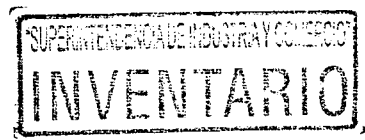




Organización y
Digitalización CSA Ltda

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA



Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

PCR

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

10-67257

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

ADITIVOS TERMOPROTECTORES

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

BASF SE

DOMICILIO

LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA

74. APODERADO

OSCAR CORREA

C.C. 79.524.634 de Bogotá

22. BOGOTÁ, D.C.,

T. de la C...
05-06-2010

No. Ex. Com.



PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-067257- -00000-0000

Fecha: 2010-06-03 15:53:18 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 151

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1 SOLICITUD DE:			
☒ Patente de Invención.		☐ Patente de Modelo de Utilidad.	
☒ Capítulo I.		☐ Capítulo II.	
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: BASF SE Sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania. Dirección: 67056 Ludwigshafen, Alemania Domicilio: Ludwigshafen, Alemania		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: OSCAR CORREA Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax: 211 86 50 E-mail: clientes@cavelier.com Domicilio: Bogotá, Colombia.		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número 79.524.634 T.P 71.027
4 INVENTOR (ES) (72)	1. Marc MAMAK 10 Greenfield Road, New City, New York 10956, Estados Unidos de América 2. Francesca PERI Via Paolo Bentivoglio 8, 40133 Bologna, Italia		
5 PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/EP2008/064347</u> Fecha: <u>23 de octubre de 2008</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2009/059901 A3</u> Fecha: <u>14 de mayo de 2009</u>			
6 Título (54) <u>ADITIVOS TERMOPROTECTORES</u> (Folio 156)			
7 Clasificación Internacional (51) <u>C01G 041/000</u>			
8 Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☒ NO ☐	<u>EP</u> <u>EP</u> <u>US</u>	<u>5 de noviembre de 2007</u> <u>12 de agosto de 2008</u> <u>22 de septiembre de 2008</u>	<u>07119940.0</u> <u>PCT/EP2008/060550</u> <u>61/192,731</u>
9 Comprobante de pago No.: <u>10-24,523</u> Fecha: <u>4 de mayo de 2010</u> Comprobante de pago No.: <u>10-37,627</u> Fecha: <u>10 de mayo de 2010</u> Comprobante de pago No.: <u>10-37,766</u> Fecha: <u>10 de mayo de 2010</u> Comprobante de pago No.: <u>10-40,456</u> Fecha: <u>19 de mayo de 2010</u>			

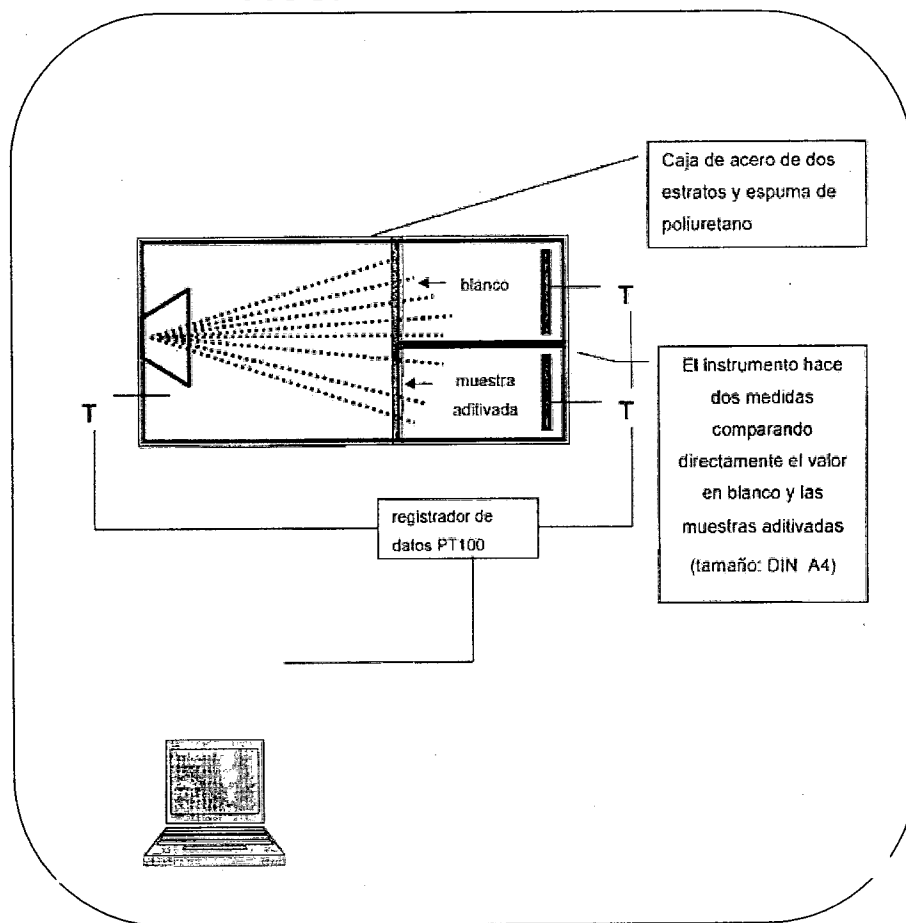
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 554.000.00.
- ☒ Comprobante de pago por 5 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$130.000,00.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

OSCAR CORREA

FIRMA :

C.C. 79.524.634 de Bogotá T.P. 71.027

JGG

Notaría
Sexta

6

DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C.

COPIA NUMERO 8

DE LA ESCRITURA NUMERO: 5883
FECHA: 09/Noviembre/2009

ACTO O CONTRATO:
PODER GENERAL
OTORGANTES:
CAVELIER ABOGADOS
ROSA MARGARITA SANTA CRUZ



CERTIFICADO SC 3980-1
PRESTACION DEL
SERVICIO PUBLICO
NOTARIAL
ISO 9001:2000
NTC-ISO 9001:2000



AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA SEXTA

CARRERA 9 No. 69-31 - PBX: 317 01 00 - FAX: 314 56 41
Correo Electrónico: notaria6debgta@etb.net.co

AA 42083377

6



ESCRITURA PÚBLICA NÚMERO: 5883 —
 CINCO MIL OCHOCIENTOS OCHENTA Y TRES —
 DE FECHA: NOVIEMBRE NUEVE (09) — —
 DEL AÑO DOS MIL NUEVE (2.009). —
 OTORGADA EN LA NOTARÍA SEXTA (6ª.)

DEL CÍRCULO NOTARIAL DE BOGOTÁ, D.C. —

ACTO: PODER GENERAL. —

ACTO SIN CUANTÍA: \$ - 0 - . —

En la ciudad de Bogotá, Distrito Capital, Departamento de Cundinamarca, República de Colombia, ante mí AMPARO QUINTERO —
 ARTURO — — — — — Notaria Sexta (6ª.) — — — — —

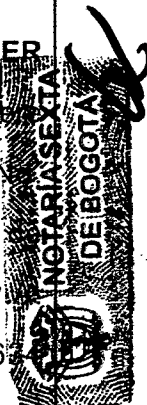
de este Círculo Notarial, se otorgó la escritura pública que se consigna en los siguientes términos: —

COMPARECENCIA: Con minuta enviada por correo electrónico, compareció el señor **CARLOS ALBERTO GALLÓN GIRALDO**, mayor de edad, vecino de esta ciudad, casado, identificado con la cédula de ciudadanía número 19.066.425 de Bogotá, y dijo: —

ESTIPULACIONES: PRIMERA.- Que obra en su calidad de Representante Legal de la sociedad denominada **CAVELIER ABOGADOS** domiciliada en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia. —

SEGUNDA: Que **BASF SE**, sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, Alemania, designó a **CAVELIER ABOGADOS**, como su Representante para la Propiedad Industrial en Colombia con facultades de nombrar apoderados, tal como consta en la copia auténtica del documento de representación que se protocoliza. —

TERCERA.- Que en su carácter de Representante Legal de **CAVELIER ABOGADOS**, y en desarrollo de la facultad otorgada por **BASF SE**, confió poder a los abogados **ROSA MARGARITA SANTACRUZ**, T.P.A. No. 49.434, identificada con cédula de ciudadanía número 35.501.911 Suba (Bogotá, D.E.), **OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA**, T.P.A. No. 71.027, identificado con cédula de ciudadanía número 79.524.6 de Bogotá, **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**, T.P.A. No. 23.555, identificada



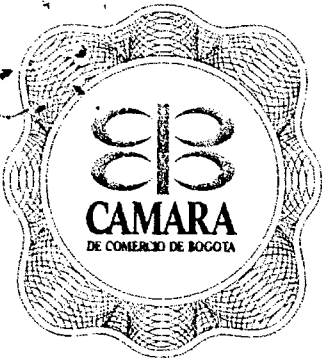
con cédula de ciudadanía número 35.456.344 de Usaquen y **GERMAN HUMBERTO MARIN RUALES**, T.P.A. No. 64.239, identificado con cédula de ciudadanía número 79.155.665 de Bogotá, mayores de edad, vecinos de Bogotá, para que representen a la sociedad a cuyo nombre actúa, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, incluyendo las del orden administrativo, contencioso administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, trazado de circuitos integrados, secretos industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, variedades vegetales, denominaciones de origen e indicaciones de procedencia, su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones, cancelación administrativa o judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales y de nombres de dominio junto con su administración y pago; y en general los procesos civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos, de conciliación, arbitramento, tutela relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan.-----

CUARTO.- Que los apoderados designados están facultados en todos los asuntos arriba determinados para sustituir este mandato, transigir, conciliar, arbitrar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y ratificar los actos de agentes oficiosos.-----

QUINTO- Que protocoliza con la presente escritura, un certificado expedido por la Cámara de Comercio de Bogotá, que acredita la constitución y personería de la sociedad **CAVELIER ABOGADOS**, igualmente protocoliza copia autenticada del documento de representación otorgado el día primero (1o.) de Octubre de dos mil nueve (2009) -----

por BASF SE -----

documento que está debidamente legalizado por el Notario Público de -----
Ludwigshafen, Rhine, República Federal de Alemania. -----



01



* 8 6 5 4 4 3 0 7 *

7

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

29 DE OCTUBRE DE 2009 HORA 11:45:41

09NEB1029138

PAGINA: 1 de 3

* * * * *

CERTIFICADO DE EXISTENCIA Y REPRESENTACION LEGAL O INSCRIPCION DE DOCUMENTOS

CERTIFICA:

NOMBRE : CAVELIER ABOGADOS
N.I.T. : 860041367-3
DOMICILIO : BOGOTA D.C.

CERTIFICA:

NO: 00820237

CERTIFICA:

CONSTITUCION : QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0006233 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE SEPTIEMBRE DE 1974 , INSCRITA EL 26 DE SEPTIEMBRE DE 1974 BAJO EL NUMERO 00021234 DEL LIBRO IX, SE CONSTITUYO LA SOCIEDAD CIVIL DENOMINADA: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER.

CERTIFICA :

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0001000 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE MARZO DE 1983 , INSCRITA EL 5 DE ABRIL DE 1983 BAJO EL NUMERO 00130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE : CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER. POR EL DE : CAVELIER ABOGADOS

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NUMERO 1.000 OTORGADA EN LA NOTARIA 6A. DE BOGOTA EL 10 DE MARZO DE 1.983, INSCRITA EN ESTA CAMARA DE COMERCIO EL 5 DE ABRIL DE 1.983 BAJO EL NUMERO 130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER, POR EL DE: CAVELIER ABOGADOS, E INTRODUJO OTRAS REFORMAS.

CERTIFICA:

CERTIFICA

QUE POR E.P.NO. 2.034 DE LA NOTARIA 6 DE SANTAFE DE BOGOTA DEL 18 DE ABRIL DE 1.995, INSCRITA EL 27 DE ABRIL DE 1.995 BAJO EL NO. 5.937 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD TRASLADO SU DOMICILIO DE LA CIUDAD DE SANTAFE DE BOGOTA D.C. AL MUNICIPIO DE TABIO (CUNDINAMARCA)..

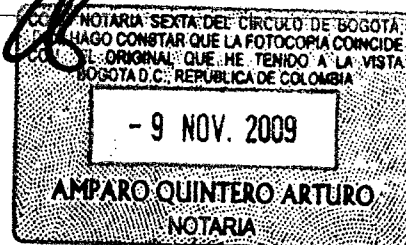
CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 7710 DE LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA DEL 10 DE OCTUBRE DE 1984, INSCRITA EL 15 DE NOVIEMBRE DE 1984 BAJO EL NO. 1559 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NATURALEZA JURIDICA DE SOCIEDAD COMERCIAL A SOCIEDAD CIVIL.

CERTIFICA:

REFORMAS:

ESCRITURAS NO.	FECHA	NOTARIA	INSCRIPCION
842	10-V-1.977	18. BTA.	27-V-1.977-NO. 46.204
3.430	1-VII-1.980	6A. BTA.	3-IX-1.980-NO. 89.582
4.844	10-IX-1.980	6A. BTA.	8-X-1.980-NO. 91.261
432	10-II-1.983	6A. BTA.	1-III-1.983-NO.129.337



7.710	10-X-1.984	6A. BTA.	15-XI-1.984-NO.	1.559
7.305	21-X-1.985	6A. BTA.	18-XI-1.985-NO.	1.906
2.567	29-IV-1.987	6A. BTA.	7-V- 1.987-NO.	2.386
4.278	3-VII-1.987	6A. BTA.	23-VII-1987 NO.	215.652
2.657	25- IV-1.988	6A. BTA.	19- V -1988-NO.	2,740
9.033	21-XII-1.990	6A. BTA.	10- I - 1991-NO.	3.786
25	3- I -1.991	6A. BTA.	10- I - 1991-NO.	3.787
1.608	8-III-1.991	6A. BTA.	14-III- 1991-NO.	3.841
2.155	2-IV- 1.991	6A. BTA.	8-IV - 1991-NO.	3.862
797	7-II -1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO.	3.882
1.739	14-III-1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO.	3.881
5.886	21-VIII-1.991	6A. BTA.	27-VIII-1991 NO.	4.019
8.596	4-XII -1.991	6A. BTA.	16-III -1992 NO.	4.430
1.494	10-III -1.992	6A. BTA.	19-III -1992 NO.	4.436
4.205	8 -VII -1.992	6A. BTA.	15-VII -1992 NO.	4.554
8.829	16-XII -1.992	6A. BTA.	24-XII -1992 NO.	4.819
12	5-I -1.993	6 STAFE BTA	13-I -1993 NO.	4.850
4.877	29-VI -1.993	6 STAFE BTA	7-VII -1993 NO.	5.065
5.216	12-VII -1.993	6 STAFE BTA	16-VII -1993 NO.	5.077
ACTA NO. 71	2-IX- 1.993	JUNTA DE SOCIOS	29-IX- 1993 NO.	5.174
2.034	18-IV- 1.995	6 STAFE BTA	27- IV -1995 NO.	5.937
2.227	25-IV-1.995	6 STAFE BTA	18-VIII-1.995 NO.	6.092
7.594	12-XII-1.995	6 STAFE BTA	19- XII-1.995 NO.	6.294
676	11- II-1.997	6 STAFE BTA	14- II -1.997 NO.	6.873

CERTIFICA:

REFORMAS:

E.P. NO.	FECHA	NOTARIA	CIUDAD	FECHA	NO. INSC.
0004506	1997/07/28	0006	BOGOTA D.C.	1997/09/02	00007115
0002103	1998/04/08	0006	BOGOTA D.C.	1998/04/21	00007426
0005326	1998/08/06	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/13	00007544
0005538	1998/08/14	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/27	00007564
0007760	1998/11/10	0006	BOGOTA D.C.	1998/11/12	00007644
0006709	1997/11/04	0006	BOGOTA D.C.	2000/12/04	00008481
0003034	2003/05/30	0006	BOGOTA D.C.	2003/06/04	00882729
0003786	2004/07/16	0006	BOGOTA D.C.	2004/07/28	00009703
0001432	2005/03/18	0006	BOGOTA D.C.	2005/04/07	00009917
0004818	2005/08/22	0006	BOGOTA D.C.	2005/08/26	00010008
0005506	2007/07/17	0006	BOGOTA D.C.	2007/07/24	00010841
		0006	BOGOTA D.C.	2009/10/21	00012243

CERTIFICA:

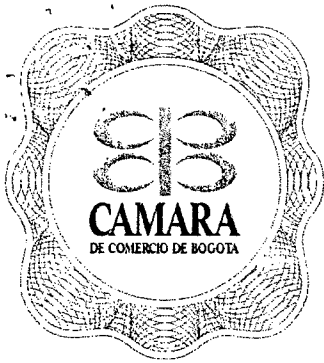
LA SOCIEDAD NO SE HALLA DISUELTA. DURACION HASTA EL 10 DE SEPTIEMBRE DE 2024 .

