

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
29. Dezember 2016 (29.12.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/207003 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 77/00 (2006.01) *C08K 5/22* (2006.01)
C08K 5/19 (2006.01) *C08K 5/3415* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/063428

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Juni 2016 (13.06.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2015 211 632.8 23. Juni 2015 (23.06.2015) DE

(71) Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG
E.V.** [DE/DE]; Hansastraße 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder: **GROOS, Benjamin**; Soderstraße 10, 64283
Darmstadt (DE). **PFAENDNER, Rudolf**; Sackgasse 3,
64668 Rimbach (DE).

(74) Anwalt: **KRÄNZLE, Rainer**; Pfenning, Meinig & Partner
mbB, Theresienhöhe 11a, 80339 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) **Title:** POLYMER COMPOSITION HAVING DELAYED CRYSTALLIZATION BEHAVIOR, ADDITIVE COMPOSITION THAT
INFLUENCES THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR, METHOD FOR LOWERING THE CRYSTALLIZATION POINT, AND USE OF AN
ADDITIVE COMPOSITION

(54) **Bezeichnung** : POLYMERZUSAMMENSETZUNG MIT VERZÖGERTEM KRISTALLISATIONSVERHALTEN, DAS
KRISTALLISATIONSVERHALTEN BEEINFLUSSENDE ADDITIVZUSAMMENSETZUNG, VERFAHREN ZUR HERABSETZUNG DES
KRISTALLISATIONSPUNKTES SOWIE VERWENDUNG EINER ADDITIVZUSAMMENSETZUNG

(57) **Abstract:** The present invention relates to a polymer composition, which contains or consists of a matrix of at least one
thermoplastic polymer capable of crystallization and, incorporated therein, at least one azine dye and at least one ion liquid. Said
polymer composition is characterized in that the crystallization point relative to non-additivated polymer compositions is
substantially reduced. The invention further relates to a corresponding additive composition for the crystallization and/or for the
lowering of the crystallization point of thermoplastic polymers or polymer compositions capable of crystallization.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymerzusammensetzung, die eine Matrix aus mindestens einem
kristallisationsfähigen thermoplastischen Polymeren, sowie hierin eingearbeitet mindestens einen Azinfarbstoff und mindestens eine
ionische Flüssigkeit beinhaltet oder hieraus besteht. Diese Polymerzusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, dass ihr
Kristallisationspunkt gegenüber nicht-additivierten Polymerzusammensetzungen merklich verringert ist. Zusätzlich betrifft die
vorliegende Erfindung eine entsprechende Additivzusammensetzung zur Kristallisation und/oder zur Erniedrigung des
Kristallisationspunktes von kristallisationsfähigen thermoplastischen Polymeren oder Polymerzusammensetzungen.



WO 2016/207003 A1

Polymerzusammensetzung mit verzögertem Kristallisationsverhalten, das Kristallisationsverhalten beeinflussende Additivzusammensetzung, Verfahren zur Herabsetzung des Kristallisationspunktes sowie Verwendung einer Additivzusammensetzung

5

10

15

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polymerzusammensetzung, die eine Matrix aus mindestens einem kristallisationsfähigen thermoplastischen Polymeren, sowie hierin eingearbeitet mindestens einen Azinfarbstoff und mindestens eine ionische Flüssigkeit beinhaltet oder hieraus besteht. Diese Polymerzusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, dass ihr Kristallisationspunkt gegenüber nicht-additivierten Polymerzusammensetzungen merklich verringert ist. Zusätzlich betrifft die vorliegende Erfindung eine entsprechende Additivzusammensetzung zur Kristallisation und/oder zur Erniedrigung des Kristallisationspunktes von kristallisationsfähigen thermoplastischen Polymeren oder Polymerzusammensetzungen.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Beeinflussung des Kristalli-

sationsverhaltens von kristallisationsfähigen thermoplastischen Polymeren bzw. Polymerzusammensetzungen, bei dem ein Azinfarbstoff sowie eine ionische Flüssigkeit in ein thermoplastisches kristallisationsfähiges Matrixpolymer bzw. eine Polymerzusammensetzung eingearbeitet wird. Zudem werden Verwendungs-
5 zwecke der zuvor genannten Additivzusammensetzung, bestehend aus einem Azinfarbstoff sowie einer ionischen Flüssigkeit angegeben.

Thermoplastische Kunststoffe liegen entweder in amorpher oder (teil-) kristalliner Form vor. In amorphen Kunststoffen sind die Polymerketten ungeordnet. Amorphe Polymere wie z.B. Polystyrol, PVC oder Polycarbonat sind häufig transparent, glänzend, mechanisch spröde und weisen oft eine geringe chemische Beständigkeit auf. Bei der Verarbeitung im Schmelzprozess ist die Fließfähigkeit vergleichsweise eher niedrig, jedoch ist z.B. die Schwindung eines mit diesen amorphen Kunststoffen hergestellten Formteils gering, d. h. von Vorteil. Bei (teil-)kristallinen Kunststoffen sind die Polymerketten in sogenannten Lamellen in geordneter Weise aneinandergelagert. (Teil-)kristalline Polymere wie Polypropylen, Polyester oder Polyamid sind meist opak mit einem zähen, harten mechanischen Verhalten und guter chemischer Beständigkeit. Die Fließfähigkeit bei der Schmelzverarbeitung ist häufig hoch, aber die Schwindung im Formteil ausgeprägt. Teilkristalline Polymere weisen neben kristallinen Bereichen auch eine amorphe Phase auf. Die Eigenschaften von teilkristallinen Polymeren werden dann u.a. vom Anteil der Kristallite im Verhältnis zu den amorphen Anteilen, dem sogenannten Kristallisationsgrad, der Form der Kristallite (sogenannte Sphärolite), der Größe, der Anzahl und der Verteilung der Kristallite in der amorphen Matrix bestimmt.
10
15
20
25

Um bestimmte Eigenschaften von Kunststoffen bei der Verarbeitung und in der Anwendung gezielt anzupassen, kann dann u.a. das Kristallisationsverhalten von Kunststoffen durch die Verarbeitungsbedingungen, aber auch mit entsprechenden Additiven beeinflusst werden. Beispielsweise werden häufig sogenannte Nukleierungsmittel (oder Keimbildner) dem Kunststoff zugegeben. Diese Zusätze können dann die Zykluszeiten im Herstellungsprozess verringern, die Transparenz des Kunststoffs erhöhen, die mechanischen Eigenschaften und die Wärmeformbeständigkeit verbessern (siehe z.B. J. Kurja, N. A. Mehl, Nucleating agents for semicrystalline polymers in Plastic Additives Handbook, 6th Edition, H. Zweifel, R.D. Maier, M. Schiller (Herausgeber),
30
35

München 2009, Seite 967-990). Als Nukleierungsmittel wird eine Vielzahl an chemischen Substanzklassen eingesetzt wie z.B. Sorbitolderivate, Metallphosphate oder Arylamide in Polypropylen, Alkalimetallsalze wie z.B. Natriumbenzoat in Polyethylenterephthalat (PET) und Talk oder Erdalkalisalze von Adipinsäure bei Polyamiden. Physikalische und chemische Vorgänge der Nukleierung von Polymeren sind z.B. in J.P. Mercier, Pol. Eng. Sci. 1990, 30, 270-278 beschrieben.

Andererseits kann es auch für bestimmte Anwendungen oder zum Erreichen bestimmter Kunststoff-Eigenschaften erwünscht sein, die Kristallisation von teilkristallinen Polymeren zu verhindern oder zu verzögern. Allerdings gibt es hierzu nur sehr wenige Additive, die dies bewirken können. Bei Polyestern wird beispielsweise die Kristallisation durch Zugabe von SAN oder Polystyrol eingeschränkt (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), bei Polyamiden werden aromatische Verbindungen (US 2005/02344159) u.a. für diesen Zweck vorgeschlagen.

