimidazolio, 3-butilimidazolio, 1,4-dimetil-3-octilimidazolio, 1,4,5-trimetilimidazolio, 1,3,4,5-tetrametilimidazoliurn, 1,4,5-trimetil-3-etilimidazolio, 1,4,5-trimetil-3-butilimidazolio, 1,4, 5-trimetil-3-octilimidazolio, etiltributilfosfonio, tetrabutilfosfonio, tetraoctilfosfonio, tributilmetilfosfonio, tributiltetradecilfosfonio, trihexiltetradecilfosfonio, 1-butil-1-metilpiperidinio o 1-metil-1-propilpiperidinio

y el anión orgánico o inorgánico es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en cloruro, bromuro, hidrogenosulfato, tetracloroaluminato, tiocianato, metilsulfato, etilsulfato, metanosulfonato, formato, acetato, dimetilfosfato, dietilfosfato, p-toluenosulfonato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, bis(trifluorometilsulfonil)-imida o bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato

en donde el líquido iónico es elegido en particular de entre el grupo consistente en 1-etil-3-metilimidazolio, trihexiltetradecilfosfonio o 1-metil-1-propilpiperidinio como catión y cloruro, hexafluorofosfato, bis(trifluorometilsulfonil)imida o bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato como anión.

35 4. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** adicionalmente está presente por lo menos una sal metálica mono-, di-, tri- y/o tetravalente, elegida de entre el grupo consistente en sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos así como sales de metales de transición, o la composición de polímero consiste en los componentes mencionados, en los que preferiblemente la por lo menos una sal de metal mono-, di-, tri- y/o tetravalente es elegida de entre el grupo consistente en halogenuros o pseudohalogenuros de metal alcalino, halogenuros o pseudohalogenuros de metal alcalinotérreo así como halogenuros o pseudohalogenuros de metal de transición, en particular cloruro de litio, bromuro de litio, benzoato de litio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio y/o cloruro de zinc.

45 5. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la relación en peso de la totalidad del por lo menos un colorantes de azina y de la dado el caso presente por lo menos una sal metálica mono-, di-, tri- y/o tetravalente al por lo menos un líquido iónico es de 1:99 a 99:1, preferiblemente de 10:90 a 90:10, más preferiblemente de 80:20 a 20:80.

6. Composición de polímero de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizada porque** el por lo menos un polímero termoplástico capaz de cristalizar de la matriz de polímero, es elegido de entre el grupo consistente en

50 a) poliamidas como por ejemplo poliamida-6, 6.6, 6.10, 4.6, 4.10, 6.12, 12.12, poliamida 11, poliamida 12 así como poliamidas (parcialmente) aromáticas como por ejemplo polifaltamidas, 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, así como mezclas de diferentes poliamidas, en particular de PA-6 y PA-6.6,

b) polímeros de olefinas o diolefinas como por ejemplo polietileno (LDPE, LLDPE, VLDPE, ULDPE, MDPE, HDPE, UHMWPE), metaloceno-PE (m-PE), polipropileno

c) poliacetales, como por ejemplo polioximetileno (POM) o copolímeros de POM con por ejemplo butanal,

5 d) óxidos de polifenileno y mezclas con poliestireno o poliamidas,

e) poliimidias, poliamid-imidas, polieterimidias, poliesterimidias, poli(eter)cetonas, poliarilsulfonas, polifenilensulfuro, polibencimidazoles, polihidantoinas,

10 f) poliésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos o dioles o de ácidos hidroxicarboxílicos como por ejemplo polietilentereftalato (PET), polibutilentereftalato (PBT), polipropilentereftalato (PPT), polietilennafitilato, poli-1,4-dimetilolciclohexantereftalato, polihidroxibenzoato, polihidroxi-naftilato, ácido poliláctico (PLA), polihidroxibutirato (PHB), polihidroxi-valerato (PHV),

g) así como mezclas, combinaciones o composiciones de dos o más de los polímeros mencionados anteriormente como por ejemplo poliamida 6/6.6, poliamida/polipropileno, PBT/PET,

en donde

15 la matriz de polímero consiste en particular en un polímero elegido de entre el grupo consistente en poliamidas y poliésteres, en particular poliamida 6, poliamida 66, polietilentereftalato, polibutilentereftalato y ácido poliláctico.

7. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que contiene o consiste en

20 a) 99,98 a 70 partes en peso, preferiblemente 99,97 a 80 partes en peso, de modo particularmente preferido 99,94 a 91 partes en peso de una matriz de por lo menos un polímero termoplástico capaz de cristalizar, en particular por lo menos una poliamida o un poliéster

b) 0,01 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,01 a 7,5 partes en peso, de modo particularmente preferido 0,02 a 3 partes en peso de por lo menos un colorante de azina, en particular por lo menos una nigrosina

c) 0,01 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,01 a 7,5 partes en peso, de modo particularmente preferido 0,02 a 3 partes en peso de por lo menos un líquido iónico, así como

25 d) 0 a 10 partes en peso, preferiblemente del 0,01 al 5 % en peso, de modo particularmente preferido de 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 pseudohalogenuro alcalino o alcalinotérreo,

en donde las partes en peso de los componentes a) a d) totalizan 100 partes en peso.