CERTIFICA:

LA SOCIEDAD TENDRA POR OBJETO : EL EJERCICIO DE LA ACTIVIDAD PROFESIONAL DE ABOGADOS. EN DESARROLLO DE ESTE OBJETO LA SOCIEDAD PODRA ADQUIRIR, CONTRAER OBLIGACIONES Y CELEBRAR TODA CLASE DE CONTRATOS DIRECTAMENTE RELACIONADOS Y SUBORDINADOS AL MISMO, INCLUSIVE LOS DE ARRENDAMIENTO, HIPOTECA, MUTUO CON O SIN INTERES, MANDATO CIVIL Y COMERCIAL, Y SOCIEDAD, ASI COMO PARTICIPAR EN ASOCIACIONES CIENTIFICAS, GREMIALES O PROFESIONALES SIN ANIMO DE LUCRO.

CERTIFICA:

CAPITAL Y SOCIOS: \$10,000.00 DIVIDIDO EN 10,000.00 CUOTAS CON VALOR NOMINAL DE \$1.00 CADA UNA, DISTRIBUIDO ASI :
- SOCIO CAPITALISTA (S)
ASOCIACION CAVELIER DEL DERECHO N.I.T. 000008001722568



01



* 8 5 5 4 4 3 0 8 *

8-

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

29 DE OCTUBRE DE 2009

HORA 11:45:41

09NEB1029138

PAGINA: 2 de 3

NO. CUOTAS: 8,800.00	VALOR: \$8,800.00
GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE	C.E. 000000000131100
NO. CUOTAS: 1,200.00	VALOR: \$1,200.00
- SOCIO INDUSTRIAL (S)	
CHAVARRO JORGE	C.C. 000000016209380
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA	C.C. 000000035456344
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
PEÑA VALENZUELA DANIEL	C.C. 000000079518915
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
MARIN RUALES GERMAN HUMBERTO	C.C. 000000079155665
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
TOTALES	
NO. CUOTAS: 10,000.00	VALOR: \$10,000.00

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURAS PUBLICAS NO. 001431 Y 001432 DEL 18 DE MARZO DE 2005 DE LA NOTARIA 06 DE BOGOTA D.C., INSCRITA EL 07 DE ABRIL DE 2005 BAJO EL NO. 0009918 Y 0009917, RESPECTIVAMENTE DEL LIBRO XIII, DE LAS MIL DOSCIENTAS (1200) PARTES DE INTERES SOCIAL RADICADAS EN CABEZA DE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER, SEISCIENTAS (600) PARTES ESTAN GRAVADAS O AFECTADAS EN PROPIEDAD FIDUCIARIA A FAVOR DE LAS SIGUIENTES PERSONAS : GERMAN CAVELIER FRANCO, ERNESTO CAVELIER FRANCO, JORGE CAVELIER FRANCO, INES CAVELIER FRANCO, GUILLERMO CAVELIER FRANCO, ELENA CAVELIER FRANCO, ALEJANDRO CAVELIER FRANCO, BEATRIZ CAVELIER FRANCO, Y LUCIA CAVELIER FRANCO.

CERTIFICA:

REPRESENTACION LEGAL: EL REPRESENTANTE LEGAL ES EL DIRECTOR. EL SOCIO FUNDADOR GERMAN CAVELIER GAVIRIA TENDRA EL CARACTER DE PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO, PARTICIPARA POR DERECHO PROPIO EN EL CONSEJO SUPERIOR Y EN EL CONSEJO DIRECTIVO Y LLEVARA LA REPRESENTACION LEGAL DE LA SOCIEDAD CUANDO LO ESTIME PERTINENTE SIN LIMITACION ALGUNA. IGUAL PARTICIPACION Y ATRIBUCIONES TENDRA SU SUPLENTE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER CUANDO OCUPE EL CARGO, EN CASO DE FALTA ABSOLUTA DE GERMAN CAVELIER GAVIRIA. LOS SOCIOS COLECTIVOS ESTÁN AUTORIZADOS PARA EJERCER LA REPRESENTACIÓN DE LA SOCIEDAD EN CUALQUIER TIEMPO, SIN PERJUICIO DE LAS DELEGACIONES CONFERIDAS A LOS ORGANOS CREADOS POR LOS PRESENTES ESTATUTOS

CERTIFICA:

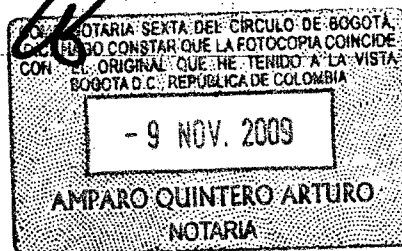
** NOMBRAMIENTOS **

QUE POR NO. 12 DE JUNTA DE SOCIOS DEL 14 DE AGOSTO DE 2009, INSCRITA EL 24 DE SEPTIEMBRE DE 2009 BAJO EL NUMERO 00012200 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE

IDENTIFICACION

DIRECTOR (REPRESENTANTE LEGAL DE LA ASOCIACIÓN CAVELIER DEL DERECHO)



C.C. 000000019066425

NOMBRE

IDENTIFICACION

CAVELIER GAVIRIA GERMAN

C.C. 000000002877924

GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE

C.E. 0000000000131100

CERTIFICA:

FACULTADES DEL REPRESENTANTE LEGAL: APARTE DE LAS FACULTADES Y DEBERES QUE DE TIEMPO EN TIEMPO SE LE ASIGNEN POR EL CONSEJO SUPERIOR, EL DIRECTOR TENDRA LAS SIGUIENTES FUNCIONES : A) LA DE REPRESENTAR LEGALMENTE A LA SOCIEDAD ANTE LAS AUTORIDADES DE CUALQUIER ORDEN O NATURALEZA Y ANTE OTRAS PERSONAS NATURALES O JURIDICAS, CON FACULTADES PARA NOVAR, TRANSIGIR, COMPROMETER Y DESISTIR Y PARA COMPARECER EN JUICIOS INCLUSIVE EN AQUELLOS EN DONDE SE DISPUTE LA PROPIEDAD DE BIENES INMUEBLES; B) CUMPLIR Y HACER CUMPLIR LOS ESTATUTOS Y REGLAMENTOS DE LA SOCIEDAD; Y C) CREAR O SUPRIMIR TODOS LOS EMPLEOS QUE SEAN NECESARIOS DE ACUERDO CON EL CONSEJO SUPERIOR PARA EL BUEN FUNCIONAMIENTO DE LA SOCIEDAD, ASIGNARLES FUNCIONES, FIJAR SUS SALARIOS Y NOMBRAR LAS PERSONAS QUE DEBAN DESEMPEÑARLOS, ASI COMO RETIRARLOS Y REEMPLAZARLOS CUANDO HAYA LUGAR. CUANDO CUALQUIERA DE LOS ACTOS INDICADOS EN LA CLAUSULA ANTERIOR SE REFIERA A OPERACIONES CUYO MONTO EXCEDA DE LA SUMA EQUIVALENTE A CIENTO OCHENTA (180) SALARIOS MINIMOS MENSUALES, SU CELEBRACION REQUERIRA LA APROBACION PREVIA DEL CONSEJO SUPERIOR.

CERTIFICA:

** REVISOR FISCAL **

QUE POR ACTA NO. 0000071 DEL 2 DE SEPTIEMBRE DE 1993, INSCRITA EL 29 DE SEPTIEMBRE DE 1993 BAJO EL NUMERO 00005175 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE

IDENTIFICACION

REVISOR FISCAL

RINCON FANDIÑO MIGUEL ALFONSO

C.C. 000000002877024

CERTIFICA:

DE CONFORMIDAD CON LO ESTABLECIDO POR LA LEY 962 DE 2005, LOS ACTOS DE REGISTRO, AQUÍ CERTIFICADOS QUEDAN EN FIRME CINCO (5) DÍAS HÁBILES DESDE LA FECHA DE LA FIRMA DE LA OFICINA DE INSCRIPCIÓN, SIEMPRE QUE NO SEAN OBJETO DE REVISIÓN DE FONDO POR LA OFICINA DE INSCRIPCIÓN. ORIGINAL QUE SE TIENE A LA VISTA DEL OFICIO DE INSCRIPCIÓN DE LA OFICINA DE INSCRIPCIÓN. GOBIERNO NACIONAL.

* * -9 NOV 2009 PRESENTE CERTIFICADO NO CONSTITUYE PERMISO DE
* * * * * FUNCIONAMIENTO EN NINGUN CASO

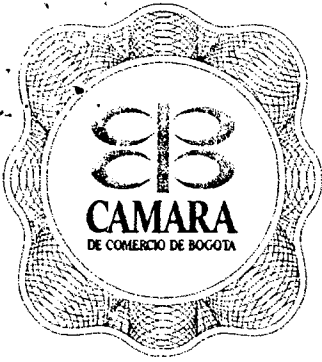
* * *

* * *

AMPARO QUINTERO ARTURO

EL SECRETARIO DE LA CAMARA DE COMERCIO,

[illegible]



01



* 8 6 5 4 4 3 0 9 *

9

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

29 DE OCTUBRE DE 2009

HORA 11:45:41

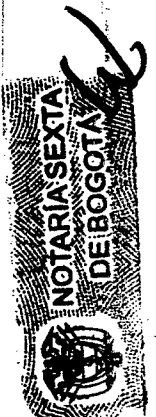
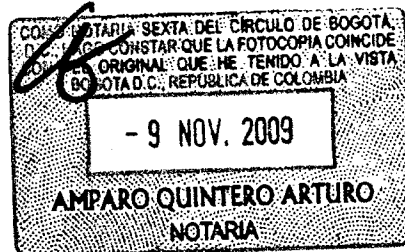
09NEB1029138

PAGINA: 3 de 3

VALOR : \$ 3,500

DE CONFORMIDAD CON EL DECRETO 2150 DE 1995 Y LA AUTORIZACION IMPARTIDA POR LA SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO, MEDIANTE EL OFICIO DEL 18 DE NOVIEMBRE DE 1996, LA FIRMA MECANICA QUE APARECE A CONTINUACION TIENE PLENA VALIDEZ PARA TODOS LOS EFECTOS LEGALES

Esteban R



10.

42

CAVELIER**ABOGADOS**EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA**REPRESENTACION****REPRESENTATION**

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

BASF SEdomiciliado (s) 67056 Ludwigshafen, Germany
en/of

Por el presente nombramos a CAVELIER ABOGADOS, sociedad colectiva constituida de conformidad con las leyes de la República de Colombia, mediante Escritura Pública No. 6233 del 10 de septiembre de 1974, otorgada en la Notaría Sexta del Circuito de Bogotá, domiciliada en Bogotá D.C., con matrícula mercantil No. 00820237 y NIT 860041367-3, domiciliada en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, como nuestra representante en todos los asuntos de Propiedad Industrial, con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

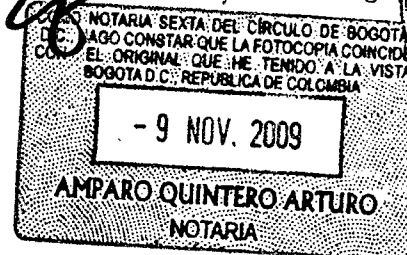
CAVELIER ABOGADOS también podrá representarnos, con las mismas facultades arriba indicadas, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, autoridades administrativas o jurisdiccionales, tribunales de arbitramento, en asuntos de naturaleza civil, comercial, penal, constitucional, competencia, competencia deslcal, administrativa, contencioso administrativa, protección del consumidor, variedades vegetales, nombres de dominio, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, acciones de tutela, la protección de secretos industriales, derecho regulatorio y en general para que nos represente en cualesquiera acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan.

La representante podrá, en nuestro nombre, designar apoderados para actuar ante autoridades administrativas y judiciales, por vía extrajudicial y también procesalmente en nuestro nombre, como demandantes, como demandados, como litisconsortes, como agentes oficiosos, como terceros, por llamamiento en garantía o como intervinientes ad excludendum. Dentro de esta autorización, la representante podrá facultar a los apoderados que ella designe para transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y sustituir el poder que se le otorgue. Así mismo, la representante tendrá la facultad para revocar

Do hereby appoint CAVELIER ABOGADOS, a general partnership organized under the laws of the Republic of Colombia by means of Public Deed No. 6233 of September 10, 1974, granted at Notary Sixth of the Bogota Circuit, domiciled in Bogota D.C., with Mercantile Registration No. 00820237 and Taxpayer Identification Number 860041367-3, domiciled at Carrera 4a N° 72-35, Bogota, Colombia, as our representative for all Industrial Property matters with faculty to receive notifications and appoint attorneys in and out of Court.

CAVELIER ABOGADOS may also represent us, with the same faculties stated above, before any entities or persons, with or without jurisdiction, administrative or jurisdictional authorities, courts of arbitration, in civil, commercial, criminal, constitutional, competition, unfair competition, administrative, administrative contentious, consumer protection, plant varieties, domain names, opposition or observation matters, administrative and Court cancellation, nullity, precautionary measures, licensing, action for writ mandamus, protection of trade secrets, regulatory law and in general represent us in any actions and suits instituted by us or against us.

The representative may, in our name, designate attorneys to act before administrative and judicial authorities, through out-of-court channels, and also procedurally in our name as plaintiff, defendant, joint litigant, representative without power of attorney, third party, when summoned to appear in court or as intervener ad excludendum. Under this authorization, the representative may empower the attorneys appointed thereby to compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign and substitute the power of attorney granted thereto. Likewise, the representative shall have the faculty of revoking the

© CAVELIER ABOGADOS
WPC:16452/ID:158786

el poder así otorgado en el momento que considere pertinente. La representante en todo caso podrá ratificar los actos de agentes oficiosos.

power of attorney thus granted at any time it may deem convenient. The representative may in any case ratify the acts of representatives without a power of attorney.

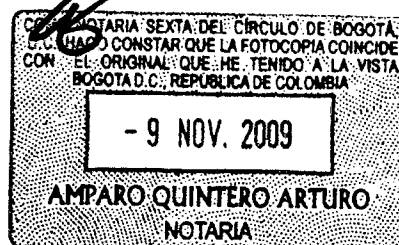
Dado y firmado hoy/Given and signed this 01. Okt. 2009

En/in 67056 Ludwigshafen, Germany

Por/by BASE SE

Firma/Signature

ppa. E. S. ppa. Popp



22

U.R.Nr. 2319/2009

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing signatures of

1. graduate chemist Dr. Thomas **Cimniak**, chemist,
at Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,
2. graduate chemist Dr. Andreas **Popp**, chemist
at Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,

are true and valid.

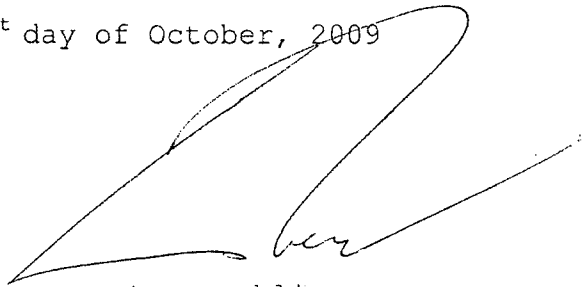
Graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Popp are acting on behalf of BASF SE at Ludwigshafen/Rhine.