Zur Herstellung von (teil-)kristallinen Polymeren insbesondere Polyamiden mit verzögerter Kristallisation bzw. erniedrigtem Kristallisationspunkt wurden verschiedene Substanzklassen untersucht wie z.B. polycyclische Aromaten (US 2005/02344159), darunter vor allem Farbstoffe wie Nigrosin (K. Sukata et al. J. Appl. Pol. Sci. 2006, 101, 3270-3274) oder diverse Metallsalze (DE 2012105, DE 2229803) wie z.B. Lithiumsalze (Y.Z. Xu et al. J. Appl. Pol. Sci. 2000, 77, 2685-2690). Die bisher beschriebenen Zusätze erfüllen jedoch nicht alle Anforderungen, insbesondere besteht ein Bedarf mit möglichst geringen Zusatzmengen eine signifikante Erniedrigung der Kristallisationstemperatur bzw. Verzögerung der Kristallisation zu erreichen. Geringe Zusatzmengen sind von Vorteil, da dadurch sonstige Polymereigenschaften geringer beeinflusst werden und weiterhin Kostenvorteile damit verbunden sind.

Bisher wurden ionische Flüssigkeiten in Polymeren zu unterschiedlichen Zwecken eingesetzt, z.B. beschreiben JP 20100202714, JP 2003313724, JP 2013253225, JP 2010209219 und WO 2011/069960 antistatische Polymerzusammensetzungen, die z.B. zur Verbesserung der Antistatikwirkung von

ionischen Blockcopolymeren u.a. ionische Flüssigkeiten oder Metallsalze enthalten können. WO 2014/198539 beschreibt in ähnlicher Form den Einsatz von Polyamiden oder Polyurethanen zusammen mit ionischen Flüssigkeiten als leitfähige Füllstoffe für Beschichtungen.

5

WO 2004/005391 und CN 101580966 beschreiben eine Polymerzusammensetzung, wobei ionische Flüssigkeiten als Weichmacher eingesetzt werden. In WO 2004/005391 erfolgt allerdings durch die ionische Flüssigkeit bei 15 % Zusatz nur eine sehr geringe Erniedrigung der Schmelztemperatur eines Polyamid-Copolymeren.

10

CN 104073900 und auch WO 2004/005391 beanspruchen den Zusatz von ionischen Flüssigkeiten zu Polyamiden mit biozider Wirkung.

15

WO 2014/120488, WO 2012/021146, US 2011/0039467 beschreiben die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Flammenschutzmittel in Kunststoffen.

US 2014/0128519, WO 2012/084777 und WO 2012/084776 beanspruchen Nanokomposite mit Carbon Nanotubes bzw. auf Basis von anderen Additiven wie Ruß und ionischen Flüssigkeiten zur verbesserten Herstellbarkeit bzw. Leitfähigkeit.

20

US 2006/0173108 beschreibt die Kombination von Sorbitol-Nukleierungsmitteln u.a. mit ionischen Flüssigkeiten zur Verbesserung der Nukleierungswirkung, d. h. zur Erhöhung der Kristallisationstemperatur von Polypropylen.

25

WO 2006/107759 beschreibt Urethanacrylate mit einem Antinukleierungsmittel für die Stereolithographie. Beispielhaft wird 1,3-Dichlor-2-propanolphosphat als Antinukleierungsmittel erwähnt. Die Aufgabe des Antinukleierungsmittels liegt dabei darin die Kristallisation im ungehärteten Harz zu verhindern, bei den Anwendungen handelt es sich nicht um thermoplastische Produkte.

30

J. Dou und Z. Liu beschreiben in Pol. Intern. 62, 2013, 1698-1710, dass der Zusatz von ionischen Flüssigkeiten als Matrix zur Polykondensation von Polyestern zur Kristallisationsbeschleunigung führt.

35

S. K. Chaurasia et al. beschreiben in Cryst. Eng. Comm. 2013, 15, 6022-6034, J. Pol. Sei. B: Pol. Phys. 2011, 49, 291-300, RSC Adv., 2015, 5, 8263-8277 und J. Raman Spectrosc. 201 1, 42, 2168-2172 die Verlangsamung der Kristallisationskinetik von Polyethylenoxid (PEO) und des entsprechenden Elektrolyts mit Lithiumperchlorat durch die Zugabe von 1-Butyl-3 methylimidazolium hexafluorophosphat und in Solid State Ionics 183 (2011) 32-39 eine Verringerung der Kristallinität eines Polyethylenoxid (PEO) durch die Zugabe von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtosylat (EMIM-TY). Vergleichbare Ergebnisse präsentieren A. Karmakar und A. Ghosh in AIP Advances 2014, 4, 087112 mit der Zugabe von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluormethanesulfonat zu einem Polyethylenoxid-LiCF₃SO₃-Elektrolyt.

M. Yousfi et al. beschreiben in Chem. Eng. J. 255 (2014) 513-524 eine Reduktion der Kristallisationstemperatur und Kristallisationskinetik der Polypropylene (PP) und der Polyamid 6 (PA6)-Phase in einem 80/20-Blend der beiden Polymere durch das Compoundieren mit Trihexyltetradecylphosphonium bis (trifluormethylsulfonyl)imid und Trihexyltetradecylphosphonium-bis 2,4,4-(trimethylpentyl)phosphinat.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, verbesserte Zusätze oder Additive zur Kristallisationsverzögerung bzw. zur Erniedrigung des Kristallisationspunktes von (teil-)kristallinen Polymeren insbesondere von Polyamiden und daraus resultierende Kunststoffzusammensetzungen zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird hinsichtlich einer Polymerzusammensetzung mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Zudem wird mit Patentanspruch 11 eine Additivzusammensetzung zur Kristallisationsverzögerung und/oder zur Erniedrigung des Kristallisationspunktes von kristallisationsfähigen thermoplastischen Polymeren oder Polymerzusammensetzungen angegeben. Mit Patentanspruch 14 betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Kristallisationsverzögerung und/oder zur Erniedrigung des Kristallisationspunktes eines kristallisationsfähigen thermoplastischen Polymeren, Verwendungszwecke dieser Additivzusammensetzung werden mit Patentanspruch 16 angegeben.

Die Erfindung betrifft somit eine Polymerzusammensetzung, enthaltend oder bestehend aus

- a) einer Matrix aus mindestens einem kristallisationsfähigen thermoplastischen Polymeren,
- b) mindestens einem Azinfarbstoff, und
- c) mindestens einer ionischen Flüssigkeit.

Kristallisationsfähige thermoplastische Polymere weisen dabei einen Kristallitschmelzpunkt auf, der beispielsweise durch Differential Scanning Calorimetry (DSC) oder durch Differential Mechanical Analysis (DMA) nachgewiesen werden kann.

Die unter Merkmal b) gelisteten Azinfarbstoffe sind handelsübliche Produkte und beispielsweise in H. Bernetz, Azine Dyes, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (DOI 10.1002/14356007.a03_213.pub3) beschrieben. Bevorzugte Azinfarbstoffe sind Induline und Nigrosine, ganz besonders bevorzugt sind Nigrosine. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung hinsichtlich der erfindungsgemäß eingesetzten Azinfarbstoffe wird auf die Definition der zuvor genannten Literaturstelle verwiesen.

Zusätzlich kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung Metallsalze enthalten. Es kann sich dabei um anorganische oder organische Salze handeln. Bevorzugte ein-, zwei-, drei- oder vierwertige Metallsalze sind insbesondere Alkali- und Erdalkalisalze, sowie Zink-Salze, ganz besonders bevorzugt sind Alkali- und Erdalkalihalogenide wie z.B. Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Magnesiumchlorid und Calciumchlorid. Diese Salze sind im Handel erhältlich.

Überraschenderweise konnte festgestellt werden, dass die Kombination eines Azinfarbstoffes und mit einer ionischen Flüssigkeit zu einer merklichen Erniedrigung des Kristallisationspunktes bzw. zur Kristallisationsverzögerung bei zur kristallisationsfähigen Polymeren führt. Überraschend hierbei war insbesondere, dass die Kombination von ausgewählten Farbstoffen wie z.B. Nigrosin mit ionischen Flüssigkeiten zu einem synergistischen Einfluss auf die Kristallisation von kristallisationsfähigen Thermoplasten, insbesondere bei Polyami-

den führt.

In keiner der o. a. Literaturstellen wird eine synergistische Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung berichtet. Da zudem mehrere Literaturstel-

5 len die gegenteilige Wirkung von ionischen Flüssigkeiten, d. h. eine Kristallisationsbeschleunigung zeigen, ist der hier gefundene Synergismus als besonders überraschend anzusehen.