30 8. Composición de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** contiene adicionalmente a los componentes a) a c) por lo menos un aditivo elegido de entre el grupo consistente en sustancias que absorben UV, estabilizantes contra la luz, estabilizantes, hidroxilaminas, benzofuranonas, desactivadores de metales, desactivadores de material de relleno, agentes de formación de núcleo, mejoradores de resistencia contra el impacto, agentes ignífugos, plastificantes, lubricantes, modificadores de reología, agentes auxiliares de procesamiento, agentes auxiliares para desmoldar, pigmentos, colorantes, aclaradores ópticos,
35 principios activos antimicrobianos, antiestáticos, agentes de deslizamiento, agentes contra el bloqueo, agentes de acoplamiento, agentes de alargamiento de cadena, agentes de dispersión, agentes de compatibilidad, captores de oxígeno, captores de ácido, agentes de marcación, agentes contra la niebla, agentes de relleno/de refuerzo, agentes de alargamiento de cadena así como mezclas y combinaciones de por lo menos dos de los aditivos mencionados anteriormente, o consiste en ellos.

40 9. Composición de aditivo para el retardo en la cristalización y/o para la disminución del punto de cristalización de polímeros o composiciones de polímero termoplásticos capaces de cristalizar, consistente en o que contiene,

a) por lo menos un colorante de azina así como

b) por lo menos un líquido iónico.

10. composición de aditivo de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizada porque**

45 a) 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, y/o

b) el por lo menos un líquido iónico elegido de entre el grupo consistente en compuestos de un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico con un punto de fusión a presión normal inferior a 150 °C, en donde

5 el catión orgánico es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en metiltri-(1-butil)amonio, 2-hidroxiethylamonio, 1-metil-imidazolio, 1-etilimidazolio, 1-(1-butil)imidazolio, 1-(1-octil)imidazolio, 1-(1-dodecil)imidazolio, 1-(1-tetradecil)imidazolio, 1-(1-hexadecil)imidazolio, 1,3-dimetilimidazolio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-(1-butil)-3-metilimidazolio, 1-(1-butil)-3-etilimidazolio, 1-(1-hexil)-3-metilimidazolio, 1-(1-hexil)-3-etilimidazolio, 1-(1-hexil)-3-butilimidazolio, 1-(1-octil)-3-metilimidazolio, 1-(1-octil)-3-etilimidazolio, 1-(1-octil)-3-butilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-etilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-butilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-octilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-etilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-butilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-octilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-etilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-butilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-octilimidazolio, 1,2-dimetilimidazolio, 1,2,3-trimetilimidazolio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-butil)-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-hexil)-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-octil)-2,3-dimetilimidazolio, 1,4-dimetilimidazolio, 1,3,4-trimetilimidazolio, 1,4-dimetil-3-etilimidazolio, 3-butilimidazolio, 1,4-dimetil-3-octilimidazolio, 1,4,5-trimetilimidazolio, 1,3,4,5-tetrametilimidazolio, 1,4,5-trimetil-3-etilimidazolio, 1,4,5-trimetil-3-butilimidazolio, 1,4,5-trimetil-3-octilimidazolio, etiltributilfosfonio, tetrabutilfosfonio, tetraoctilfosfonio, tributilmetilfosfonio, tributiltetradecilfosfonio, trihexiltetradecilfosfonio, 1-butil-1-metilpiperidinio o 1-metil-1-propilpiperidinio,

20 y el anión orgánico o inorgánico es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en cloruro, bromuro, hidrogenosulfato, tetracloroaluminato, tiocianato, metilsulfato, etilsulfato, metanosulfonato, formato, acetato, dimetilfosfato, dietilfosfato, p-toluenosulfonato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, bis(trifluorometilsulfonil)imida o bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato,

25 en donde el líquido iónico es elegido en particular de entre el grupo consistente en 1-etil-3-metilimidazolio, trihexiltetradecilfosfonio o 1-metil-1-propilpiperidinio como catión, y cloruro, bis(trifluorometilsulfonil)imida o bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato como anión, y/o 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, sales de metales alcalinotérreos así como sales de metales de transición, preferiblemente halogenuros o pseudohalogenuros alcalinos, halogenuros o pseudohalogenuros alcalinotérreos así como halogenuros o pseudohalogenuros de metales de transición, en particular cloruro de litio, bromuro de litio, benzoato de litio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio y/o cloruro de zinc.

30 11. Composición de aditivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 10, **caracterizada porque** adicionalmente está presente por lo menos una sal metálica mono-, di-, tri- y/o tetravalente elegida de entre el grupo consistente en sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos así como sales de metales de transición, o la composición de aditivo consiste en ellos.

35 12. Composición de aditivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizada porque** la relación en peso de la totalidad del por lo menos un colorante de azina y/o de la por lo menos una sal metálica mono-, di-, tri- y/o tetravalente al por lo menos un líquido iónico es de 1:99 a 99:1, preferiblemente de 10:90 a 90:10, más preferiblemente es de 80:20 a 20:80.

40 13. Procedimiento para el retardo en la cristalización y/o para la disminución del punto de cristalización de un polímero termoplástico capaz de cristalizar, en el cual una composición de aditivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12 es añadida en una matriz de polímero, que contiene o consiste en por lo menos un polímero termoplástico capaz de cristalizar, se transforma la matriz de polímero en el producto fundido y a continuación se enfría o la composición de aditivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12 es incorporada en una matriz de polímero que se encuentra en estado líquido fundido, que contiene o consiste en por lo menos un polímero termoplástico capaz de cristalizar y a continuación se enfría.

45 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** se incorpora la composición de aditivo en forma de un lote maestro o un concentrado, en donde el concentrado contiene preferiblemente del 40 al 90 % en peso de la composición de aditivo, disperso en por lo menos un polímero termoplástico.

50 15. Uso de una composición de aditivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12 para el retardo en la cristalización y/o para la disminución del punto de cristalización de polímeros termoplásticos capaces de cristalizar.