After having checked today the competent register of commerce, I herewith confirm that
graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Popp
are directors who are authorized to jointly represent

BASF SE,

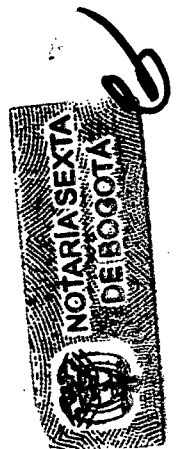
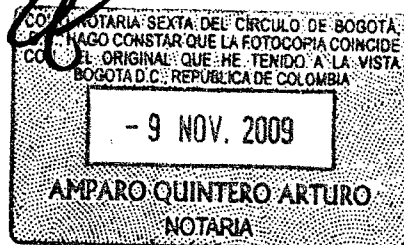
Ludwigshafen/Rhine. I certify that this firm is a legal person duly organized under the laws of the Federal Republic of Germany and under the laws of the EUROPEAN UNION and that it is registered at the District Court of Ludwigshafen/Germany (HR B 6000).

Ludwigshafen/Rhine, this 1st day of October, 2009



notary public

Wert: 5.112,92 Euro



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
D r a x e l - F i s c h e r
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

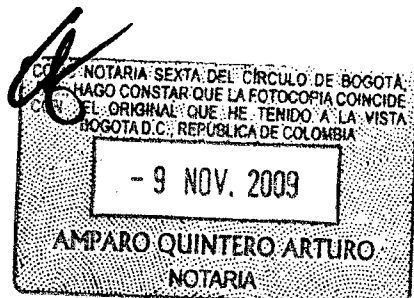
5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 5. Oktober 2009
7. durch die Präsidentin des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 1026/09
9. Siegel/Stempel:

10. Unterschrift
Im Auftrag



(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 12,00 €



TRADUCCION OFICIAL 272/2009 DE UN DOCUMENTO, REALIZADA POR
EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL AUTORIZADO POR
RESOLUCION 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976, POR EL CUAL
CAVELIER ABOGADOS OTORGA REPRESENTACIÓN EN ASUNTOS DE
PROPIEDAD INDUSTRIAL A **BASF SE**, EMPRESA DOMICILIADA EN 67056
LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA.

DADO Y FIRMADO HOY PRIMERO DE OCTUBRE DE 2009 EN 67056,
LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, POR BASF SE.

DOS FIRMAS ILEGIBLES.

U.R. NR. 2319/2009

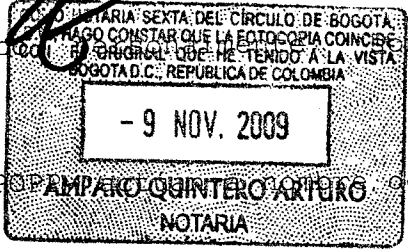
Yo, Ludwig Draxel-Fischer, notario público de Ludwigshafen,
Rhine, República Federal de Alemania, por la presente
testificamos y confirmamos que las firmas precedentes de

1. el químico graduado DR. THOMAS CIMNIAK, químico en
Ludwigshafen/Rhine, a quien conozco personalmente y

2 del químico graduado Dr. ANDREAS POPP, químico en
Ludwigshafen/Rhine, a quien conozco personalmente y
verídicas y válidas.

Los químicos graduados DRES CIMIAK Y POPP son directores de
BASF SE en Ludwigshafen/Rhine.

Después de haber verificado hoy el registro de comercio
correspondiente, por la presente confirmo que los químicos
graduados DRES CIMNIAK Y POPP son directores autorizados para
representar conjuntamente a BASF SE, Ludwigshafen/Rhine,
certifico que esta firma es una persona jurídica debidamente
constituida de conformidad con las leyes de la República
Federal de Alemania y las leyes de la Unión Europea y que



Eduardo Calado N.
Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976



13

La presente traducción oficial No. 0117/09 fue elaborada por Hernando Torres Barrera, Traductor e Intérprete Oficial, según Resolución 01305 de 1998 del Ministerio de Justicia y del Derecho.

A continuación se traduce una apostilla en alemán, que acompaña a la Certificación Notarial No. 2319/2009 en idioma inglés, en un DOCUMENTO DE REPRESENTACIÓN.

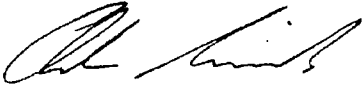
APOSTILLA
(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. está firmado por el Notario
Draxel-Fischer
3. en su calidad de Notario Público
4. lleva el sello del Notario Ludwig Draxel-Fischer
en Ludwigshafen am Rhein

Certificado

5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 5 de octubre de 2009
7. por la Presidenta del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb - 1026/09
9. Sello y nombre

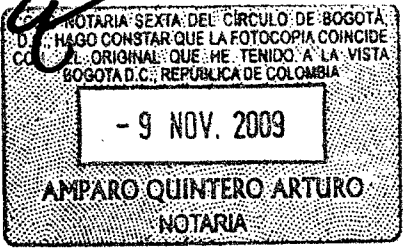
10. Firma
En representación:


(Christian Köneke)
Juez del Tribunal Regional

Anotación de Gastos Notariales:
Tasa 12,00 €

SELLO PRESIDENTE DEL TRIBUNAL REGIONAL EN FRANKENTHAL (PFALZ) *

Bogotá, D.C., 23 de octubre de 2009




HERNANDO TORRES BARRERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 1305 MINJUSTICIA 1998





Presente el señor **CARLOS ALBERTO GALLÓN GIRALDO**, domiciliado en Bogotá, identificado como aparece al pie de su firma y manifestó que está conforme con el contenido de esta escritura pública.-----

- HASTA AQUI LAS DECLARACIONES DEL

INTERESADO - -----

"Se advirtió al otorgante de esta escritura de leer la totalidad de su texto, a fin de verificar la exactitud de todos los datos en ella consignados, con el fin de aclarar, modificar o corregir lo pertinente antes de firmarla, la firma de la misma demuestra su aprobación total; en consecuencia, la notaria no asume ninguna responsabilidad por errores o inexactitudes establecidas con posterioridad a la firma del otorgante y de la Notaria. En tal caso, estos deben ser corregidos mediante el otorgamiento de una nueva escritura, suscrita por todos los que intervinieron en la inicial o por el actual titular del derecho y sufragados los gastos por los mismos (ARTICULO 35, DECRETO LEY 960 DE 1.970)".-----

LEIDO, el presente instrumento público por el otorgante y advertido de su Registro dentro del término legal, dio su asentimiento y en prueba de ello lo firma junto con la suscrita Notaria quien en esta forma lo autoriza.-----

DERECHOS \$ 41.610.00 ✓ -----

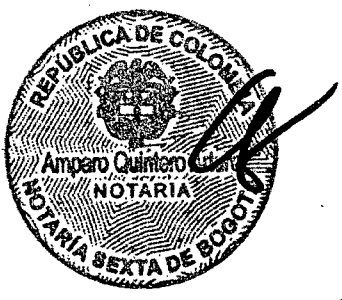
IVA 16% \$ 12.810.00 ✓ -----

El presente instrumento público se extendió y firmó en las hojas de papel notarial números: **AA / 42083377** - **42083376** ✓ -----

EN BLANCO... EN BLANCO

EN BLANCO... EN BLANCO

Carul
CARLOS ALBERTO GALLÓN GIRALDO
C.C. 19 066 425 Bw
TEL. 3457240
DIRECCIÓN. Cr. 4a 72-35, Bw



AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA SEXTA (6ª.) DE BOGOTÁ, D.C.

BRL. POD GEN. CAVELIER 6659/09.-



ES FIEL Y OCTAVA COPIA (FOTOCOPIA) TOMADA DE LA ESCRITURA
PUBLICA NUMERO 5883 DE FECHA 09 DE NOVIEMBRE DE 2009.

COPIA QUE EXPIDO CON DESTINO AL INTERESADO EN 09 HOJAS RUBRICADAS
EN SUS MARGENES, LA CUAL CARECE DE NOTAS DE REVOCATORIA,
MODIFICACION O SUSTITUCION, POR TANTO SE PRESUME VIGENTE EL PODER
EN ELLA CONTENIDO.

BOGOTAD.C. MAYO 12 DE 2010

RESOLUCION 01 DE 2009

LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C.





ESCRITURA PUBLICA No. 267-----

DOSCIENTOS SESENTA Y SIETE -----

FECHA: VEINTICINCO (25) DE ENERO DEL AÑO

DOS MIL DIEZ (2010)-----

0901 ACLARACION -----

En la ciudad de Bogotá, Distrito Capital, República de Colombia, ante mí **AMPARO QUINTERO ARTURO** Notaria Sexta (6a.) — de este Círculo Notarial, se otorgo la escritura pública, que se consigna en los siguientes términos: -----

COMPARECIO: El señor **CARLOS ALBERTO GALLÓN GIRALDO**, mayor de edad, vecino de esta ciudad, casado, identificado con la cédula de ciudadanía No. 19.066.425 de Bogotá, y dijo:-----

PRIMERO.- Que obra en su calidad de Representante Legal de la sociedad denominada **CAVELIER ABOGADOS** domiciliada en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia.-----

SEGUNDO.- Que **BASF SE**, sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, Alemania, designó a **CAVELIER ABOGADOS**, como su Representante para la Propiedad Industrial en Colombia con facultades de nombrar apoderados, tal como consta en la copia auténtica del documento de representación que se protocoliza.

TERCERO.- Que en su carácter de Representante Legal de **CAVELIER ABOGADOS**, y en desarrollo de la facultad otorgada por **BASF SE**, mediante la escritura número 5883 de fecha 9 de noviembre de 2009 otorgada en esta misma notaría, confirió poder a los abogados 1.- **ROSA MARGARITA SANTACRUZ**, T.P.A. No. 49.434, identificada con cédula de ciudadanía número 35.501.911 de Suba (Bogotá, D.E.) 2.- **OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA**, T.P.A. No. 71.027, identificado con cédula de ciudadanía número 79.524.634 de Bogotá. 3.- **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**, T.P.A. No. 23.555, identificada con cédula de ciudadanía número 35.456.344 de Usaquen y 4.- **GERMAN HUMBERTO MARIN RUALES**, T.P.A. No. 64.239, identificado con



cédula de ciudadanía número 79.155.665 de Bogotá, mayores de edad, vecinos de Bogotá -----

CUARTO: Que mediante este instrumento aclara la mencionada escritura 5883 del 9 de noviembre de 2009 de esta notaría, manifestando que el orden de los apoderados para ejecutar los actos allí estipulados es el siguiente: 1.- **OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA**, T.P.A. No. 71.027, identificado con cédula de ciudadanía número 79.524.634 de Bogotá, **ROSA MARGARITA SANTACRUZ**, T.P.A. No. 49.434, identificada con cédula de ciudadanía número 35.501.911 de Suba (Bogotá, D.E.), **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**, T.P.A. No. 23.555, identificada con cédula de ciudadanía número 35.456.344 de Usaquen y **GERMAN HUMBERTO MARIN RUALES**, T.P.A. No. 64.239, identificado con cédula de ciudadanía número 79.155.665 de Bogotá, mayores de edad, vecinos de Bogotá.-----

QUINTO: En todo lo demás la referida escritura número 5883 de fecha 09 de Noviembre de dos mil nueve (2009) otorgada en esta misma notaría quedan sin ninguna modificación.-----

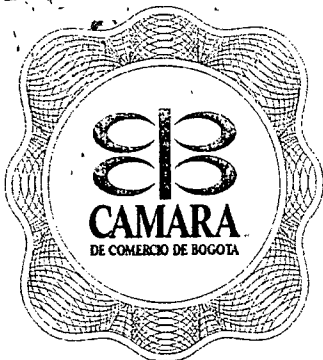
OTORGAMIENTO Y AUTORIZACION: LEIDA la presente escritura por los comparecientes y habiéndoseles hecho las advertencias sobre los trámites y formalidades de rigor le impartieron su aprobación y para constancia la firma ante mí la NOTARIA QUE AUTORIZA. -----

DERECHOS NOTARIALES: \$ 42,860 -----

IVA \$ 9.930 -----

PAPEL NOTARIAL: esta escritura ha quedado extendida en las hojas de papel sellado notarial números: AA- 42875492 / 42874781 -----

EN BLANCO... EN BLANCO



01



* 8 8 2 2 6 8 8 5 *

29

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

17 DE DICIEMBRE DE 2009

HORA 11:11:00

R027136832

PAGINA: 1 de 3

* * * * *

CERTIFICADO DE EXISTENCIA Y REPRESENTACION LEGAL O INSCRIPCION DE DOCUMENTOS

CERTIFICA:

NOMBRE : CAVELIER ABOGADOS
N.I.T. : 860041367-3
DOMICILIO : BOGOTA D.C.

CERTIFICA:

NO: 00820237

CERTIFICA:

CONSTITUCION : QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0006233 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE SEPTIEMBRE DE 1974 , INSCRITA EL 26 DE SEPTIEMBRE DE 1974 BAJO EL NUMERO 00021234 DEL LIBRO IX, SE CONSTITUYO LA SOCIEDAD CIVIL DENOMINADA: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER.

CERTIFICA :

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0001000 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE MARZO DE 1983 , INSCRITA EL 5 DE ABRIL DE 1983 BAJO EL NUMERO 00130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE : CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER. POR EL DE : CAVELIER ABOGADOS

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NUMERO 1.000 OTORGADA EN LA NOTARIA 6A. DE BOGOTA EL 10 DE MARZO DE 1.983, INSCRITA EN ESTA CAMARA DE COMERCIO EL 5 DE ABRIL DE 1.983 BAJO EL NUMERO 130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER, POR EL DE: CAVELIER ABOGADOS, E INTRODUJO OTRAS REFORMAS.

CERTIFICA:

CERTIFICA

QUE POR E.P.NO. 2.034 DE LA NOTARIA 6 DE SANTAFE DE BOGOTA DEL 18 DE ABRIL DE 1.995, INSCRITA EL 27 DE ABRIL DE 1.995 BAJO EL NO. 5.937 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD TRASLADO SU DOMICILIO DE LA CIUDAD DE SANTAFE DE BOGOTA D.C. AL MUNICIPIO DE TABIO (CUNDINAMARCA)..

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 7710 DE LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA DEL 10 DE OCTUBRE DE 1984, INSCRITA EL 15 DE NOVIEMBRE DE 1984 BAJO EL NO. 1559 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NATURALEZA JURIDICA DE SOCIEDAD COMERCIAL A SOCIEDAD CIVIL.

CERTIFICA:

REFORMAS:

ESCRITURAS NO.

FECHA

NOTARIA

842

10-V-1.977

18. BTA.

3.430

1-VII-1.980

6A. BTA.

4.844

10-IX-1.980

6A. BTA.

432

10-II-1.983

6A. BTA.