Es werden somit neue Kombinationen zur Erniedrigung der Kristallisations-

10 temperatur von (teil-)kristallinen Polymeren vorgeschlagen, die gegenüber heutigen Produkten in vergleichsweise niedrigen Einsatzkonzentrationen eine hohe Wirkung erzielen. Durch die geringen Einsatzkonzentrationen werden andere Polymereigenschaften nicht oder geringer negativ beeinflusst als im herkömmlichen Fall. Die eingesetzten Zusammensetzungen sind kostengünstig großtechnisch verfügbar.

15

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist der mindestens eine Azinfarbstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenazin-

20 Farbstoffen, Oxazin-Farbstoffen, Thiazin-Farbstoffen und/oder Bisazin-Farbstoffen.

Insbesondere sind als Azinfarbstoff Nigrosine und/oder Induline einsetzbar, wobei Nigrosine insbesondere bevorzugt sind.

Bevorzugt ist die mindestens eine ionische Flüssigkeit dabei ausgewählt aus der Gruppe c) bestehend aus Verbindungen aus einem organischen Kation und einem organischen oder anorganischen Anion mit einem Schmelzpunkt bei Normaldruck von kleiner 150 °C.

25

Bevorzugt ist das organische Kation ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyltri-(1-butyl)ammonium, 2-Hydroxyethylammonium, 1-Methylimidazolium, 1-Ethylimidazolium, 1-(1-Butyl)imidazolium, 1-(1-Octyl)-imidazolium, 1-(1-Dodecyl)imidazolium, 1-(1-Tetradecyl)imidazolium, 1-(1-Hexadecyl)imidazolium, 1,3-Dimethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-

30 (1-Butyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-butylimida-

35

- zolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-octylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-octylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-octylimidazolium, 1,2-Dimethylimidazolium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Octyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1,4-Dimethylimidazolium, 1,3,4-Trimethylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-ethylimidazolium, 3-Butylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-octylimidazolium, 1,4,5-Trimethylimidazolium, 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-ethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-butylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-octylimidazolium, Ethyltributylphosphonium, Tetrabutylphosphonium, Tetraoctylphosphonium, Tributylmethylphosphonium, Tributyltetradecylphosphonium, Trihexyl-Tetradecylphosphonium, 1-Butyl-1-methylpiperidinium oder 1-Methyl-1-propylpiperidinium.
- Das organische oder anorganische Anion ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat, Tetrachloroaluminat, Thiocyanat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Methansulfonat, Formiat, Acetat, Dimethylphosphat, Diethylphosphat, p-Toluolsulfonat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid oder Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat.
- Insbesondere ist die ionische Flüssigkeit ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1-Ethyl-3-methylimidazolium, Trihexyltetradecylphosphonium oder 1-Methyl-1-propylpiperidinium als Kation und Chlorid, Hexafluorophosphat, Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid oder Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat als Anion.
- Besonders bevorzugte ionische Flüssigkeiten sind Handelsprodukte, die z.B. von BASF SE, Ludwigshafen oder von Iolitec, Heilbronn bezogen werden können.

Das ggf. zusätzliche Metallsalz ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallsalzen, Erdalkalimetallsalzen sowie Übergangsmetallsalzen, bevorzugt Alkalihalogeniden oder -pseudohalogeniden, Erdalkalimetallhalogeniden oder -pseudohalogeniden sowie Übergangsmetallhalogeniden oder -pseudohalogeniden, insbesondere Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Lithiumbenzoat, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid und/oder Zinkchlorid.

Hinsichtlich des Mischungsverhältnisses der Gesamtheit des Azinfarbstoffes zur mindestens einen ionischen Flüssigkeit sind Gewichtsverhältnisse von 1:99 bis 99:1, bevorzugt von 10:90 bis 90:10, weiter bevorzugt von 80:20 bis 20:80 bevorzugt. Für den Fall, dass zusätzlich zum mindestens einen Azinfarbstoff ein oder mehrere der zuvor genannten Metallsalze anwesend sind, umfasst das voranstehend angegebene Gewichtshhältnis die Summe aller Azinfarbstoffe und Metallsalze, bezogen auf die ionische Flüssigkeit.

Bevorzugte kristallisationsfähige thermoplastische Polymere der Polymermatrix sind dabei ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

a) Polyamide wie z.B. Polyamid-6, 6.6, 6.10, 4.6, 4.10, 6.12, 12.12, Polyamid 11, Polyamid 12 sowie (teil-)aromatische Polyamide wie z.B. Polyphthalamide, z.B. hergestellt aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und aliphatischen Diaminen oder aus aliphatischen Dicarbonsäuren wie z.B. Adipinsäure oder Sebazinsäure und aromatischen Diaminen wie z.B. 1,4- oder 1,3-Diaminobenzol, sowie Blends von unterschiedlichen Polyamiden, insbes. von PA-6 und PA-6.6,

b) Polymere aus Olefinen oder Diolefinen wie z.B. Polyethylen (LDPE, LLDPE, VLDPE, ULDPE, MDPE, HDPE, UHMWPE), Metallocen-PE (m-PE), Polypropylen

c) Polyacetale, wie z.B. Polyoxymethylen (POM) oder Copolymere mit z.B. Butanal,

d) Polyphenylenoxide und Blends mit Polystyrol oder Polyamiden,

e) Polyimide, Polyamid-imide, Polyetherimide, Polyesterimide, Poly(ether)ketone, Polyarylsulfone, Polyphenylensulfid, Polybenzimidazole, Polyhydantoine,

f) Polyester aus aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren oder Diolen oder aus Hydroxy-Carbonsäuren wie z.B.

Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polypropylenterephthalat (PPT), Polyethylennaphthylat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoat, Polyhydroxynaphthylat, Polymilchsäure (PLA), Polyhydroxybutyrat (PHB), Polyhydroxyvalerat (PHV),

g) sowie Mischungen, Kombinationen oder Blends aus zwei oder mehr der zuvor genannten Polymere oder auch um Kombinationen oder Blends der (teil-)kristallinen Polymeren mit amorphen Polymeren z.B. auf der Basis von Polystyrolen, halogenhaltigen Polymeren wie PVC, Polyurethanen oder Polycarbonaten.

Sofern es sich bei den o.a. Polymeren um Copolymere handelt, können diese in Form von statistischen („random“), Block- oder „tapered“ Strukturen vorliegen oder als Stereoblockcopolymere.

Sofern es sich um stereoreguläre Polymere handelt, können diese in Form von isotaktischen, stereotaktischen, aber auch ataktischen Formen vorliegen.

Ggf. können die unter genannten (teil-)kristallinen Polymere auch vernetzt vorliegen. Eine Vernetzung kann dabei z.B. durch Zugabe von Radikalbildnern oder durch Strahlung wie Elektronenstrahlen, beta- oder gamma-Strahlen während der Verarbeitung oder in einen nachfolgenden Schritt erfolgen.

Die genannten Polymeren a) bis f) können dabei nicht nur als Neuware sondern auch in Form von Rezyklaten vorliegen, z.B. als Produktionsabfälle oder aus Wertstoffsammlungen („post-consumer“ Rezyklate).

Die Polymermatrix besteht dabei bevorzugt aus den zuvor genannten Polymeren, d.h. die gesamte Zusammensetzung enthält bis auf die zuvor genannten Polymere keine weiteren Polymere.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht die

Polymermatrix aus einem Polymer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamiden und Polyestern, insbesondere Polyamid 6, Polyamid 66, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat und Polymilchsäure. Hierbei sind insbesondere Polyamide bevorzugt, ganz besonders bevorzugt Polyamid 6 bzw. Polyamid 66, , sowie Blends von Polyamid-6 und Polyamid-6.6.

Zudem ist bevorzugt, dass die Polymerzusammensetzung

- a) 99,98 bis 70 Gew.-Teilen, bevorzugt 99,97 bis 80 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 99,94 bis 91 Gew.-Teilen einer Matrix aus mindestens einem kristallisationsfähigem thermo-plastischen Polymeren,
- b) 0,01 bis 10 Gew.-Teilen, bes bevorzugt 0,01 bis 7.5 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt 0.02 bis 3 Gew.-Teilen mindestens eines Azinfarbstoffs,
- c) 0,01 bis 10 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,01 bis 7,5 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,02 bis 3 Gew.-Teilen mindestens einer ionischen Flüssigkeit sowie
- d) und optional 0 bis 10 Gew. Teile, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,02 bis 3 Gew. Teile mindestens eines ein, zwei, drei und/oder vierwertigen Metallsalzes.

wobei sich die Gewichtsteile der Bestandteile a) bis d) zu 100 Gew.-Teilen addieren.