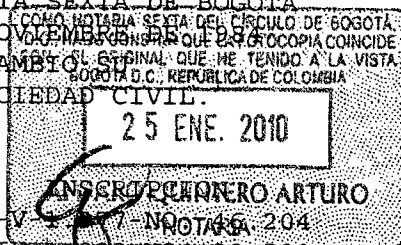
27-IV-1.977

NOTARIA 204

3-IX-1.980-NO. 89.582

8-X-1.980-NO. 91.261

1-III-1.983-NO.129.337



7.710	10-X-1.984	6A. BTA.	15-XI-1.984-NO.	1.559
7.305	21-X-1.985	6A. BTA.	18-XI-1.985-NO.	1.906
2.567	29-IV-1.987	6A. BTA.	7-V- 1.987-NO.	2.386
4.278	3-VII-1.987	6A. BTA.	23-VII-1987 NO.	215.652
2.657	25- IV-1.988	6A. BTA.	19- V -1988-NO.	2,740
9.033	21-XII-1.990	6A. BTA.	10- I - 1991-NO.	3.786
25	3- I -1.991	6A. BTA.	10- I - 1991-NO.	3.787
1.608	8-III-1.991	6A. BTA.	14-III- 1991-NO.	3.841
2.155	2-IV- 1.991	6A. BTA.	8-IV - 1991-NO.	3.862
797	7-II -1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO.	3.882
1.739	14-III-1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO.	3.881
5.886	21-VIII-1.991	6A. BTA.	27-VIII-1991 NO.	4.019
8.596	4-XII -1.991	6A. BTA.	16-III -1992 NO.	4.430
1.494	10-III -1.992	6A. BTA.	19-III -1992 NO.	4.436
4.205	8 -VII -1.992	6A. BTA.	15-VII -1992 NO.	4.554
8.829	16-XII -1.992	6A. BTA.	24-XII -1992 NO.	4.819
12	5-I -1.993	6 STAFE BTA	13-I -1993 NO.	4.850
4.877	29-VI -1.993	6 STAFE BTA	7-VII -1993 NO.	5.065
5.216	12-VII -1.993	6 STAFE BTA	16-VII -1993 NO.	5.077
ACTA NO.71	2-IX- 1.993	JUNTA DE SOCIOS	29-IX- 1993 NO.	5.174
2.034	18-IV- 1.995	6 STAFE BTA	27- IV -1995 NO.	5.937
2.227	25-IV-1.995	6 STAFE BTA	18-VIII-1.995 NO.	6.092
7.594	12-XII-1.995	6 STAFE BTA	19- XII-1.995 NO.	6.294
676	11- II-1.997	6 STAFE BTA	14- II -1.997 NO.	6.873

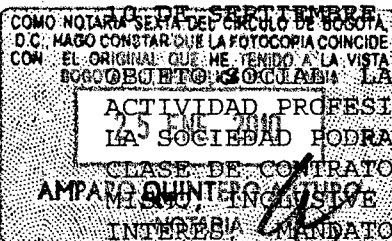
CERTIFICA:

REFORMAS:

E.P. NO.	FECHA	NOTARIA	CIUDAD	FECHA	NO. INSC.
0004506	1997/07/28	0006	BOGOTA D.C.	1997/09/02	00007115
0002103	1998/04/08	0006	BOGOTA D.C.	1998/04/21	00007426
0005326	1998/08/06	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/13	00007544
0005538	1998/08/14	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/27	00007564
0007760	1998/11/10	0006	BOGOTA D.C.	1998/11/12	00007644
0006709	1997/11/04	0006	BOGOTA D.C.	2000/12/04	00008481
0003034	2003/05/30	0006	BOGOTA D.C.	2003/06/04	00882729
0003786	2004/07/16	0006	BOGOTA D.C.	2004/07/28	00009703
0001432	2005/03/18	0006	BOGOTA D.C.	2005/04/07	00009917
0004818	2005/08/22	0006	BOGOTA D.C.	2005/08/26	00010008
0005506	2007/07/17	0006	BOGOTA D.C.	2007/07/24	00010841
5453	2009/10/19	0006	BOGOTA D.C.	2009/10/21	00012243

CERTIFICA:

VIGENCIA: QUE LA SOCIEDAD NO SE HALLA DISUELTA. DURACION HASTA EL 10 DE SEPTIEMBRE DE 2024 .



CERTIFICA:

LA SOCIEDAD TENDRA POR OBJETO : EL EJERCICIO DE LA ACTIVIDAD PROFESIONAL DE ABOGADOS. EN DESARROLLO DE ESTE OBJETO LA SOCIEDAD PODRA ADQUIRIR, CONTRAER OBLIGACIONES Y CELEBRAR TODA CLASE DE CONTRATOS DIRECTAMENTE RELACIONADOS Y SUBORDINADOS AL AMPARO QUINTERO LOS DE ARRENDAMIENTO, HIPOTECA, MUTUO CON O SIN INTERESIA MANDATO CIVIL Y COMERCIAL, Y SOCIEDAD, ASI COMO PARTICIPAR EN ASOCIACIONES CIENTIFICAS, GREMIALES O PROFESIONALES SIN ANIMO DE LUCRO.

CERTIFICA:

CAPITAL Y SOCIOS: \$10,000.00 DIVIDIDO EN 10,000.00 CUOTAS CON VALOR NOMINAL DE \$1.00 CADA UNA, DISTRIBUIDO ASI :
- SOCIO CAPITALISTA (S)
ASOCIACION CAVELIER DEL DERECHO N.I.T. 000008001722568



01



* 8 8 2 2 6 8 6 *

18

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

17 DE DICIEMBRE DE 2009

HORA 11:11:00

R027136832

PAGINA: 2 de 3

NO. CUOTAS: 8,800.00	VALOR: \$8,800.00
GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE	C.E. 000000000131100
NO. CUOTAS: 1,200.00	VALOR: \$1,200.00
- SOCIO INDUSTRIAL (S)	
CHAVARRO JORGE	C.C. 000000016209380
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA	C.C. 000000035456344
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
PEÑA VALENZUELA DANIEL	C.C. 000000079518915
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
MARIN RUALES GERMAN HUMBERTO	C.C. 000000079155665
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
TOTALES	
NO. CUOTAS: 10,000.00	VALOR: \$10,000.00

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURAS PUBLICAS NO. 001431 Y 001432 DEL 18 DE MARZO DE 2005 DE LA NOTARIA 06 DE BOGOTA D.C., INSCRITA EL 07 DE ABRIL DE 2005 BAJO EL NO. 0009918 Y 0009917, RESPECTIVAMENTE DEL LIBRO XIII, DE LAS MIL DOSCIENTAS (1200) PARTES DE INTERES SOCIAL RADICADAS EN CABEZA DE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER, SEISCIENTAS (600) PARTES ESTAN GRAVADAS O AFECTADAS EN PROPIEDAD FIDUCIARIA A FAVOR DE LAS SIGUIENTES PERSONAS : GERMAN CAVELIER FRANCO, ERNESTO CAVELIER FRANCO, JORGE CAVELIER FRANCO, INES CAVELIER FRANCO, GUILLERMO CAVELIER FRANCO, ELENA CAVELIER FRANCO, ALEJANDRO CAVELIER FRANCO, BEATRIZ CAVELIER FRANCO, Y LUCIA CAVELIER FRANCO.

CERTIFICA:

REPRESENTACION LEGAL: EL REPRESENTANTE LEGAL ES EL DIRECTOR. EL SOCIO FUNDADOR GERMAN CAVELIER GAVIRIA TENDRA EL CARACTER DE PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO, PARTICIPARA POR DERECHO PROPIO EN EL CONSEJO SUPERIOR Y EN EL CONSEJO DIRECTIVO Y LLEVARA LA REPRESENTACION LEGAL DE LA SOCIEDAD CUANDO LO ESTIME PERTINENTE SIN LIMITACION ALGUNA. IGUAL PARTICIPACION Y ATRIBUCIONES TENDRA SU SUPLENTE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER CUANDO OCUPE EL CARGO, EN CASO DE FALTA ABSOLUTA DE GERMAN CAVELIER GAVIRIA. LOS SOCIOS COLECTIVOS ESTÁN AUTORIZADOS PARA EJERCER LA REPRESENTACIÓN DE LA SOCIEDAD EN CUALQUIER TIEMPO, SIN PERJUICIO DE LAS DELEGACIONES CONFERIDAS A LOS ORGANOS CREADOS POR LOS PRESENTES ESTATUTOS

CERTIFICA:

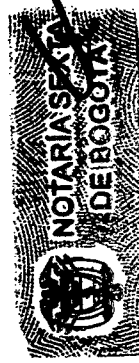
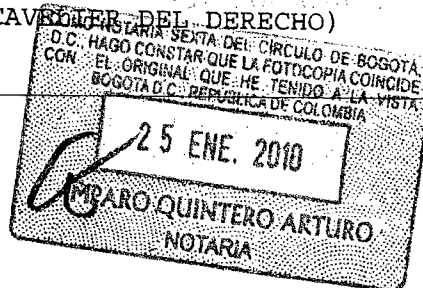
** NOMBRAMIENTOS **

QUE POR NO. 12 DE JUNTA DE SOCIOS DEL 14 DE AGOSTO DE 2009, INSCRITA EL 24 DE SEPTIEMBRE DE 2009 BAJO EL NUMERO 00012200 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE

IDENTIFICACION

DIRECTOR (REPRESENTANTE LEGAL DE LA ASOCIACIÓN CAVELIER DEL DERECHO)



C.C. 000000019066425

NOMBRE

IDENTIFICACION

CAVELIER GAVIRIA GERMAN

C.C. 0000000002877924

GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE

C.E. 000000000131100

CERTIFICA:

FACULTADES DEL REPRESENTANTE LEGAL: APARTE DE LAS FACULTADES Y DEBERES QUE DE TIEMPO EN TIEMPO SE LE ASIGNEN POR EL CONSEJO SUPERIOR, EL DIRECTOR TENDRA LAS SIGUIENTES FUNCIONES : A) LA DE REPRESENTAR LEGALMENTE A LA SOCIEDAD ANTE LAS AUTORIDADES DE CUALQUIER ORDEN O NATURALEZA Y ANTE OTRAS PERSONAS NATURALES O JURIDICAS, CON FACULTADES PARA NOVAR, TRANSIGIR, COMPROMETER Y DESISTIR Y PARA COMPARECER EN JUICIOS INCLUSIVE EN AQUELLOS EN DONDE SE DISPUTE LA PROPIEDAD DE BIENES INMUEBLES; B) CUMPLIR Y HACER CUMPLIR LOS ESTATUTOS Y REGLAMENTOS DE LA SOCIEDAD; Y C) CREAR O SUPRIMIR TODOS LOS EMPLEOS QUE SEAN NECESARIOS DE ACUERDO CON EL CONSEJO SUPERIOR PARA EL BUEN FUNCIONAMIENTO DE LA SOCIEDAD, ASIGNARLES FUNCIONES, FIJAR SUS SALARIOS Y NOMBRAR LAS PERSONAS QUE DEBAN DESEMPEÑARLOS, ASI COMO RETIRARLOS Y REEMPLAZARLOS CUANDO HAYA LUGAR. CUANDO CUALQUIERA DE LOS ACTOS INDICADOS EN LA CLAUSULA ANTERIOR SE REFIERA A OPERACIONES CUYO MONTO EXCEDA DE LA SUMA EQUIVALENTE A CIENTO OCHENTA (180) SALARIOS MINIMOS MENSUALES, SU CELEBRACION REQUERIRA LA APROBACION PREVIA DEL CONSEJO SUPERIOR.

CERTIFICA:

** REVISOR FISCAL **

QUE POR ACTA NO. 0000071 DEL 2 DE SEPTIEMBRE DE 1993, INSCRITA EL 29 DE SEPTIEMBRE DE 1993 BAJO EL NUMERO 00005175 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE

IDENTIFICACION

REVISOR FISCAL

RINCON FANDIÑO MIGUEL ALFONSO

C.C. 000000002877024

CERTIFICA:

DE CONFORMIDAD CON LO ESTABLECIDO POR LA LEY 962 DE 2005, LOS ACTOS DE REGISTRO AQUI CERTIFICADOS QUEDAN EN FIRME CINCO (5) DIAS HABILES DESPUES DE LA FECHA DE INSCRIPCION, SIEMPRE QUE NO SEAN OBJETO DE REVISIÓN POR PARTE DEL GABINETE MINISTERIAL.

OTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA
CARLOS ALBERTO SUAREZ GARCIA

COMO NOTARIA SEÑALA DEL CIRCULO DE BOGOTÁ,
D.C. MAGISTRADO DE LA FISCOPALIA CONVIDE
CON EL ORIGINAL QUE ME TENIDO A LA VISTA
BOGOTÁ D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

* * * EL PRESENTI
* 25 * ENE. 2010 F

AMADO QUINTERO A UNO L
SECRETARIO

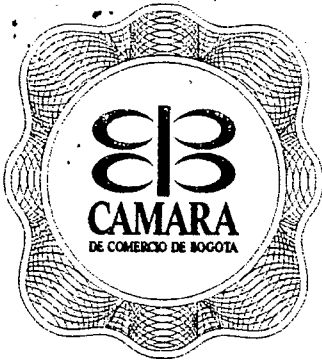
EL PRESENTE CERTIFICADO NO CONSTITUYE PERMISO DE
FUNCIONAMIENTO EN NINGUN CASO

★ ★ ★
★ ★ ★

AMARILLO SEÑALADO EN LA CAMARA DE COMERCIO,

[illegible]

19



01



* 8 8 2 2 6 8 8 7 *

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

17 DE DICIEMBRE DE 2009

HORA 11:11:00

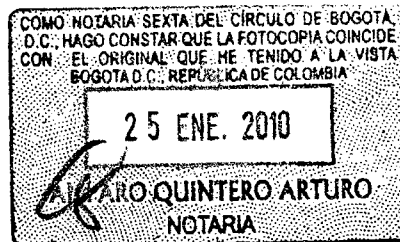
R027136832

PAGINA: 3 de 3

VALOR : \$ 3,500

DE CONFORMIDAD CON EL DECRETO 2150 DE 1995 Y LA AUTORIZACION IMPARTIDA POR LA SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO, MEDIANTE EL OFICIO DEL 18 DE NOVIEMBRE DE 1996, LA FIRMA MECANICA QUE APARECE A CONTINUACION TIENE PLENA VALIDEZ PARA TODOS LOS EFECTOS LEGALES

Esteban D



20

CAVELIER

ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, S - COLOMBIA

REPRESENTACION**REPRESENTATION**

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

BASF SE

domiciliado (s) 67056 Ludwigshafen, Germany
en/of

Por el presente nombramos a CAVELIER ABOGADOS, sociedad colectiva constituida de conformidad con las leyes de la República de Colombia, mediante Escritura Pública No. 6233 del 10 de septiembre de 1974, otorgada en la Notaría Sexta del Circulo de Bogotá, domiciliada en Bogotá D.C., con matrícula mercantil No. 00820237 y NIT 860041367-3, domiciliada en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, como nuestra representante en todos los asuntos de Propiedad Industrial, con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

CAVELIER ABOGADOS también podrá representarnos, con las mismas facultades arriba indicadas, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, autoridades administrativas o judiciales, tribunales de arbitramento, en asuntos de naturaleza civil, comercial, penal, constitucional, competencia, competencia desleal, administrativa, contencioso administrativa, protección del consumidor, variedades vegetales, nombres de dominio, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, acciones de tutela, la protección de secretos industriales, derecho regulatorio y en general para que nos represente en cualesquiera acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan.

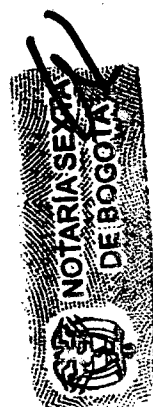
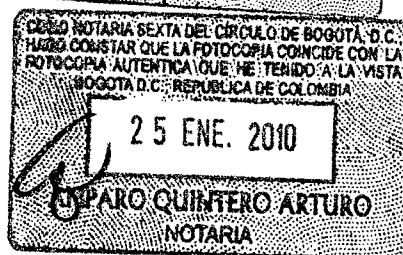
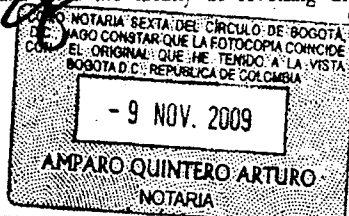
La representante podrá, en nuestro nombre, designar apoderados para actuar ante autoridades administrativas y judiciales, por vía extrajudicial y también procesalmente en nuestro nombre, como demandantes, como demandados, como litisconsortes, como agentes oficiosos, como terceros, por llamamiento en garantía o como intervinientes ad excludendum. Dentro de esta autorización, la representante podrá facultar a los apoderados que ella designe para transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y sustituir el poder que se le otorgue. Así mismo, la representante tendrá la facultad para revocar

Do hereby appoint CAVELIER ABOGADOS, a general partnership organized under the laws of the Republic of Colombia by means of Public Deed No. 6233 of September 10, 1974, granted at Notary Sixth of the Bogota Circuit, domiciled in Bogota D.C., with Mercantile Registration No. 00820237 and Taxpayer Identification Number 860041367-3, domiciled at Carrera 4a N° 72-35, Bogota, Colombia, as our representative for all Industrial Property matters with faculty to receive notifications and appoint attorneys in and out of Court.

CAVELIER ABOGADOS may also represent us, with the same faculties stated above, before any entities or persons, with or without jurisdiction, administrative or jurisdictional authorities, courts of arbitration, in civil, commercial, criminal, constitutional, competition, unfair competition, administrative, administrative contentious, consumer protection, plant varieties, domain names, opposition or observation matters, administrative and Court cancellation, nullity, precautionary measures, licensing, action for writ mandamus, protection of trade secrets, regulatory law and in general represent us in any actions and suits instituted by us or against us.

The representative may, in our name, designate attorneys to act before administrative and judicial authorities, through out-of-court channels, and also procedurally in our name as plaintiff, defendant, joint litigant, representative without power of attorney, third party, when summoned to appear in court or as intervener ad excludendum. Under this authorization, the representative may empower the attorneys appointed thereby to compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign and substitute the power of attorney granted thereto. Likewise, the representative shall have the faculty of revoking the

© CAVELIER ABOGADOS
WPC16452/ID.158786



08/28/2009 10:27 FAX 5400860

CAVELIER ABOGADOS

004/005

el poder así otorgado en el momento que considere pertinente. La representante en todo caso podrá ratificar los actos de agentes oficiosos.

power of attorney thus granted at any time it may deem convenient. The representative may in any case ratify the acts of representatives without a power of attorney.

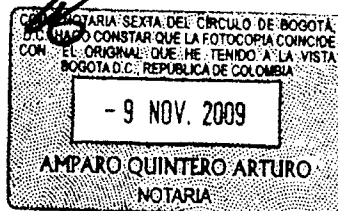
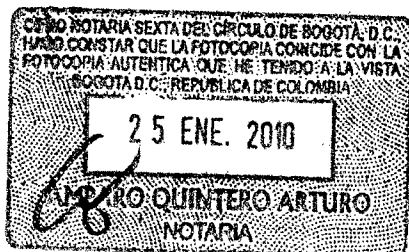
Dado y firmado hoy/Given and signed this 01. Okt. 2009

En/in 67056 Ludwigshafen, Germany

Por/by BASE SE

Firma/Signature

[Handwritten signatures]



21

U.R.Nr. 2319/2009

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing signatures of

1. graduate chemist Dr. Thomas Cimniak, chemist,
at Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,
2. graduate chemist Dr. Andreas Popp, chemist
at Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,

are true and valid.

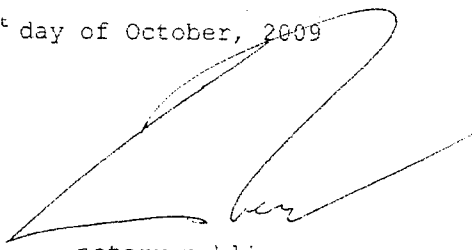
Graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Popp are acting on behalf of BASF SE at Ludwigshafen/Rhine.

After having checked today the competent register of commerce, I herewith confirm that
graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Popp
are directors who are authorized to jointly represent

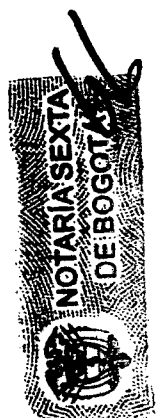
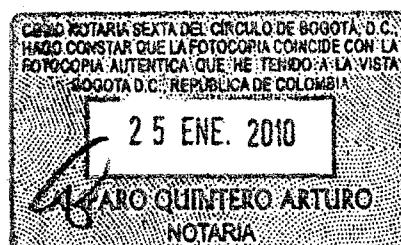
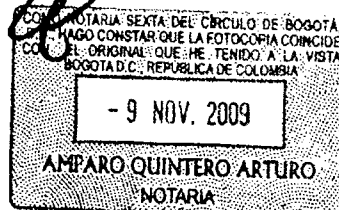
BASF SE,

Ludwigshafen/Rhine. I certify that this firm is a legal person duly organized under the laws of the Federal Republic of Germany and under the laws of the EUROPEAN UNION and that it is registered at the District Court of Ludwigshafen/Germany (HR B 6000).

Ludwigshafen/Rhine, this 1st day of October, 2009


notary public

Wert: 5.112,92 Euro



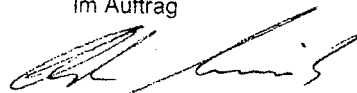
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
Draxel-Fischer
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

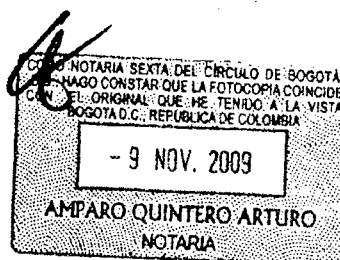
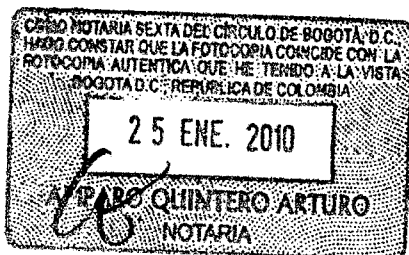
Bestätigt

5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 5. Oktober 2009
7. durch die Präsidentin des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 1026/09
9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift
Im Auftrag



(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 12,00 €



TRADUCCION OFICIAL 272/2009 DE UN DOCUMENTO, REALIZADA POR
EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL AUTORIZADO POR
RESOLUCION 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976, POR EL CUAL
CAVELIER ABOGADOS OTORGA REPRESENTACIÓN EN ASUNTOS DE
PROPIEDAD INDUSTRIAL A **BASF SE**, EMPRESA DOMICILIADA EN 67056
LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA.

DADO Y FIRMADO HOY PRIMERO DE OCTUBRE DE 2009 EN 67056,
LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, POR BASF SE.

DOS FIRMAS ILEGIBLES.

U.R. NR. 2319/2009

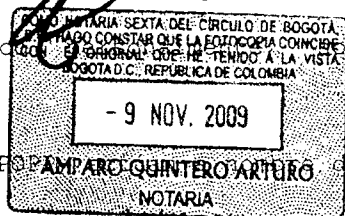
Yo, Ludwig Draxel-Fischer, notario público de Ludwigshafen,
Rhine, República Federal de Alemania, por la presente
testificamos y confirmamos que las firmas precedentes de

1. el químico graduado DR. THOMAS CIMNIAK, químico en
Ludwigshafen/Rhine, a quien conozco personalmente y

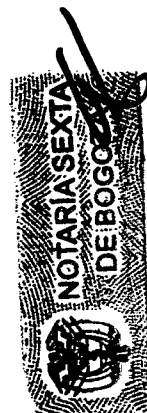
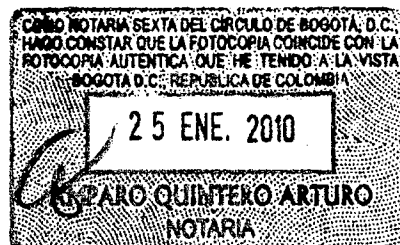
2 del químico graduado Dr. ANDREAS POPP, químico en
Ludwigshafen/Rhine, a quien conozco
verídicas y válidas.

Los químicos graduados DRES CIMIAK Y POPP
BASF SE en Ludwigshafen/Rhine.

Después de haber verificado hoy el registro de comercio
correspondiente, por la presente confirmo que los químicos
graduados DRES CIMNIAK Y POPP son directores autorizados para
representar conjuntamente a BASF SE, Ludwigshafen/Rhine,
certifico que esta firma es una persona jurídica debidamente
constituida de conformidad con las leyes de la República
Federal de Alemania y las leyes de la Unión Europea y que



Eduardo Calado N.
Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976



está registrada en la corte de distrito de LUDWIGSHAFEN,
ALEMANIA (HR B. 6000).

Ludwigshafen/Rhine, primero de octubre de 2009.

Firma ilegible.

Valor 5112,92 euros

Apostilla NR. 91 Eb-1026/09

ECN\ECN\ID-160390\WPCL002G

Bogotá, 26 de octubre de 2009.

Eduardo Calado N.
Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

NO ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL VOTO
2009 OCT 29 A 9:42
Calde
DE E. CALADO N. NOGUERA
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES
EXTERIORES
2009 OCT 29 A 9:42
Eduardo Calado
DE E. CALADO N. NOGUERA
BOGOTÁ D.C.

CON NOTARIA SEXTA DEL CÍRCULO DE BOGOTÁ D.C.
HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE
CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTÁ D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
- 9 NOV. 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

CON NOTARIA SEXTA DEL CÍRCULO DE BOGOTÁ D.C.
HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON LA
FOTOCOPIA AUTÉNTICA QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTÁ D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
25 ENE. 2010
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

23

La presente traducción oficial No. 0117/09 fue elaborada por Hernando Torres Barrera, Traductor e Intérprete Oficial, según Resolución 01305 de 1998 del Ministerio de Justicia y del Derecho.

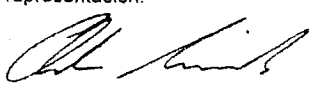
A continuación se traduce una apostilla en alemán, que acompaña a la Certificación Notarial No. 2319/2009 en idioma inglés, en un DOCUMENTO DE REPRESENTACIÓN.

APOSTILLA
(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
2. Este documento público
3. está firmado por el Notario
4. Draxel-Fischer
5. en su calidad de Notario Público
6. lleva el sello del Notario Ludwig Draxel-Fischer
7. en Ludwigshafen am Rhein

Certificado

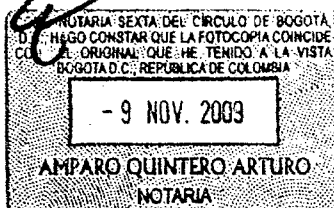
5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 5 de octubre de 2009
7. por la Presidenta del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb - 1026/09
9. Sello y timbre
10. Firma
- En representación:


(Christian Koneke)
Juez del Tribunal Regional

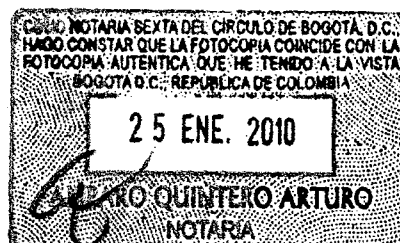
Anotación de Gastos Notariales
Tasa 12,00 €

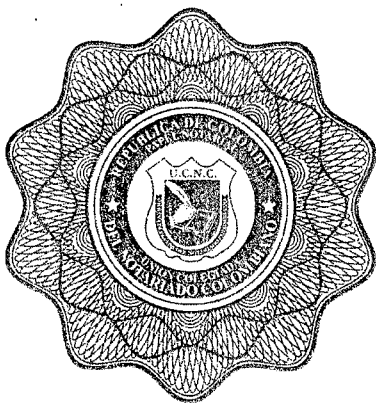
SELLO: PRESIDENTE DEL TRIBUNAL REGIONAL EN FRANKENTHAL (PFALZ) *

Bogotá, D.C., 23 de octubre de 2009




HERNANDO TORRES BARRERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 1305 MINJUSTICIA 1998





ESTA HOJA PERTENECE A LA ESCRITURA
PUBLICA NUMERO ____267 ____
DOSCIENTOS SESENTA Y SIETE ____
DE FECHA. -- -ENERO (25) ____
DEL AÑO DOS MIL DIEZ (2010) ____

EN BLANCO... EN BLANCO


CARLOS ALBERTO GALLÓN GIRALDO

C.C.

19066825

TEL.

2116702

Representante Legal de **CAVELIER ABOGADOS**



AMPARO QUINTERO ARTURO
**NOTARIA SEXTA (6ª.) DEL CIRCULO
DE BOGOTA D.C.**

ES FIEL Y SEPTIMA COPIA (FOTOCOPIA) TOMADA DE LA ESCRITURA PUBLICA NUMERO 0267 DE FECHA 25 DE ENERO DE 2010.

COPIA QUE EXPIDO CON DESTINO AL INTERESADO EN 09 HOJAS RUBRICADAS EN SUS MARGENES, LA CUAL CARECE DE NOTAS DE REVOCATORIA, MODIFICACION O SUSTITUCION, POR TANTO SE PRESUME VIGENTE EL PODER EN ELLA CONTENIDO.

BOGOTAD.C. MAYO 12 DE 2010

RESOLUCION 01 DE 2009

LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D



AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA



26

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
14 May 2009 (14.05.2009)

(10) International Publication Number
WO 2009/059901 A3

(51) International Patent Classification:
C01G 41/00 (2006.01) C09C 1/00 (2006.01)

(US). PERI, Francesca [IT/IT]; Via Paolo Bentivoglio 8,
I-40133 Bologna (IT).

(21) International Application Number:
PCT/EP2008/064347

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date:
23 October 2008 (23.10.2008)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
07119940.0 5 November 2007 (05.11.2007) EP
PCT/EP2008/060550
12 August 2008 (12.08.2008) EP
61/192,731 22 September 2008 (22.09.2008) US

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

(71) Applicant (for all designated States except US): BASF
SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(71) Applicant (for IT only): CIBA S.P.A. [IT/IT]; Via Pila,
6/3 Fraz. Pontecchio Marconi, I-40037 Sasso Marconi
(bo) (IT).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): MAMAK, Marc
[US/US]; 10 Greenfield Road, New City, NY 10956

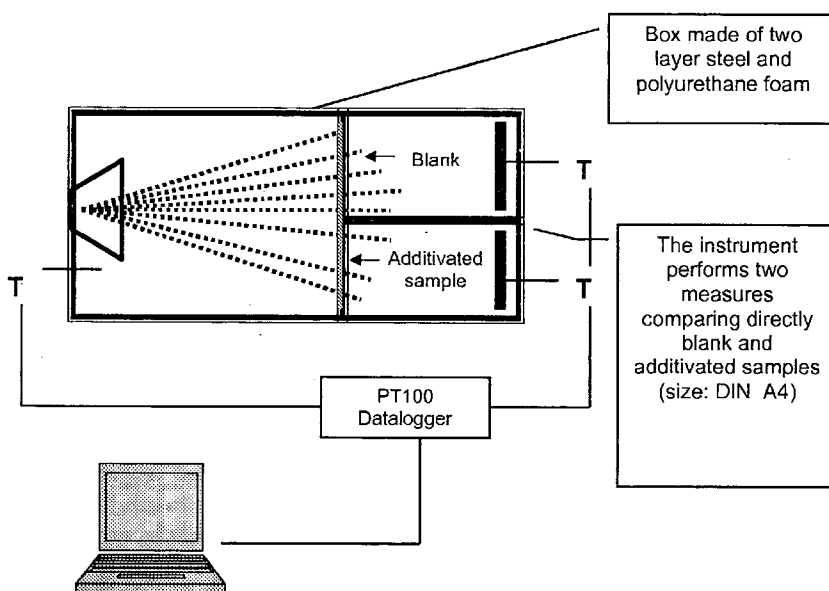
Published:

with international search report (Art. 21(3))

[Continued on next page]

(54) Title: HEAT SHIELDING ADDITIVES

Fig. 1



(57) Abstract: Polymer dispersions of powders based on tungsten hydrogen bronze, especially containing a minor amount of tungsten metal, show good IR absorbing and heat shielding properties. The powders may be obtained by contacting an ammonium tungstate with hydrogen at a temperature of 2500 K or more, e.g. in a plasma.

WO 2009/059901 A3

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
14 May 2009 (14.05.2009)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2009/059901 A2

(51) International Patent Classification:

C09D 7/12 (2006.01) B32B 27/16 (2006.01)
C09D 5/18 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08K 9/10 (2006.01) C09K 5/14 (2006.01)
B41M 5/26 (2006.01) B32B 37/06 (2006.01)
B41M 5/30 (2006.01)

KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MC, MD, ME, MG, MK, ML, MN, MR, MT, MW,
MX, MY, MZ, NA, NE, NG, NI, NL, NO, NZ only): CIBA
HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057
Basel (CH).