Insbesondre bevorzugt ist eine Polymerzusammensetzung, enthaltend oder bestehend aus

- a) 99,98 bis 70 Gew.-Teilen, bevorzugt 99,97 bis 80 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 99,94 bis 91 Gew.-Teilen einer Matrix aus mindestens einem Polyamid oder Polyester,
- b) 0,01 bis 10 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,01 bis 7,5 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,02 bis 3 Gew.-Teilen mindestens eines Nigrosins,
- c) 0,01 bis 10 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,01 bis 7,5 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,02 bis 3 Gew.-Teilen mindestens einer ionischen Flüssigkeit, sowie ggfs.
- d) 0 bis 10 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevor-

zugt 0,02 bis 3 Gew.-Teilen mindestens eines Alkali- oder Erdalkaliha-
logenids oder –pseudohalogenids,

wobei sich die Gewichtsteile der Bestandteile a) bis d) zu 100 Gew.-Teilen ad-
dieren.

5

Zusätzlich kann die Zusammensetzung weitere Zusatzstoffe beinhalten, insbe-
sondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus UV-Absorber, der Licht-
stabilisatoren, der Stabilisatoren, der Hydroxylamine, der Benzofuranone, der
Metalldesaktivatoren, der Füllstoffdesaktivatoren, der Flammenschutzmittel, der
10 Nukleierungsmittel, Schlagzähigkeitsverbesserer, Weichmacher, Gleitmittel,
Rheologiemodifikatoren, Verarbeitungshilfsmittel, Entformungshilfsmittel,
Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Verstärkungsstoffe, optische Aufheller, anti-
mikrobielle Wirkstoffe, Antistatika, Slipmittel, Antiblockmittel, Kopplungsmit-
tel, Kettenverlängerer („chain-extender“), Dispergiermittel,
15 Kompatibilisatoren, Sauerstofffänger, Säurefänger, Markierungsmittel,
Antifoggingmittel sowie Mischung und Kombinationen aus mindestens zwei
der zuvor genannten Zusatzstoffen.

20

In bevorzugter Ausführungsform enthalten die Zusammensetzungen insbe-
sondere Säurefänger, z.B. auf Basis von Salzen langkettiger Säuren wie z.B.
Calciumstearat, Magnesiumstearat, Zinkstearat, Calciumlactat oder von
Hydrotalciten und/oder Stabilisatoren aus der Gruppe der phenolischen An-
tioxidantien und der Phosphite und/oder Lichtstabilisatoren aus der Gruppe
der gehinderten Amine (HALS) und/oder Dispergiermittel und/oder Flamm-
25 schutzmittel und/oder Füllstoffe/Verstärkungsstoffe und/oder
Kettenverlängerer.

25

30

Geeignete Lichtstabilisatoren sind beispielsweise Verbindungen auf der Basis
von 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazolen, 2-Hydroxybenzophenonen, Estern
von Benzoessäuren, Acrylaten, Oxamiden und 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-
Triazinen.

35

Geeignete phenolische Antioxidantien sind beispielsweise:
Octadecyl-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, Pentaerythritol-
tetrakis[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, Tris(3,5-di-*tert*-butyl-
4-hydroxyphenyl)isocyanurat, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-

hydroxyphenyl)isocyanurat, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, Triethylenglycol-bis[3-(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionat, N,N'-Hexan-1,6-diyl-bis[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäureamid.

5

Geeignete Phosphite/Phosphonite sind beispielsweise:

Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyldialkylphosphite, Tri(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphite, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythritoldiphosphit, Tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-*tert*-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-cumylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Diisodecyloxy-pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4,6-tris(*tert*-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Tristearylsorbitoltriphosphit, Tetrakis(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-*tert*-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit, 6-Fluoro-2,4,8,10-tetra-*tert*-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 2,2'2''-Nitrilo[triethyltris(3,3'',5,5'-tetra-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit], 2-Ethylhexyl(3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl))phosphit, 5-Butyl-5-ethyl-2-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenoxy)-1,3,2-dioxaphosphiran.

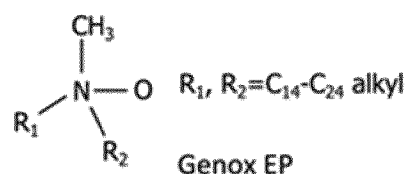
25

Weitere geeignete Stabilisatoren sind aminische Antioxidantien, wie z. B. N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methylheptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(2-naphthyl)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluolsulfamoyl)diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxydiphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-*tert*-Octylphenyl)-

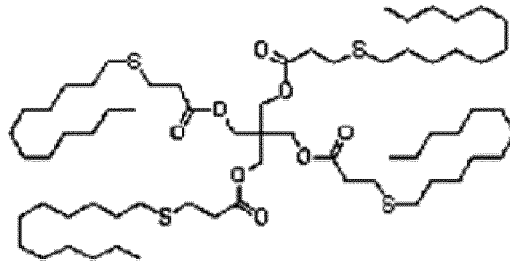
35

1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z.B. p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylamino-phenol, 4-Nonanoylamino-phenol, 4-Dodecanoylamino-phenol, 4-Octa-
 5 decanoylamino-phenol, Bis(4-methoxyphenyl)amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylaminomethyl-phenol, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, N,N,N',N'-Tetra-methyl-4,4'-diaminodiphenyl-
 methan, 1,2-Bis[(2-methyl-phenyl)amino]ethan, 1,2-Bis(phenylamino)-
 10 propan, (o-Tolyl)biguanid, Bis[4-(1',3'-dimethylbutyl)phenyl]amin, *tert*-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten *tert*-Butyl/*tert*-Octyldiphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyl-diphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten *tert*-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-
 15 1,4-benzothiazin, Phenothiazin, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten *tert*-Butyl/*tert*-Octylphenothiazinen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten *tert*-Octylphenothiazinen, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en sowie Mischungen oder Kombinationen hiervon.

Weitere geeignete aminische Antioxidantien sind Hydroxylamine bzw. N-oxide (Nitrone), wie z.B. N,N-Dialkylhydroxylamine, N,N-Dibenzylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Distearylhydroxylamin, N-Benzyl- α -phenylnitron, N-Octadecyl- α -hexadecylnitron, sowie Genox EP (Addivant)
 25 gemäß der Formel:



Weitere geeignete Stabilisatoren sind Thiosynergisten. Geeignete Thiosynergisten sind beispielsweise Distearylthiodipropionat, Dilauryldipropionat oder die Verbindung gemäß der folgenden Formel:



Weitere geeignete Stabilisatoren insbesondere für Polyamide sind Kupfersalze wie z.B. Kupfer-(I)-iodid, Kupfer-(I)-bromid oder Kupferkomplexe wie z.B. Triphenylphosphin-Kupfer-(I)-Komplexe

Geeignete gehinderte Amine sind beispielsweise 1,1-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebazat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebazat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, das Kondensationsprodukt aus 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Succinsäure, lineare oder zyklische Kondensationsprodukte von N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyldiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-di-chloro-1,3,5-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetat, Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetracarboxylat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, lineare oder zyklische Kondensationsprodukte aus N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyldiamin und 4-Morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazin das Reaktionsprodukt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4,5]decan und Epichlorhydrin.

Geeignete Dispergiermittel sind beispielsweise:

Polyacrylate, z.B. Copolymere mit langkettigen Seitengruppen, Polyacrylat-Blockcopolymere, Alkylamide: z.B. N,N'-1,2-Ethandiylbisoctadecanamid Sorbitanester, z.B. Monostearylsorbitanester, Titanate und Zirconate, reaktive Copolymere mit funktionellen Gruppen z.B. Polypropylen-co-Acrylsäure, Polypropylen-co-Maleinsäureanhydrid, Polyethylen-co-Glycidylmethacrylat, Poly-

styrol-alt-Maleinsäureanhydrid-Polysiloxane: z.B. Dimethylsilandiol-Ethylen-oxid Copolymer, Polyphenylsiloxan Copolymer, Amphiphile Copolymere: z. B. Polyethylen-block-Polyethylenoxid, Dendrimere, z.B. hydroxylgruppenhaltige Dendrimere.