(21) International Application Number:

PCT/EP2008/064347

(71) Applicant (for IT only): CIBA S.P.A. [IT/IT]; Via Pila,
6/3 Fraz. Pontecchio Marconi, I-40037 Sasso Marconi (bo)
(IT).

(22) International Filing Date: 23 October 2008 (23.10.2008)

(72) Inventors; and

(25) Filing Language: English

(75) Inventors/Applicants (for US only): MAMAK, Marc
[US/US]; 10 Greenfield Road, New City, NY 10956
(US). PERI, Francesca [IT/IT]; Via Paolo Bentivoglio 8,
I-40133 Bologna (IT).

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

07119940.0 5 November 2007 (05.11.2007) EP
PCT/EP2008/060550
12 August 2008 (12.08.2008) EP
61/192,731 22 September 2008 (22.09.2008) US

(74) Common Representative: CIBA HOLDING INC.;
Patent Department, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel
(CH).

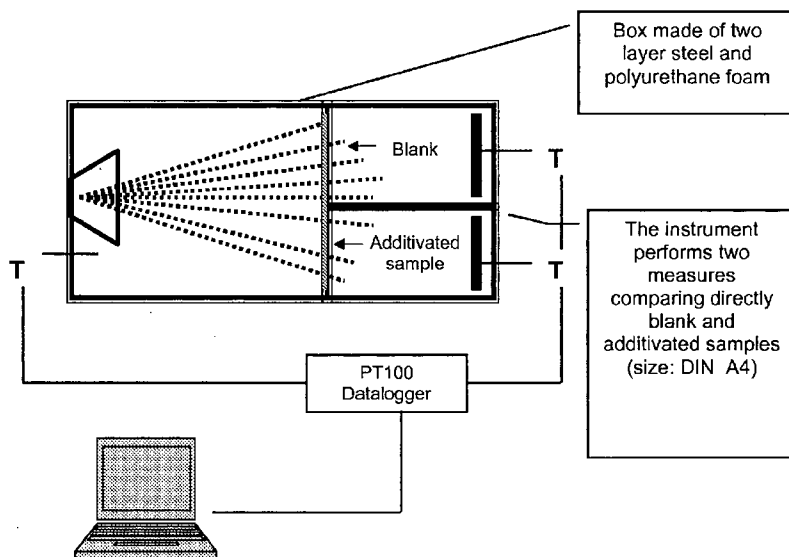
(71) Applicant (for AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB,
BE, BF, BG, BH, BI, BR, BW, BY, BZ, CA, CF, CG, CH,
CI, CM, CN, CO, CR, CU, CY, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, FR, GA, GB, GD, GE, GH, GM, GN,
GQ, GR, GT, GW, HN, HR, HU, ID, IE, IL, IN, IS, JP, KE,

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,

[Continued on next page]

(54) Title: HEAT SHIELDING ADDITIVES

Fig. 1



(57) Abstract: Polymer dispersions of powders based on tungsten hydrogen bronze, especially containing a minor amount of tungsten metal, show good IR absorbing and heat shielding properties. The powders may be obtained by contacting an ammonium tungstate with hydrogen at a temperature of 2500 K or more, e.g. in a plasma.

WO 2009/059901 A2



MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) **Designated States** (*unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

Published:

— *without international search report and to be republished upon receipt of that report*

Heat shielding additives

The present application pertains to certain particles of the tungsten/tungsten oxide series, a method for their preparation, compositions containing these particles, and the use of the particles as IR absorbers and/or heat shielding additives.

5

A number of metal oxides including certain tungstates have long been known to combine electric conductivity with heat shielding properties (Chopra et al., Thin Solid Films 102, 1 (1983)). Reactions of tungstates with various reductive agents including hydrogen and tungsten metal have been known to lead to coloured suboxides or composite oxides ("bronzes"). US-2007-187653 discloses the preparation of some tungsten oxides or bronzes by heating educts like tungsten hexachloride, ammonium metatungstate or tungstic acid combined with alkaline carbonates, or solutions of such educts up to 800°C; materials thus obtained are recommended for the preparation of light transmitting electroconductive films with infrared-shielding properties.

15

Tungsten suboxide powders, (e.g. $WO_{2.7}$) are commercially available as fine powders (5-20 microns) e.g. from Osram Sylvania.

20

Tungsten suboxides and tungstates are known as infrared shielding material. The publications EP 1 676 890 and US2007/0187653 (Sumitomo Metal Mining Company) disclose an infrared shielding nanoparticle dispersion comprising tungsten trioxide having reduced oxygen. The preparation of some further tungstates is described in WO07/092030.

25

It has now been found that certain powders based on tungsten oxides and containing small amounts of tungsten metal, e.g. as obtainable in a high temperature process as explained further below, show especially valuable properties when dispersed in organic polymers. The present invention mainly provides a particle composition comprising

30

a) 25 – 70 parts by weight, especially 30 – 55 parts by weight, of a hydrogen tungsten bronze,

b) 20 – 70 parts by weight, especially 30 – 60 parts by weight, of a binary tungsten oxide, and

c) 1 – 30 parts by weight, especially 2 – 20 parts by weight, of tungsten metal.

31

Usually, a major fraction, e.g. 50 – 100 % b.w., preferably 80-100 % b.w., of the hydrogen tungsten bronze is of cubic crystal structure. The most preferred tungsten bronze phase generally is the one described by Wiseman, J. Solid State Chem. 6, 374 (1973), of space group Im-3, except that no restriction to deuterium is necessary for use in the present invention, and the material thus may contain any hydrogen isotope, usually natural hydrogen.

The binary tungsten oxide in the present composition in its overall composition usually conforms to the formula WO_{3-y} , where y ranges from 0 to 1, for example from 0.01 to 0.55, preferably from 0 to 0.33, especially from 0 to 0.1. Examples of such binary tungsten oxides are widely known, examples are the phases WO_3 , $WO_{2.92}$ (also known as $W_{25}O_{73}$), $WO_{2.83}$ (i.e. $W_{24}O_{68}$), $WO_{2.8}$ (i.e. W_5O_{14}), $WO_{2.72}$ (i.e. $W_{18}O_{49}$), $WO_{2.625}$ (i.e. $W_{32}O_{84}$), WO_2 .

Most preferred binary tungsten oxide, often formed in the process as described further below, is the trioxide (corresponding to the above formula wherein $y = 0$), in any of its modifications (especially the monoclinic and triclinic explained below), or combinations of said trioxide with minor amounts (e.g. up to 20 % b.w.) of a suboxide (wherein $y > 0$).

Some further preferred binary tungsten oxide phases include:

WO_3 in its monoclinic form, $P2_1/n$;
 WO_3 in its triclinic form, $P-1$;
 $WO_{2.92}$ in its monoclinic form, $P2_1/c$;
 $WO_{2.8}$ in its tetragonal form, $P 42m$;
 $WO_{2.72}$ in its monoclinic form, $P2/m$;
 $WO_{2.625}$ in its orthorhombic form, $P b a m$.

The particle composition of the invention may comprise components a-c each as separate particles or, preferably, the majority of particles, or all of them, are containing each of these components. Components a-c together usually make up 95 – 100 % b.w. of the total powder composition; the remainders, if any, usually are organic polymers, other tungsten compounds and/or water. The (primary) particles are usually nanoparticles from the size range 1 nm to 800 nm, e.g. 90% b.w. of the particles are within that range, especially within the diameter range 5 to 300 nm; aggregates, if formed, e.g. in a dispersion, usually may be converted into primary particles, e.g. dispersions thereof, by well known techniques. Preferred powders are those wherein at least 80 % b.w. of the particles have their smallest and their largest

diameters from the range 5 to 300 nm. The particles embedded in their matrix are able to absorb relevant IR radiation (especially NIR, e.g. in the band from 800 to 2500 nm). The shape may be freely selected, e.g. from spheres, flakes and nanorods.

- 5 The invention further pertains to a process for the preparation of a hydrogen tungsten bronze, especially a hydrogen tungsten bronze composition comprising components a-c as defined above, which process comprises contacting an ammonium tungstate with hydrogen or a hydrogen releasing, reducing gas, at a temperature of 2500 K or more. Preferred ammonium tungstates for use in this process include ammonium monotungstate, ammonium paratungstates such as hexatungstate and dodekatungstate, and ammonium metatungstate, as well as their hydrates; an example is $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Suitable gases for reduction and hydrogen release include, for example, ammonia or volatile hydrocarbons like ethane or propane; these may be used in place of hydrogen or as a mixture with hydrogen. The contacting is preferably effected in a plasma, especially where hydrogen and/or the hydrogen releasing gas is used in mixture with a noble gas.

- The plasma torch is preferably an induction plasma torch. The preferred induction plasma torches for use in the process of the present invention are available from Tekna Plasma Systems, Inc. of Sherbrooke, Quebec, Canada. Boulos et al., US-A-5,200,595, is hereby incorporated by reference for its teachings relative to the construction and operation of plasma induction torches.

- The present particle composition brings about the advantage of good dispersability in the polymer, good heat shielding properties of the polymer composition thus obtainable, and good transparency, low haze. The resulting polymer compositions generally show low discoloration and good colour stability upon aging (low yellowing).

- The particles may be incorporated e.g. by an additive blending technique using a mixer, kneader or extruder, into coating or plastic compositions, e.g. thermoplastic polymer materials in form of films or sheets. The particles may be used to obtain transparent or translucent, especially transparent, materials having highly effective IR absorption/heat shielding properties, and/or to improve the heat absorption efficacy of the material. The present powder compositions advantageously are used as an additive in the following polymer matrices:

1. Polymers of monoolefins and diolefins, for example polypropylene, polyisobutylene, polybut-1-ene, poly-4-methylpent-1-ene, polyvinylcyclohexane, polyisoprene or polybutadiene, as well as polymers of cycloolefins, for instance of cyclopentene or norbornene, polyethylene (which optionally can be crosslinked), for example high density polyethylene (HDPE), high density and high molecular weight polyethylene (HDPE-HMW), high density and ultrahigh molecular weight polyethylene (HDPE-UHMW), medium density polyethylene (MDPE), low density polyethylene (LDPE), linear low density polyethylene (LLDPE), (VLDPE) and (ULDPE).

Polyolefins, i.e. the polymers of monoolefins exemplified in the preceding paragraph, preferably polyethylene and polypropylene, can be prepared by different, and especially by the following, methods:

- a) radical polymerisation (normally under high pressure and at elevated temperature).
- b) catalytic polymerisation using a catalyst that normally contains one or more than one metal of groups IVb, Vb, VIb or VIII of the Periodic Table. These metals usually have one or more than one ligand, typically oxides, halides, alcoholates, esters, ethers, amines, alkyls, alkenyls and/or aryls that may be either π - or σ -coordinated. These metal complexes may be in the free form or fixed on substrates, typically on activated magnesium chloride, titanium(III) chloride, alumina or silicon oxide. These catalysts may be soluble or insoluble in the polymerisation medium. The catalysts can be used by themselves in the polymerisation or further activators may be used, typically metal alkyls, metal hydrides, metal alkyl halides, metal alkyl oxides or metal alkyloxanes, said metals being elements of groups Ia, IIa and/or IIIa of the Periodic Table. The activators may be modified conveniently with further ester, ether, amine or silyl ether groups. These catalyst systems are usually termed Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), metallocene or single site catalysts (SSC).

2. Mixtures of the polymers mentioned under 1), for example mixtures of polypropylene with polyisobutylene, polypropylene with polyethylene (for example PP/HDPE, PP/LDPE) and mixtures of different types of polyethylene (for example LDPE/HDPE).

3. Copolymers of monoolefins and diolefins with each other or with other vinyl monomers, for example ethylene/propylene copolymers, linear low density polyethylene (LLDPE) and mixtures thereof with low density polyethylene (LDPE), propylene/but-1-ene copolymers, 5 propylene/isobutylene copolymers, ethylene/but-1-ene copolymers, ethylene/hexene copolymers, ethylene/methylpentene copolymers, ethylene/heptene copolymers, ethylene/octene copolymers, ethylene/vinylcyclohexane copolymers, ethylene/cycloolefin copolymers (e.g. ethylene/norbornene like COC), ethylene/1-olefins copolymers, where the 1-olefin is generated in-situ; propylene/butadiene copolymers, isobutylene/isoprene copolymers, ethylene/vinylcyclohexene copolymers, ethylene/alkyl acrylate copolymers, ethylene/alkyl methacrylate 10 copolymers, ethylene/vinyl acetate copolymers or ethylene/acrylic acid copolymers and their salts (ionomers) as well as terpolymers of ethylene with propylene and a diene such as hexadiene, dicyclopentadiene or ethylidene-norbornene; and mixtures of such copolymers with one another and with polymers mentioned in 1) above, for example polypropylene/ethylene-propylene copolymers, LDPE/ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA), LDPE/ethylene-acrylic acid copolymers (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA and alternating or random polyalkylene/carbon monoxide copolymers and mixtures thereof with other polymers, for example polyamides. 15
4. Hydrocarbon resins (for example C₅-C₉) including hydrogenated modifications thereof (e.g. tackifiers) and mixtures of polyalkylenes and starch. 20
- Homopolymers and copolymers from 1.) - 4.) may have any stereostructure including syndiotactic, isotactic, hemi-isotactic or atactic; where atactic polymers are preferred. Stereoblock 25 polymers are also included.
5. Polystyrene, poly(p-methylstyrene), poly(α -methylstyrene).
6. Aromatic homopolymers and copolymers derived from vinyl aromatic monomers including 30 styrene, α -methylstyrene, all isomers of vinyl toluene, especially p-vinyltoluene, all isomers of ethyl styrene, propyl styrene, vinyl biphenyl, vinyl naphthalene, and vinyl anthracene, and mixtures thereof. Homopolymers and copolymers may have any stereostructure including syndiotactic, isotactic, hemi-isotactic or atactic; where atactic polymers are preferred. Stereoblock polymers are also included.

35.

6a. Copolymers including aforementioned vinyl aromatic monomers and comonomers selected from ethylene, propylene, dienes, nitriles, acids, maleic anhydrides, maleimides, vinyl acetate and vinyl chloride or acrylic derivatives and mixtures thereof, for example styrene/butadiene, styrene/acrylonitrile, styrene/ethylene (interpolymers), styrene/alkyl methacrylate, styrene/butadiene/alkyl acrylate, styrene/butadiene/alkyl methacrylate, styrene/maleic anhydride, styrene/acrylonitrile/methyl acrylate; mixtures of high impact strength of styrene copolymers and another polymer, for example a polyacrylate, a diene polymer or an ethylene/propylene/diene terpolymer; and block copolymers of styrene such as styrene/butadiene/styrene, styrene/isoprene/styrene, styrene/ethylene/butylene/styrene or styrene/ethylene/propylene/styrene.

6b. Hydrogenated aromatic polymers derived from hydrogenation of polymers mentioned under 6.), especially including polycyclohexylethylene (PCHE) prepared by hydrogenating atactic polystyrene, often referred to as polyvinylcyclohexane (PVCH).

6c. Hydrogenated aromatic polymers derived from hydrogenation of polymers mentioned under 6a.).

20 Homopolymers and copolymers may have any stereostructure including syndiotactic, isotactic, hemi-isotactic or atactic; where atactic polymers are preferred. Stereoblock polymers are also included.

25 7. Graft copolymers of vinyl aromatic monomers such as styrene or α -methylstyrene, for example styrene on polybutadiene, styrene on polybutadiene-styrene or polybutadiene-acrylonitrile copolymers; styrene and acrylonitrile (or methacrylonitrile) on polybutadiene; styrene, acrylonitrile and methyl methacrylate on polybutadiene; styrene and maleic anhydride on polybutadiene; styrene, acrylonitrile and maleic anhydride or maleimide on polybutadiene; styrene and maleimide on polybutadiene; styrene and alkyl acrylates or methacrylates on polybutadiene; styrene and acrylonitrile on ethylene/propylene/diene terpolymers; styrene and acrylonitrile on polyalkyl acrylates or polyalkyl methacrylates, styrene and acrylonitrile on acrylate/butadiene copolymers, as well as mixtures thereof with the copolymers listed under 6), for example the copolymer mixtures known as ABS, MBS, ASA or AES polymers.

25.

8. Halogen-containing polymers such as polychloroprene, chlorinated rubbers, chlorinated and brominated copolymer of isobutylene-isoprene (halobutyl rubber), chlorinated or sulfochlorinated polyethylene, copolymers of ethylene and chlorinated ethylene, epichlorohydrin homo- and copolymers, especially polymers of halogen-containing vinyl compounds, for example polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride, polyvinyl fluoride, polyvinylidene fluoride, as well as copolymers thereof such as vinyl chloride/vinylidene chloride, vinyl chloride/vinyl acetate or vinylidene chloride/vinyl acetate copolymers.
9. Polymers derived from α,β -unsaturated acids and derivatives thereof such as polyacrylates and polymethacrylates; polymethyl methacrylates, polyacrylamides and polyacrylonitriles, impact-modified with butyl acrylate.
10. Copolymers of the monomers mentioned under 9) with each other or with other unsaturated monomers, for example acrylonitrile/ butadiene copolymers, acrylonitrile/alkyl acrylate copolymers, acrylonitrile/alkoxyalkyl acrylate or acrylonitrile/vinyl halide copolymers or acrylonitrile/ alkyl methacrylate/butadiene terpolymers.
11. Polymers derived from unsaturated alcohols and amines or the acyl derivatives or acetals thereof, for example polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate, polyvinyl stearate, polyvinyl benzoate, polyvinyl maleate, polyvinyl butyral, polyallyl phthalate or polyallyl melamine; as well as their copolymers with olefins mentioned in 1) above.
12. Homopolymers and copolymers of cyclic ethers such as polyalkylene glycols, polyethylene oxide, polypropylene oxide or copolymers thereof with bisglycidyl ethers.
13. Polyacetals such as polyoxymethylene and those polyoxymethylenes which contain ethylene oxide as a comonomer; polyacetals modified with thermoplastic polyurethanes, acrylates or MBS.
14. Polyphenylene oxides and sulfides, and mixtures of polyphenylene oxides with styrene polymers or polyamides.

tylenesebacate and polylactic acid (PLA) as well as corresponding polyesters modified with polycarbonates or MBS. The term "polylactic acid (PLA)" designates a homo-polymer of preferably poly-L-lactide and any of its blends or alloys with other polymers; a co-polymer of lactic acid or lactide with other monomers, such as hydroxy-carboxylic acids, like for example glycolic acid, 3-hydroxy-butyric acid, 4-hydroxy-butyric acid, 4-hydroxy-valeric acid, 5-hydroxy-valeric acid, 6-hydroxy-caproic acid and cyclic forms thereof; the terms "lactic acid" or "lactide" include L-lactic acid, D-lactic acid, mixtures and dimers thereof, i.e. L-lactide, D-lactide, meso-lactide and any mixtures thereof.

10 19. Polycarbonates and polyester carbonates.

20. Polyketones.

21. Polysulfones, polyether sulfones and polyether ketones.

15

22. Crosslinked polymers derived from aldehydes on the one hand and phenols, ureas and melamines on the other hand, such as phenol/formaldehyde resins, urea/formaldehyde resins and melamine/formaldehyde resins.

20 23. Drying and non-drying alkyd resins.

24. Unsaturated polyester resins derived from copolyesters of saturated and unsaturated dicarboxylic acids with polyhydric alcohols and vinyl compounds as crosslinking agents, and also halogen-containing modifications thereof of low flammability.

25

25. Crosslinkable acrylic resins derived from substituted acrylates, for example epoxy acrylates, urethane acrylates or polyester acrylates.

26. Alkyd resins, polyester resins and acrylate resins crosslinked with melamine resins, urea resins, isocyanates, isocyanurates, polyisocyanates or epoxy resins.

30

27. Crosslinked epoxy resins derived from aliphatic, cycloaliphatic, heterocyclic or aromatic glycidyl compounds, e.g. products of diglycidyl ethers of bisphenol A and bisphenol F, which

are crosslinked with customary hardeners such as anhydrides or amines, with or without accelerators.

28. Natural polymers such as cellulose, rubber, gelatin and chemically modified homologous derivatives thereof, for example cellulose acetates, cellulose propionates and cellulose butyrates, or the cellulose ethers such as methyl cellulose; as well as rosins and their derivatives.

29. Blends of the aforementioned polymers (polyblends), for example PP/EPDM, Polyamide/EPDM or ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrylates, POM/thermoplastic PUR, PC/thermoplastic PUR, POM/acrylate, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 and copolymers, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS or PBT/PET/PC.

In case of transparent and translucent polymer materials, the amount of light transmitted through the present materials, i.e. degree of translucency or transparency, mainly depends on well known parameters such as the particle loading, further additives used, haze level of the polymer matrix, and thickness of the material. The present materials usually are at least 80 %, or rather more than 90 % translucent in each part of the visible range (400 – 800 nm); preferred materials have good transparency, and especially are selected from clear-transparent sheets and films of thickness less than 10 mm (e.g. 0.01 to 5 mm). Preferred materials further share one or more of the following advantageous properties:

- a full solar radiation transmittance (340-1800 nm) of less than 60 %,
- a haze of less than 10 %,
- an electromagnetic shielding in the range 10 – 2000 MHz of less than 2 dB, and
- a full visible light transmittance (400 – 800 nm) of more than 75 %.

The present particles advantageously are used as an additive in the following plastic matrices (especially in the case of transparent and translucent polymer products):

- Polycarbonate (PC) or a coating or coextruded layer on polycarbonate, polyesters, acrylics, halogenated polymers such as polyvinylchloride (PVC), polyolefins, aromatic homopolymers and copolymers derived from vinyl aromatic monomers and graft copolymers thereof such as acrylnitril-butadiene-styrene terpolymer (ABS), containing these polymers as major component or in essentially pure form (e.g. 50-100% b.w.), especially:

- a polymer selected from PC, polymethylmethacrylate (PMMA), polyethyleneterephthalate (PET, PET-G), PVC, transparent ABS, polyvinylidene fluoride (PVDF), styrene-acrylnitril copolymer (SAN), polypropylene (PP), polyethylene (PE) including blends, alloys, co-polymers.

5

Incorporation into the polymer matrix leads to plastic articles which may be highly transparent; they may be colorless (e.g. for clear glazings or films) or colored, e.g. by addition of a pigment or mixture of pigments, e.g. for applications wherein suitable light filtering or sun screening is desired, or in the case of coloured coatings. The present oxide or nitride materials allow high loading, giving access to high heat shielding effects. Preferable loadings are from 0.01 to 15%, especially 0.1 to 5% by weight of the final polymer composition.

10

The present particles may further be functionalized at their surface before incorporation using known methods, e.g. silanization, use of thiols, amines, phosphines, stearates, etc.

15

In preferred embodiments, the present particle and/or powder compositions are combined with one or more further additives, e.g. selected from the following materials:

1. Antioxidants

20

1.1. Alkylated monophenols, for example 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-tert-butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-dicyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-tricyclohexylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, nonylphenols which are linear or branched in the side chains, for example, 2,6-di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)phenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)phenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)phenol and mixtures thereof.

25

30

1.2. Alkylthiomethylphenols, for example 2,4-dioctylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-dioctylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydroquinones and alkylated hydroquinones, for example 2,6-di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-di-tert-butylhydroquinone, 2,5-di-tert-amylhydroquinone, 2,6-diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-di-tert-butylhydroquinone, 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisole, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisole, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl stearate, bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) adipate.

1.4. Tocopherols, for example α -tocopherol, β -tocopherol, γ -tocopherol, δ -tocopherol and mixtures thereof (vitamin E).

1.5. Hydroxylated thiodiphenyl ethers, for example 2,2'-thiobis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-thiobis(4-octylphenol), 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-thiobis(3,6-di-sec-amylphenol), 4,4'-bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfide.

1.6. Alkylidenebisphenols, for example 2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-methylenebis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)phenol], 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-methylenebis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-methylenebis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-ethylidenebis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-ethylidenebis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-methylenebis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-methylenebis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-methylenebis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-methylenebis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butane, 2,6-bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butane, 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutane, ethylene glycol bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)butyrate], bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)dicyclopentadiene, bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]terephthalate, 1,1-bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butane, 2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutane, 1,1,5,5-tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentane.

1.7. O-, N- and S-benzyl compounds, for example 3,5,3',5'-tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzyl ether, octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetate, tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylmercaptoacetate, tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)amine, bis(4-

tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithioterephthalate, bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfide, isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetate.

1.8. Hydroxybenzylated malonates, for example dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)malonate, di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonate, di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate, bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate.

1.9. Aromatic hydroxybenzyl compounds, for example 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzene, 1,4-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol.

1.10. Triazine compounds, for example 2,4-bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate, 1,3,5-tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurate, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate.

1.11. Benzylphosphonates, for example dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate, diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate, dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate, dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonate, the calcium salt of the monoethyl ester of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonic acid.

1.12. Acylaminophenols, for example 4-hydroxylauranilide, 4-hydroxystearanilide, octyl N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)carbamate.

1.13. Esters of β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid with mono- or polyhydric alcohols, e.g. with methanol, ethanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, ethylene glycol, 1,2-propanediol, neopentyl glycol, thiodiethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanurate, N,N'-bis(hy-

droxyethyl)oxamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexanediol, trimethylolpropane, 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

1.14. Esters of β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionic acid with mono- or poly-

- 5 hydric alcohols, e.g. with methanol, ethanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, ethylene glycol, 1,2-propanediol, neopentyl glycol, thiodiethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanurate, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexanediol, trimethylolpropane, 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane; 3,9-bis[2-{3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionyloxy}-1,1-dimethylethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-undecane.
- 10

1.15. Esters of β -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid with mono- or polyhydric

- 15 alcohols, e.g. with methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, ethylene glycol, 1,2-propanediol, neopentyl glycol, thiodiethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanurate, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexanediol, trimethylolpropane, 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

- 20 1.16. Esters of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl acetic acid with mono- or polyhydric alcohols, e.g. with methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, ethylene glycol, 1,2-propanediol, neopentyl glycol, thiodiethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanurate, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexanediol, trimethylolpropane, 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.
- 25

1.17. Amides of β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid e.g. N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylenediamide, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)trimethylenediamide, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazide, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyloxy)ethyl]oxamide (Nau-gard®XL-1, supplied by Uniroyal).

30

1.18. Ascorbic acid (vitamin C)

1.19. Aminic antioxidants, for example N,N'-di-isopropyl-p-phenylenediamine, N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamine, N,N'-bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylenediamine, N,N'-bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-phenylenediamine, N,N'-bis(1-methylheptyl)-p-phenylenediamine, N,N'-dicyclohexyl-p-phenylenediamine, N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine, N,N'-bis(2-naphthyl)-p-phenylenediamine, N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine, N-(1-methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine, N-cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine, 4-(p-toluenesulfamoyl)diphenylamine, N,N'-dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamine, diphenylamine, N-allyldiphenylamine, 4-isopropoxydiphenylamine, N-phenyl-1-naphthylamine, N-(4-tert-octylphenyl)-1-naphthylamine, N-phenyl-2-naphthylamine, octylated diphenylamine, for example p,p'-di-tert-octyldiphenylamine, 4-n-butylaminophenol, 4-butyrylaminophenol, 4-nonanoylaminophenol, 4-dodecanoylaminophenol, 4-octadecanoylaminophenol, bis(4-methoxyphenyl)amine, 2,6-di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 2,4'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenylmethane, N,N,N',N'-tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane, 1,2-bis[(2-methylphenyl)amino]ethane, 1,2-bis(phenylamino)propane, (o-tolyl)biguanide, bis[4-(1',3'-dimethylbutyl)phenyl]amine, tert-octylated N-phenyl-1-naphthylamine, a mixture of mono- and dialkylated tert-butyl/tert-octyldiphenylamines, a mixture of mono- and dialkylated nonyldiphenylamines, a mixture of mono- and dialkylated dodecyldiphenylamines, a mixture of mono- and dialkylated isopropyl/isohexyldiphenylamines, a mixture of mono- and dialkylated tert-butyldiphenylamines, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazine, phenothiazine, a mixture of mono- and dialkylated tert-butyl/tert-octylphenothiazines, a mixture of mono- and dialkylated tert-octyl-phenothiazines, N-allylphenothiazine, N,N,N',N'-tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-ene.

2. UV absorbers and light stabilizers

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazoles, for example 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chloro-benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chloro-benzotriazole, 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyphenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl)ethyl)phenyl)-5-chloro-benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonyl]ethyl)-2'-hydroxyphenyl)-5-chloro-benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-

45

methoxycarbonyl)phenyl)-5-chloro-benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonyl)phenyl)benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl)phenyl)benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonyl]phenyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyl)phenyl)benzotriazole, 2,2'-methylene-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazole-2-ylphenol]; the transesterification product of 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonyl)phenyl]-2H-benzotriazole with polyethylene glycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$, where R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl, 2-[2'-hydroxy-3'-(α,α -dimethylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]benzotriazole; 2-[2'-hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-5'-(α,α -dimethylbenzyl)-phenyl]benzotriazole.

2.2. 2-Hydroxybenzophenones, for example the 4-hydroxy, 4-methoxy, 4-octyloxy, 4-decyloxy, 4-dodecyloxy, 4-benzyloxy, 4,2',4'-trihydroxy and 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxy derivatives.

2.3. Esters of substituted and unsubstituted benzoic acids, for example 4-tert-butyl-phenyl salicylate, phenyl salicylate, octylphenyl salicylate, dibenzoyl resorcinol, bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, benzoyl resorcinol, 2,4-di-tert-butylphenyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate, hexadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate, octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate, 2-methyl-4,6-di-tert-butylphenyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate.

2.4. Acrylates, for example ethyl α -cyano- β,β -diphenylacrylate, isooctyl α -cyano- β,β -diphenylacrylate, methyl α -carbomethoxycinnamate, methyl α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamate, butyl α -cyano- β -methyl-p-methoxy-cinnamate, methyl α -carbomethoxy-p-methoxycinnamate, N-(β -carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methylindoline, neopentyl tetra(α -cyano- β,β -diphenylacrylate).

2.5. Nickel compounds, for example nickel complexes of 2,2'-thio-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol], such as the 1:1 or 1:2 complex, with or without additional ligands such as n-butylamine, triethanolamine or N-cyclohexyldiethanolamine, nickel dibutyldithiocarbamate, nickel salts of the monoalkyl esters, e.g. the methyl or ethyl ester, of 4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonic acid, nickel complexes of ketoximes, e.g. of 2-hydroxy-4-methylphe-

nylundecylketoxime, nickel complexes of 1-phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, with or without additional ligands.