5

Geeignete Flammenschutzmittel sind beispielsweise:

10

a) anorganischen Flammenschutzmittel wie z.B. $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{AlO}(\text{OH})$, MgCO_3 , Schichtsilikate wie z.B. Montmorillonit oder Sepiolit, nicht oder organisch modifiziert, Doppelsalze, wie z.B. Mg-Al-Silikate, POSS-(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) Verbindungen, Huntit, Hydromagnesit oder Halloysit sowie Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , MoO_3 , Zinkstannat, Zinkhydroxystannat,

15

b) stickstoffhaltigen Flammenschutzmittel wie z.B. Melamin, Melem, Melam, Melon, Melaminderivate, Melaminkondensationsprodukte oder Melaminsalze, Benzoguanamin, Polyisocyanurate, Allantoin, Phosphacene, insbesondere Melamincyanurat, Melaminphosphat, Dimelaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melamin-Metall-Phosphate wie z.B. Melaminaluminiumphosphat, Melaminzinkphosphat, Melaminmagnesiumphosphat, sowie die entsprechenden Pyrophosphate und Polyphosphate, Poly-[2,4-(piperazin-1,4-yl)-6-(morpholin-4-yl)-1,3,5-triazin], Ammoniumpolyphosphat, Melaminborat, Melaminhydrobromid,

20

c) Radikalbildner, wie z.B. Alkoxyamine, Hydroxylaminester, Azoverbindungen, Dicumyl oder Polycumyl, Hydroxyimide und deren Derivate wie z.B. Hydroxyimidester oder Hydroxyimidether

25

d) Phosphorhaltige Flammenschutzmitteln wie z.B. roter Phosphor, Phosphate wie z.B. Resorcindiphosphat, Bisphenol-A-diphosphat und ihre Oligomere, Triphenylphosphat, Ethylendiamindiphosphat, Phosphinate wie z.B. Salze der hypophosphorigen Säure und ihrer Derivate wie Alkylphosphinatsalzen z.B. Diethylphosphinat-aluminium oder Diethylphosphinat-Zink oder Aluminiumphosphinat, Aluminiumphosphit, Aluminiumphosphonat, Phosphonatester, oligomere und polymere Derivate der Methanphosphonsäure, 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphorylphenanthren-10-oxid (DOPO) und deren substituierte Verbindungen,

30

35

- 5 e) Halogenhaltige Flammenschutzmittel auf Chlor- und Brombasis wie z.B. polybrominierte Diphenyloxide, wie z.B. Decabromdiphenyloxid, Tris(3-bromo-2,2-bis(bromomethyl)propyl)-phosphat, Tris(tribromneopentyl)phosphat, Tetrabromphthalsäure, 1,2-Bis-(tribromphenoxy)ethan, Hexabromcyclododecan, bromiertes Diphenylethan, Tris-(2,3-dibrompropyl)isocyanurat, Ethylen-bis-(tetrabromophthalimid), Tetrabromo-bisphenol A, bromiertes Polystyrol, bromiertes Polybutadien bzw, Polystyrol-bromiertes Polybutadien-Copolymere, bromierter Polyphenylenether, 10 bromiertes Epoxidharz, Polypentabrombenzylacrylat, ggf. in Kombination mit Sb_2O_3 und/oder Sb_2O_5 ,
- f) Borate wie z.B. Zinkborat oder Calciumborat, ggf. auf Trägermaterial wie z.B. Silica
- 15 g) Schwefelhaltige Verbindungen wie z.B. elementarer Schwefel, Disulfide und Polysulfide, Thiuramsulfid, Dithiocarbamate, Mercaptobenzthiazol und Sulfenamide,
- h) Antidrip-Mitteln wie z.B. Polytetrafluorethylen,
- i) siliciumhaltige Verbindungen wie z.B. Polyphenylsiloxane,
- 20 j) Kohlenstoffmodifikationen wie z.B. Carbon-Nanoröhren (CNT) oder Graphen
- sowie Kombinationen oder Mischungen hieraus.

- 25 Geeignete Metalldesaktivatoren sind beispielsweise N,N'-Diphenyloxamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)oxalyldihydrazid, Oxanilid, Isophthaloyldihydrazid, Sebacoil-bisphenylhydrazid, N,N'-Diacetyladi-poyldihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)-oxylyldihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)thiopropionylhydrazid.
- 30 Geeignete Kettenverlängerer für den linearen Molekulargewichtsaufbau von Polykondensationspolymeren wie Polyestern oder Polyamiden sind beispielsweise Diepoxide, Bis-Oxazoline, Bis-Oxazolone, Bis-Oxazine, Diisocyanate, Dianhydride, Bis-Acylactame, Bis-Maleimide, Dicyanate, Carbodiimide. Weitere geeignete Kettenverlängerer sind polymere Verbindungen wie z.B. Polystyrol-Polyacrylat-Polyglycidyl(meth)acrylat- Copolymere, Polystyrol-
- 35

Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Polyethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

5 Geeignete Pigmente können anorganischer oder organischer Natur sein. Geeignete anorganische Pigmente sind beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Zinksulfid, Eisenoxid, Ultramarin, Ruß. Geeignete organische Pigmente sind beispielsweise Anthrachinone, Anthanthrone, Benzimidazolone, Chinacridone, Diketopyrrolopyrrole, Dioxazine, Indanthrone, Isoindolinone, Azo-
10 Verbindungen, Perylene, Phthalocyanine oder Pyranthrone. Weitere geeignete Pigmente sind Effektpigmente auf Metallbasis oder Perlglanzpigmente auf Metalloxid-Basis.

Optische Aufheller sind beispielsweise Bisbenzoxazole, Phenylcumarine oder Bis(styryl)biphenyle.

15 Geeignete Füllstoffdesaktivatoren sind beispielsweise Epoxide wie z.B. Bisphenol-A-diglycidylether, Polysiloxane, Polyacrylate insbesondere Blockcopolymere wie Polymethacrylsäure-polyalkylenoxid oder Polystyrol-Polyacrylat-Polyglycidyl(meth)acrylat-Copolymere.

20 Geeignete Antistatika sind beispielsweise ethoxylierte Alkylamine, Fettsäureester, Alkylsulfonate und Polymere wie z.B. Polyetheramide oder Copolymere, die Salze der Acrylsäure beinhalten, wie z.B. Polyethylen-Polyacrylat-Polyacrylat-Na-Copolymere.

25 Geeignete Füllstoffe und Verstärkungsstoffe sind beispielsweise synthetische oder natürliche Materialien wie z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Glaskugeln (massiv oder hohl), Talkum, Glimmer, Kaolin, Bariumsulfat, Metalloxide und Metallhydroxide, Ruß, Graphit, Kohlenstoffnanoröhrchen, Graphen, Holzmehl oder Fasern von Naturprodukten wie z.B. Cellulose oder synthetische Fasern, sowie Metallfasern. Weitere geeignete Füllstoffe sind
30 Hydrotalcite oder Zeolithe oder Schichtsilikate wie z.B. Montmorillonit, Bentonit, Beidelit, Mica, Hectorit, Saponit, Vermiculit, Ledikit, Magadit, Illit, Kaolinit, Wollastonit, Attapulgit, Sepiolit.

35 Geeignete Entformungshilfsmittel sind beispielsweise Montanwachse.

Diese erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung eignet sich insbesondere zur Weiterverarbeitung zu speziellen Formteilen, wie z.B. Spritzgussteilen, Folien oder Filmen, Schäumen, Fasern, Kabeln und Rohren, Profilen, Hohlkörpern, Bändchen, Membranen, wie z.B. Geomembranen, die über Extrusion, Spritzguss, Blasformen, Kalandrieren, Pressverfahren, Spinnprozesse, Rotomoulding oder Streich- und Beschichtungsprozesse hergestellt werden z.B. für die Elektro- und Elektronikindustrie, Bauindustrie, Transportindustrie (Auto, Flugzeug, Schiff, Bahn), für medizinische Anwendungen, für Haushalts- und Elektrogeräte, Fahrzeugteile, Konsumartikel, Verpackungen, Möbel, Textilien. Diese Formteile zählen ebenso zur vorliegenden Erfindung.

Eine weitere bevorzugte Anwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind Polymerwerkstoffe, die für die generative Fertigung („Additives Manufacturing“)-Verfahren eingesetzt werden, wie z.B. Lasersintern oder 3D-Druck.

Eine weitere bevorzugte Anwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind Polymerwerkstoffe, die sich zum Kunststoffschweißen wie z.B. Laserschweißen eignen.

Die vorliegende Erfindung betrifft zudem eine Additivzusammensetzung zur Kristallisationsverzögerung und/oder zur Erniedrigung des Kristallisationspunktes von kristallisationsfähigen thermoplastischen Polymeren oder Polymerzusammensetzungen, bestehend aus oder enthaltend

- a) mindestens einem Azinfarbstoff sowie
- b) mindestens einer ionischen Flüssigkeit.

Überraschenderweise konnte festgestellt werden, dass diese Additivzusammensetzung in der Lage ist, das Kristallisationsverhalten von kristallisationsfähigen thermoplastischen Polymeren oder Polymerzusammensetzungen dahingehend zu beeinflussen, dass die Zugabe einer erfindungsgemäßen Additivzusammensetzung zur Kristallisationsverzögerung und/oder zur Erniedrigung des Kristallisationspunktes des thermoplastischen Polymeren führt. Weiterhin können durch diesen Zusatz bzw. das dadurch ausgelöste Kristallisationsverhalten weitere Eigenschaften des Kunststoffs beeinflusst werden, wie

z.B. die Oberflächenbeschaffenheit, Oberflächengüte, weniger sichtbare Bindenähte, Glanz, verreingerter Schrumpf bei der Herstellung, verbesserte mechanische Eigenschaften, elektrische Eigenschaften, rheologische Eigenschaften, verbessertes Alterungsverhalten, thermische Stabilität. Weiterhin kann ein erhöhter amorpher Anteil im teilkristallinen Kunststoff erreicht werden.

Bevorzugte Vertreter der Azinfarbstoffe, Metallsalze und ionischen Flüssigkeiten wurden bereits voranstehend beschrieben.

Das Gewichtsverhältnis der Gesamtheit des mindestens einen Azinfarbstoffes zur mindestens einen ionischen Flüssigkeit beträgt von 1:99 bis 99:1, bevorzugt von 10:90 bis 90:10, weiter bevorzugt von 80:20 bis 20:80.

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenso Verfahren zur Kristallisationsverzögerung und/oder zur Erniedrigung des Kristallisationspunktes eines kristallisationsfähigen thermoplastischen Polymeren, bei dem eine zuvor beschriebene erfindungsgemäße Additivzusammensetzung in eine Polymermatrix, enthaltend oder bestehend aus mindestens einem kristallisationsfähigem thermoplastischen Polymeren zugegeben wird, die Polymermatrix in die Schmelze überführt und anschließend abgekühlt wird. Alternativ hierzu ist es ebenso möglich, die zuvor genannte Additivzusammensetzung in eine in schmelzflüssigem Zustand befindliche Polymermatrix, enthaltend oder bestehend aus mindestens einem kristallisationsfähigem thermoplastischen Polymeren eingearbeitet und anschließend abgekühlt wird.

Für den Fall, dass der Polymerzusammensetzung weitere Bestandteile zugefügt werden, können diese separat, in Form von Flüssigkeiten, Pulvern, Granulaten oder kompaktierten Produkten oder zusammen mit der erfindungsgemäßen Additivzusammensetzung wie zuvor beschrieben den Polymeren zugesetzt werden.

Die Einarbeitung der oben beschriebenen Additivzusammensetzung und ggf. der zusätzlichen Additive in den Kunststoff erfolgt durch übliche Verarbeitungsmethoden, wobei das Polymere aufgeschmolzen und mit der erfindungsgemäßen Additivzusammensetzung und den ggf. weiteren Zusätzen gemischt wird, vorzugsweise durch Mischer, Knetter und Extruder. Als Verar-

beitungsmaschinen bevorzugt sind Extruder wie z.B. Einschneckenextruder, Zweischneckenextruder, Planetwalzenextruder, Ringextruder, Co-Kneter, die vorzugsweise mit einer Vakuumentgasung ausgestattet sind. Die Verarbeitung kann dabei unter Luft oder ggf. unter Inertgasbedingungen erfolgen.

5

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Additivzusammensetzungen in Form von sogenannten Masterbatchen oder Konzentraten, die beispielsweise 10-90 % der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einem Polymeren enthalten, hergestellt und eingebracht werden.

10

Zudem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer erfindungsgemäßen Additivzusammensetzung zur Kristallisationsverzögerung und/oder Verringerung der Kristallisationsgeschwindigkeit und/oder zur Erniedrigung des Kristallisationspunktes von kristallisationsfähigen thermoplastischen Polymeren.

15

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungsformen näher beschrieben, ohne die Erfindung jedoch auf die dargestellten bevorzugten Parameter zu beschränken.

20

Ausführungsbeispiele: Herstellung und Prüfung von Polyamidformmassen mit verringerter Kristallisationstemperatur

25

Ein Polyamid 6 (Alphaion 27, Grupa Azoty ATT Polymers GmbH) wurde mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (Ioli yt 0093, IOLITEC Heilbronn) und/oder Nigrosin in der Schmelze gemischt. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 1 beschrieben. Die Verarbeitung in der Schmelze wurde mit einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder (Thermo Scientific Process 11) durchgeführt. Die Schneckendrehzahl betrug 450 min⁻¹, bei einem Durchsatz von 800 gh⁻¹ und einer Schmelzetemperatur von 260°C. Die heiße Schmelze wurde dann in einem Wasserbad gekühlt und anschließend stranggranuliert.

30

35

Die thermische Analyse der Compounds wurde mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) durchgeführt. Zur Untersuchung des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens wurde eine DSC 822e (Mettler-Toledo AG) mit einem konstanten Stickstoffdurchfluss von 20 ml min⁻¹ und einer Stickstoffkühlung verwendet. Die Temperatur und der Wärmestrom wurden mit

Indium und Zink kalibriert. Die Probemenge betrug immer 5 mg mit einer Abweichung von $\pm 0,1$ mg. Verwendet wurde ein Aluminium-Tiegel. Die Proben wurden mit $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ von 0°C auf 270°C erhitzt und dort für 3 min gehalten. Danach wurde die Probe mit $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ wieder auf 0°C abgekühlt. Dieser Zyklus wurde zweimal wiederholt. Die Analyse der Kennwerte Schmelztemperatur T_s , Peakkristallisationstemperatur T_{PC} und Kristallisationsenthalpie ΔH_c (Jg^{-1}) wurde anhand des zweiten Heiz- und Kühlzyklus vorgenommen. Der erfindungsrelevante Kennwert T_{PC} ist in Tabelle 1 für alle Beispiele dargestellt.

5

10

Tabelle 1

Beispiel	Additiv(e)	Gew.[%]	T _{PC} [°C]
Vergleichsbeispiel 1	Nigrosin	0,5	181,2
Vergleichsbeispiel 2	Nigrosin	3,0	180,4
Vergleichsbeispiel 3	1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid	0,5	184,6
Vergleichsbeispiel 4	1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid	1,5	182,9
Vergleichsbeispiel 5	1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid	3,0	181,8
Vergleichsbeispiel 6	1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat	1,5	182,9
Vergleichsbeispiel 7	1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat	3,0	180,0
Erfindungsgemäßes Beispiel 1	Nigrosin / 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid	0,5	180,1
Erfindungsgemäßes Beispiel 2	Nigrosin / 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid	1,5	178,3
Erfindungsgemäßes Beispiel 3	Nigrosin / 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid	3,0	175,8
Erfindungsgemäßes Beispiel 4	Nigrosin / 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid 1:2	3,0	180,2
Erfindungsgemäßes Beispiel 5	Nigrosin / 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid 2:1	3,0	173,7
Erfindungsgemäßes Beispiel 6	Nigrosin / 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat 1:1	3,0	176,4

Für die o. g. Beispiele wurden die folgenden Produkte verwandt:

- 5 Nigrosin : NIGROSINBASE BA01 (LANXESS Deutschland GmbH)
 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid: IoLiLyt 0093 (IOLITEC, Heilbronn)
 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat: 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate (TCI Europe N.V.)

- 10 Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen überraschenderweise bei gleichen Konzentrationen eine deutlich verringerte Kristallisationstemperatur im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen, welche nur eine der beiden Komponenten der erfindungsgemäßen Beispiele enthalten.

Patentansprüche

5

1. Polymerzusammensetzung, enthaltend oder bestehend aus

a) einer Matrix aus mindestens einem kristallisationsfähigem thermoplastischen Polymeren,

b) mindestens einem Azinfarbstoff sowie

10

c) mindestens einer ionischen Flüssigkeit.

2. Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Azinfarbstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenazin-Farbstoffen, Oxazin-Farbstoffen, Thiazin-Farbstoffen und/oder Bisazin-Farbstoffen, insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Nigrosinen und/oder Indulinen.

15

3. Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine ionische Flüssigkeit ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen aus einem organischen Kation und einem organischen oder anorganischen Anion mit einem Schmelzpunkt bei Normaldruck von kleiner 150 °C, wobei

20

das organische Kation bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyltri-(1-butyl)ammonium, 2-Hydroxyethylammonium, 1-Methylimidazolium, 1-Ethylimidazolium, 1-(1-Butyl)imidazolium, 1-(1-Octyl)imidazolium, 1-(1-Dodecyl)imidazolium, 1-(1-Tetradecyl)imidazolium, 1-(1-Hexadecyl)imidazolium, 1,3-Dimethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-

25

30

- 3-octylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-octylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-octylimidazolium, 1,2-Dimethylimidazolium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Octyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1,4-Dimethylimidazolium, 1,3,4-Trimethylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-ethylimidazolium, 3-Butylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-octylimidazolium, 1,4,5-Trimethylimidazolium, 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-ethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-butylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-octylimidazolium, Ethyltributylphosphonium, Tetrabutylphosphonium, Tetraoctylphosphonium, Tributylmethylphosphonium, Tributyltetradecylphosphonium, Trihexyltetradecylphosphonium, 1-Butyl-1-methylpiperidinium oder 1-Methyl-1-propylpiperidinium
- und das organische oder anorganische Anion bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat, Tetrachloroaluminat, Thiocyanat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Methansulfonat, Format, Acetat, Dimethylphosphat, Diethylphosphat, p-Toluolsulfonat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid oder bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat
- wobei die ionische Flüssigkeit insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1-Ethyl-3-methylimidazolium, Trihexyltetradecylphosphonium oder 1-Methyl-1-propylpiperidinium als Kation und Chlorid, Hexafluorophosphat, Bis(trifluormethylsulfonyl)imid oder Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat als Anion.
4. Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein ein-, zwei-, drei- und/oder vierwertige Metallsalz, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallsalzen, Erdalkalimetallsalzen sowie Übergangsmetallsalzen, enthalten ist oder die Polymerzusammensetzung aus den genannten Komponenten besteht.

5. Polymerzusammensetzung nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine ein-, zwei-, drei- und/oder vierwertige Metallsalz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallhalogeniden oder -pseudohalogeniden, Erdalkalimetallhalogeniden oder -pseudohalogeniden sowie Übergangsmetallhalogeniden oder -pseudohalogeniden, insbesondere Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Lithiumbenzoat, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid und/oder Zinkchlorid.
6. Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Gesamtheit des mindestens einen Azinfarbstoffes und des ggf. vorhandenen mindestens einen ein-, zwei-, drei- und/oder vierwertigen Metallsalzes zur mindestens einen ionischen Flüssigkeit von 1:99 bis 99:1, bevorzugt von 10:90 bis 90:10, weiter bevorzugt von 80:20 bis 20:80 beträgt.
7. Polymerzusammensetzung nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine kristallisationsfähige thermoplastische Polymere der Polymermatrix ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
- a) Polyamide wie z.B. Polyamid-6, 6.6, 6.10, 4.6, 4.10, 6.12, 12.12, Polyamid 11, Polyamid 12 sowie (teil-)aromatische Polyamide wie z.B. Polyphthalamide, z.B. hergestellt aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und aliphatischen Diaminen oder aus aliphatischen Dicarbonsäuren wie z.B. Adipinsäure oder Sebazinsäure und aromatischen Diaminen wie z.B. 1,4- oder 1,3-Diaminobenzol, sowie Blends von unterschiedlichen Polyamiden, insbes. von PA-6 und PA-6.6,
- b) Polymere aus Olefinen oder Diolefinen wie z.B. Polyethylen (LDPE, LLDPE, VLDPE, ULDPE, MDPE, HDPE, UHMWPE), Metallocen-PE (m-PE), Polypropylen
- c) Polyacetale, wie z.B. Polyoxymethylen (POM) oder POM-Copolymere mit z.B. Butanal,

- d) Polyphenylenoxide und Blends mit Polystyrol oder Polyamiden,
- e) Polyimide, Polyamid-imide, Polyetherimide, Polyesterimide, Poly(ether)ketone, Polyarylsulfone, Polyphenylensulfid, Polybenzimidazole, Polyhydantoine,
- 5 f) Polyester aus aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren oder Diolen oder aus Hydroxy-Carbonsäuren wie z.B. Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Polypropylenterephthalat (PPT), Polyethylennaphthylat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoat,
- 10 Polyhydroxynaphthylat, Polymilchsäure (PLA), Polyhydroxybutyrat (PHB), Polyhydroxyvalerat (PHV),
- g) sowie Mischungen, Kombinationen oder Blends aus zwei oder mehr der zuvor genannten Polymere wie z.B. Polyamid 6/6.6, Polyamid/Polypropylen, PBT/PET.
- 15 8. Polymerzusammensetzung nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermatrix aus einem Polymer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamiden und Polyestern, insbesondere Polyamid 6, Polyamid 66, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat und Polymilchsäure,
- 20 besteht.
- 9. Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend oder bestehend aus
- a) 99,98 bis 70 Gew.-Teilen, bevorzugt 99,97 bis 80 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 99,94 bis 91 Gew.-Teilen einer Matrix aus mindestens einem kristallisationsfähigem thermo-plastischen Polymeren,
- 25 b) 0,01 bis 10 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,01 bis 7,5 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,02 bis 3 Gew.-Teilen mindestens eines Azinfarbstoffs,

- 5

c) 0,01 bis 10 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,01 bis 7,5 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,02 bis 3 Gew.-Teilen mindestens einer ionischen Flüssigkeit, sowie

d) 0 bis 10 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 3 Gew.-Teilen mindestens eines ein-, zwei-, drei- und/oder vierwertigen Metallsalzes,

wobei sich die Gewichtsteile der Bestandteile a) bis d) zu 100Gew.-Teilen addieren.

10

10. Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend oder bestehend aus

a) 99,98 bis 70 Gew.-Teilen, bevorzugt 99,97 bis 80 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 99,94 bis 91 Gew.-Teilen einer Matrix aus mindestens einem Polyamid oder Polyester,

15

b) 0,01 bis 10 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,01 bis 7,5 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,02 bis 3 Gew.-Teilen mindestens eines Nigrosins,

c) 0,01 bis 10 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,01 bis 7,5 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,02 bis 3 Gew.-Teilen mindestens einer ionischen Flüssigkeit, sowie

20

d) 0 bis 10 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 3 Gew.-Teilen mindestens eines Alkali- oder Erdalkalihalogenids oder -pseudohalogenids,

wobei sich die Gewichtsteile der Bestandteile a) bis d) zu 100Gew.-Teilen addieren .

25

11. Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich zu den Bestandteilen a) bis c) mindestens ein Zusatzstoff, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus UV-Absorbern, der Lichtstabilisatoren, der Stabilisatoren, der Hydroxylamine, der Benzofuranone, der Metalldesaktivatoren, der Füllstoffdesaktivatoren, der Nukleierungsmitteln, Schlagzähigkeitsverbesserern, Flammschutzmittel, Weichmachern, Gleitmitteln,

30

- 5 Rheologiemodifikatoren, Verarbeitungshilfsmitteln, Entformungshilfsmitteln, Pigmenten, Farbstoffen, optische Aufhellern, antimikrobiellen Wirkstoffen, Antistatika, Slipmitteln, Antiblockmitteln, Kopplungsmitteln, Kettenverlängerern, Dispergiermitteln, Kompatibilisatoren, Sauerstofffängern, Säurefängern, Markierungsmitteln, Antifoggingmitteln, Füll/Verstärkungsstoffe, Kettenverlängerer sowie Mischung und Kombinationen aus mindestens zwei der zuvor genannten Zusatzstoffen enthält oder hieraus besteht.
- 10 12. Additivzusammensetzung zur Kristallisationsverzögerung und/oder zur Erniedrigung des Kristallisationspunktes von kristallisationsfähigen thermo-plastischen Polymeren oder Polymerzusammensetzungen, bestehend aus oder enthaltend
- a) mindestens einem Azinfarbstoff sowie
- b) mindestens einer ionischen Flüssigkeit.
- 15 13. Additivzusammensetzung nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass
- a) der mindestens eine Azinfarbstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenazin-Farbstoffen, Oxazin-Farbstoffen, Thiazin-Farbstoffen und/oder Bisazin-Farbstoffen, insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Nigrosinen und/oder Indulinen, und/oder
- 20 b) die mindestens eine ionische Flüssigkeit ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend Verbindungen aus einem organischen Kation und einem organischen oder anorganischen Anion mit einem Schmelzpunkt bei Normaldruck von kleiner 150 °C, wobei
- 25 das organische Kation bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyltri-(1-butyl)ammonium, 2-Hydroxyethylammonium, 1-Methylimidazolium, 1-Ethylimidazolium, 1-(1-Butyl)imidazolium, 1-(1-Octyl)-imidazolium, 1-(1-Dodecyl)imidazolium, 1-(1-Tetradecyl)imidazolium, 1-(1-Hexadecyl)imidazolium, 1,3-Dimethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-
- 30

Hexyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-octylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-octylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-octylimidazolium, 1,2-Dimethylimidazolium, 1,2,3-Trimethylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Octyl)-2,3-dimethylimidazolium, 1,4-Dimethylimidazolium, 1,3,4-Trimethylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-ethylimidazolium, 3-Butylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-octylimidazolium, 1,4,5-Trimethylimidazolium, 1,3,4,5-Tetramethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-ethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-butylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-octylimidazolium, Ethyltributylphosphonium, Tetrabutylphosphonium, Tetraoctylphosphonium, Tributylmethylphosphonium, Tributyltetradecylphosphonium, Trihexyltetradecylphosphonium, 1-Butyl-1-methylpiperidinium oder 1-Methyl-1-propylpiperidinium,

und das organische oder anorganische Anion bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Chlorid, Bromid, Hydrogensulfat, Tetrachloroaluminat, Thiocyanat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Methansulfonat, Format, Acetat, Dimethylphosphat, Diethylphosphat, p-Toluolsulfonat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Bis(trifluormethylsulfonyl)imid oder bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat,

wobei die ionische Flüssigkeit insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1-Ethyl-3-methylimidazolium, Trihexyltetradecylphosphonium oder 1-Methyl-1-propylpiperidinium als Kation und Chlorid, Bis(trifluormethylsulfonyl)imid oder Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat als Anion und/oder

- 5 das mindestens eine ein-, zwei-, drei- und/oder vierwertige Metallsalz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallsalzen, Erdalkalimetallsalzen sowie Übergangsmetallsalzen, bevorzugt Alkalihalogeniden oder -pseudohalogeniden, Erdalkalimetallhalogeniden oder -pseudohalogeniden sowie Übergangsmetallhalogeniden oder -pseudohalogeniden, insbesondere Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Lithiumbenzoat, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid und/oder Zinkchlorid.
- 10 14. Additivzusammensetzung nach einem der Ansprüche 12 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein ein-, zwei-, drei- und/oder vierwertige Metallsalz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallsalzen, Erdalkalimetallsalzen sowie Übergangsmetallsalzen, enthalten ist oder die Additivzusammensetzung hieraus besteht.
- 15 15. Additivzusammensetzung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Gesamtheit des mindestens einen Azinfarbstoffes und/oder des mindestens einen ein-, zwei-, drei- oder vierwertigen Metallsalzes zur mindestens einen ionischen Flüssigkeit von 1:99 bis 99:1, bevorzugt von 10:90 bis 90:10, weiter bevorzugt von 80:20 bis 20:80 beträgt.
- 20 16. Verfahren zur Kristallisationsverzögerung und/oder zur Erniedrigung des Kristallisationspunktes eines kristallisationsfähigen thermoplastischen Polymeren, bei dem eine Additivzusammensetzung nach einem der Ansprüche 12 bis 15 in eine Polymermatrix, enthaltend oder bestehend aus mindestens einem kristallisationsfähigem thermoplastischen Polymeren zugegeben wird, die Polymermatrix in die Schmelze überführt und anschließend abgekühlt wird oder die Additivzusammensetzung nach einem der Ansprüche 12 bis 15 in eine in schmelzflüssigem Zustand befindliche Polymermatrix, enthaltend oder bestehend aus mindestens einem kristallisationsfähigem thermoplastischen Polymeren eingearbeitet und anschließend abgekühlt wird.
- 25 30

- 5
17. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Additivzusammensetzung in Form eines Masterbatches oder Konzentrates eingebracht wird, wobei der Masterbatch bevorzugt 40 bis 90 Gew.-% der Additivzusammensetzung, dispergiert in mindestens einem thermoplastischen Polymeren, enthält.
 18. Verwendung einer Additivzusammensetzung nach einem der Ansprüche 12 bis 15 zur Kristallisationsverzögerung und/oder zur Erniedrigung des Kristallisationspunktes von kristallisationsfähigen thermoplastischen Polymeren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/063428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L77/00 C08K5/19 C08K5/22 C08K5/3415 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	K. SUKATA ET AL.: "Influence of the nigrosine dye on the thermal behavior of polyamide 66", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 101, no. 5, 5 September 2006 (2006-09-05), pages 3270-3274, XP002761295, DOI: 10.1002/app.23715 cited in the application page 3273 ----- -/--	1-18
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 31 August 2016		Date of mailing of the international search report 29/09/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kaul-Buchberger, Eva

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/063428

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	S. K. CHAURASIA ET AL.: "Dielectric relaxation and conductivity studies on (PEO:LiClO₄) polymer electrolyte with added ionic liquid [BMIM][PF₆]: Evidence of ion-ion interaction", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B: POLYMER PHYSICS, vol. 49, no. 4, 15 February 2011 (2011-02-15), pages 291-300, XP002761296, DOI: 10.1002/polb.22182 cited in the application page 294 figure 6 -----	1-18
A	DE 102 43 181 A1 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]) 22 January 2004 (2004-01-22) paragraph [0046] claim 1 -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/063428

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10243181	A1	22-01-2004	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08L77/00 C08K5/19 C08K5/22 C08K5/3415 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L C08K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	K. SUKATA ET AL.: "Influence of the nigrosine dye on the thermal behavior of polyamide 66", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, Bd. 101, Nr. 5, 5. September 2006 (2006-09-05), Seiten 3270-3274, XP002761295, DOI: 10.1002/app.23715 in der Anmeldung erwähnt Seite 3273 ----- -/--	1-18
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 31. August 2016		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 29/09/2016
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kaul-Buchberger, Eva

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	S. K. CHAURASIA ET AL.: "Dielectric relaxation and conductivity studies on (PEO:LiClO₄) polymer electrolyte with added ionic liquid [BMIM][PF₆]: Evidence of ion-ion interaction", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B: POLYMER PHYSICS, Bd. 49, Nr. 4, 15. Februar 2011 (2011-02-15), Seiten 291-300, XP002761296, DOI: 10.1002/polb.22182 in der Anmeldung erwähnt Seite 294 Abbildung 6 -----	1-18
A	DE 102 43 181 A1 (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH [DE]) 22. Januar 2004 (2004-01-22) Absatz [0046] Anspruch 1 -----	1-18

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2016/063428

Im Recherchenbericht
angeführtes Patentdokument

Datum der
Veröffentlichung

Mitglied(er) der Patentfamilie

Datum der
Veröffentlichung

DE 10243181	A1	22-01-2004	KEINE
-------------	----	------------	-------