2.6. Sterically hindered amines, for example bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate, 5 bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)succinate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacate, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate, bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl) n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonate, the condensate of 1-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine and succinic acid, linear or cyclic condensates of N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine and 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, 10 tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetate, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetracarboxylate, 1,1'-(1,2-ethanediyl)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinone), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonate, 3-n-octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decane-2,4-15 dione, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacate, bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinate, linear or cyclic condensates of N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine and 4-morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, the condensate of 2-chloro-4,6-bis(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazine and 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethane, the condensate of 2-chloro-4,6-di-(4-n-butylamino-20 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazine and 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethane, 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decane-2,4-dione, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dione, 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dione, a mixture of 4-hexadecyloxy- and 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, a condensate of N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine and 4-cyclohexylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, a 25 condensate of 1,2-bis(3-aminopropylamino)ethane and 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine as well as 4-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (CAS Reg. No. [136504-96-6]); a condensate of 1,6-hexanediamine and 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine as well as N,N-dibutylamine and 4-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (CAS Reg. No. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimide, N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimide, 2-undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]decane, a reaction product of 7,7,9,9-tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-30 [4,5]decane and epichlorohydrin, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)oxycarbonyl-2-(4-methoxyphenyl)ethene, N,N'-bis-formyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexa-

methylenediamine, a diester of 4-methoxymethylenemalonic acid with 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-hydroxypiperidine, poly[methylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]siloxane, a reaction product of maleic acid anhydride- α -olefin copolymer with 2,2,6,6-tetramethyl-4-aminopiperidine or 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-aminopiperidine, 2,4-bis[N-(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)-N-butylamino]-6-(2-hydroxyethyl)amino-1,3,5-triazine, 1-(2-hydroxy-2-methylpropoxy)-4-octadecanoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 5-(2-ethylhexanoyl)-oxymethyl-3,3,5-trimethyl-2-morpholinone, Sanduvor (Clariant; CAS Reg. No. 106917-31-1), 5-(2-ethylhexanoyl)oxymethyl-3,3,5-trimethyl-2-morpholinone, the reaction product of 2,4-bis-[(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-piperidine-4-yl)butylamino]-6-chloro-s-triazine with N,N'-bis(3-aminopropyl)ethylenediamine), 1,3,5-tris(N-cyclohexyl-N-(2,2,6,6-tetramethylpiperazine-3-one-4-yl)amino)-s-triazine, 1,3,5-tris(N-cyclohexyl-N-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperazine-3-one-4-yl)amino)-s-triazine.

2.7. Oxamides, for example 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diethoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide, 2-ethoxy-2'-ethyloxanilide, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxamide, 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilide and its mixture with 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilide, mixtures of o- and p-methoxy-disubstituted oxanilides and mixtures of o- and p-ethoxy-disubstituted oxanilides.

2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazines, for example 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazine, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxypropoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazine, 2-{2-hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropyloxy]phenyl}-4,6-bis(2,4-

dimethylphenyl)-1,3,5-triazine,
methoxyphenyl)-1,3,5-triazine.

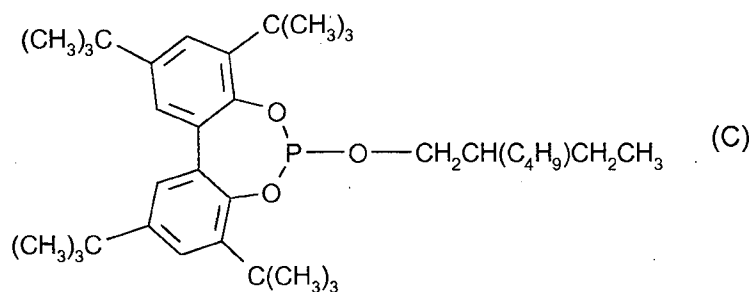
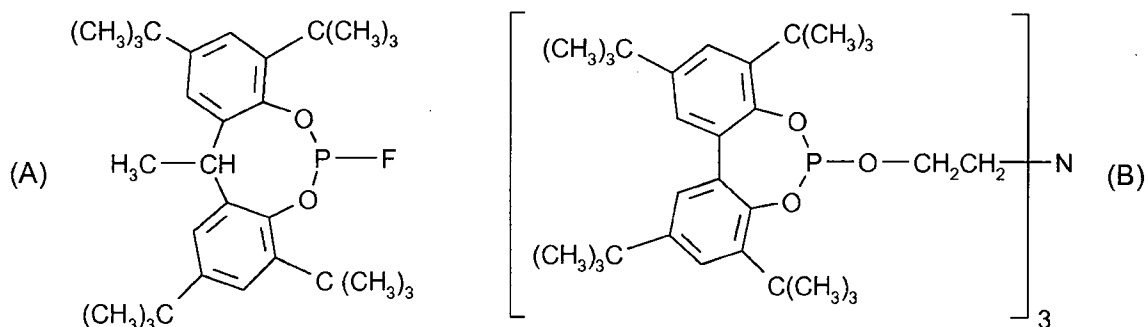
2,4-bis(4-[2-ethylhexyloxy]-2-hydroxyphenyl)-6-(4-

3. Metal deactivators, for example N,N'-diphenyloxamide, N-salicylal-N'-salicyloyl hydrazine,
5 N,N'-bis(salicyloyl)hydrazine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazine,
3-salicyloylamino-1,2,4-triazole, bis(benzylidene)oxalyl dihydrazide, oxanilide, isophthaloyl
dihydrazide, sebacoyl bisphenylhydrazide, N,N'-diacetyl adipoyl dihydrazide, N,N'-bis(salicyl-
oyl)oxalyl dihydrazide, N,N'-bis(salicyloyl)thiopropionyl dihydrazide.

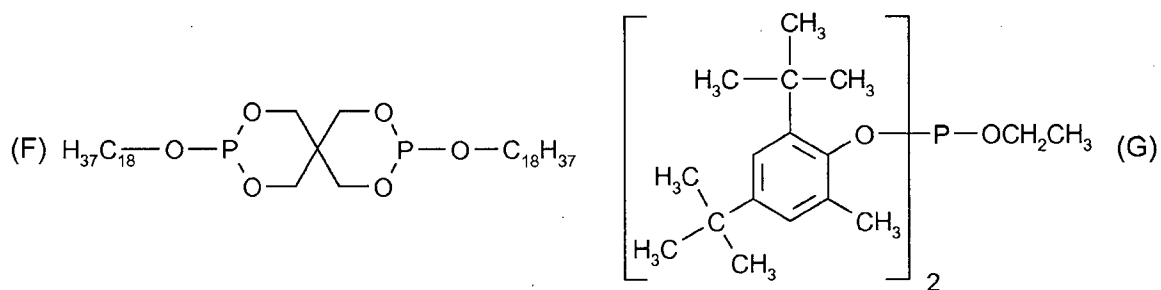
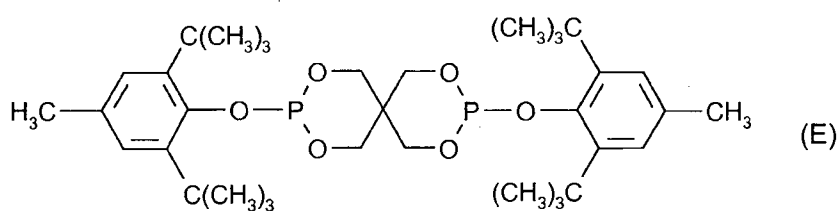
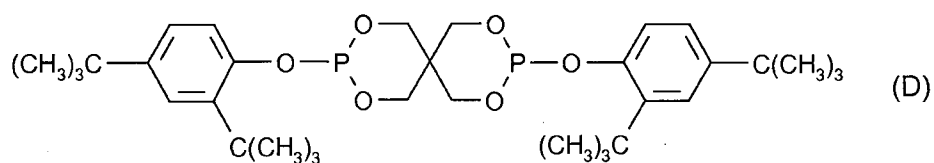
10 4. Phosphites and phosphonites, for example triphenyl phosphite, diphenylalkyl phosphites,
phenyldialkyl phosphites, tris(nonylphenyl) phosphite, trilauryl phosphite, trioctadecyl phos-
phite, distearyl pentaerythritol diphosphite, tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite, diisodecyl
pentaerythritol diphosphite, bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritol diphosphite, bis(2,4-di-
cumylphenyl)pentaerythritol diphosphite, bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol
15 diphosphite, diisodecyloxypentaerythritol diphosphite, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-
pentaerythritol diphosphite, bis(2,4,6-tris(tert-butylphenyl)pentaerythritol diphosphite, tristea-
ryl sorbitol triphosphite, tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl) 4,4'-biphenylene diphosphonite, 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)methyl phosphite, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethyl phosphite,
20 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 2,2',2''-nitri-
lo-
[triethyltris(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphite], 2-ethylhexyl(3,3',5,5'-te-
tra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphite, 5-butyl-5-ethyl-2-(2,4,6-tri-tert-butylphenoxy)-
1,3,2-dioxaphosphirane.

25 The following phosphites are especially preferred:

Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite (Irgafos®168, Ciba Specialty Chemicals Inc.), tris(no-
nylphenyl) phosphite,



5



5. Hydroxylamines, for example N,N-dibenzylhydroxylamine, N,N-diethylhydroxylamine, N,N-diethylhydroxylamine, N,N-dilaurylhydroxylamine, N,N-ditetradecylhydroxylamine, N,N-dihexadecylhydroxylamine, N,N-diocetadecylhydroxylamine, N-hexadecyl-N-octadecylhydroxylamine, N-heptadecyl-N-octadecylhydroxylamine, N,N-dialkylhydroxylamine derived from hydrogenated tallow amine.

6. Nitrones, for example, N-benzyl-alpha-phenylnitrone, N-ethyl-alpha-methylnitrone, N-octyl-alpha-heptylnitrone, N-lauryl-alpha-undecylnitrone, N-tetradecyl-alpha-tridecylinnitrone, N-hexadecyl-alpha-pentadecylnitrone, N-octadecyl-alpha-heptadecylnitrone, N-hexadecyl-alpha-heptadecylnitrone, N-octadecyl-alpha-pentadecylnitrone, N-heptadecyl-alpha-heptadecylnitrone, N-octadecyl-alpha-hexadecylnitrone, nitrone derived from N,N-dialkylhydroxylamine derived from hydrogenated tallow amine.

7. Thiosynergists, for example dilauryl thiodipropionate, dimistyl thiodipropionate, distearyl thiodipropionate or distearyl disulfide.

8. Peroxide scavengers, for example esters of β -thiodipropionic acid, for example the lauryl, stearyl, myristyl or tridecyl esters, mercaptobenzimidazole or the zinc salt of 2-mercaptobenzimidazole, zinc dibutylidithiocarbamate, dioctadecyl disulfide, pentaerythritol tetrakis(β -dodecylmercapto)propionate.

9. Polyamide stabilizers, for example copper salts in combination with iodides and/or phosphorus compounds and salts of divalent manganese.

10. Basic co-stabilizers, for example melamine, polyvinylpyrrolidone, dicyandiamide, triallyl cyanurate, urea derivatives, hydrazine derivatives, amines, polyamides, polyurethanes, alkali metal salts and alkaline earth metal salts of higher fatty acids, for example calcium stearate, zinc stearate, magnesium behenate, magnesium stearate, sodium ricinoleate and potassium palmitate, antimony pyrocatecholate or zinc pyrocatecholate.

11. Nucleating agents, for example inorganic substances, such as talcum, metal oxides, such as titanium dioxide or magnesium oxide, phosphates, carbonates or sulfates of, preferably, alkaline earth metals; organic compounds, such as mono- or polycarboxylic acids and the

81

salts thereof, e.g. 4-tert-butylbenzoic acid, adipic acid, diphenylacetic acid, sodium succinate or sodium benzoate; polymeric compounds, such as ionic copolymers (ionomers). Especially preferred are 1,3:2,4-bis(3',4'-dimethylbenzylidene)sorbitol, 1,3:2,4-di(paramethyl-dibenzylidene)sorbitol, and 1,3:2,4-di(benzylidene)sorbitol.

5

12. Fillers and reinforcing agents, for example calcium carbonate, silicates, glass fibres, glass beads, asbestos, talc, kaolin, mica, barium sulfate, metal oxides and hydroxides, carbon black, graphite, wood flour and flours or fibers of other natural products, synthetic fibers.

10

13. Other additives, for example plasticisers, lubricants, emulsifiers, pigments, rheology additives, catalysts, flow-control agents, optical brighteners, flameproofing agents, antistatic agents and blowing agents.

15

14. Benzofuranones and indolinones, for example those disclosed in U.S. 4,325,863; U.S. 4,338,244; U.S. 5,175,312; U.S. 5,216,052; U.S. 5,252,643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839, EP-A-0591102; EP-A-1291384 or 3-[4-(2-acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-one, 5,7-di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl]benzofuran-2-one, 3,3'-bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]phenyl)benzofuran-2-one], 5,7-di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-one, 3-(4-acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-one, 3-(3,5-dimethyl-4-pivaloyloxyphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-one, 3-(3,4-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-one, 3-(2,3-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-one, 3-(2-acetyl-5-isooctylphenyl)-5-isooctylbenzofuran-2-one.

20

25

One or more of these further additives are usually contained in an amount of 0.01 to about 10 % of the composition, often in a concentration level of about 0.1 to 5 % by weight of the final composition. Important are, for example, antioxidants (e.g. phenolic antioxidants and/or phosph(on)ites listed above) and, for many applications, flame retardants.

30

Clarifiers/nucleating agents may be added to provide or improve transparency, especially in polyolefin compositions. Especially preferred is the combination of the present nanoparticles with light stabilizers such as UV absorbers and/or sterically hindered amines (HALS). Zinc oxide in particular is a well known plastic additive that absorbs strongly UV radiation, improving plastic durability. Further, strong synergistic effects are known when combined with light stabilizers such as HALS (see e.g. EP-A-690094; US-5948836).

Plastic materials, especially films of the present invention, containing polymers and nanoparticles as described above, advantageously may be used in technical application fields such as architectural glazing, glazing in building and construction, automotive glazing, transportation glazing, agricultural films and structures. The materials may be solid sheets, monolithic sheets, twin-wall sheets, multi-wall sheets, flat sheets, corrugated sheets, films, oriented or mono- or biaxially oriented films, lamination films, capstock films.

Specific application fields include wintergarden and veranda buildings, facades, skylights, pool covers and enclosures, roof structures, vaults, walkways, shelters, signage, interior and exterior design elements, sun shades, side window, rear window, panorama roof, greenhouses.

Main applications are heat-shielding, light management, heat management, energy management, solar control; also of importance are laser welding, security features, marking, tracers, heat transfer.

Compositions of the invention preferably are unplasticized. Compositions of the invention do not require any further metals or metallic particles and usually do not contain such components. Of special technical interest are rigid, transparent compositions, such as plates or sheets, for automotive or architectural glazings, or translucent or transparent polyolefin or polyolefin copolymer films, especially for agricultural applications.

The additives of the invention and optional further components may be added to the polymer material individually or mixed with one another. If desired, the individual components can be mixed with one another before incorporation into the polymer for example by dry blending, compaction or in the melt.

The incorporation of the additives of the invention and optional further components into the polymer is carried out by known methods such as dry blending in the form of a powder, or wet mixing in the form of solutions, dispersions or suspensions for example in an inert solvent, water or oil. The additives of the invention and optional further additives may be incorporated, for example, before or after molding or also by applying the dissolved or dispersed additive or additive mixture to the polymer material, with or without subsequent evaporation of the solvent or the suspension/dispersion agent. They may be added directly into the processing

53

apparatus (e.g. extruders, internal mixers, etc), e.g. as a dry mixture or powder or as solution or dispersion or suspension or melt.

5 The incorporation can be carried out in any heatable container equipped with a stirrer, e.g. in a closed apparatus such as a kneader, mixer or stirred vessel. The incorporation is preferably carried out in an extruder or in a kneader. It is immaterial whether processing takes place in an inert atmosphere or in the presence of oxygen.

10 The addition of the additive or additive blend to the polymer can be carried out in all customary mixing machines in which the polymer is melted and mixed with the additives. Suitable machines are known to those skilled in the art. They are predominantly mixers, kneaders and extruders.

The process is preferably carried out in an extruder by introducing the additive during processing.

15 Particularly preferred processing machines are single-screw extruders, contrarotating and corotating twin-screw extruders, planetary-gear extruders, ring extruders or cokneaders. It is also possible to use processing machines provided with at least one gas removal compartment to which a vacuum can be applied.

20 Suitable extruders and kneaders are described, for example, in *Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1 Grundlagen*, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, pp. 3-7, ISBN:3-446-14339-4 (Vol. 2 *Extrusionsanlagen* 1986, ISBN 3-446-14329-7).

For example, the screw length is 1 - 60 screw diameters, preferably 20-48 screw diameters. The rotational speed of the screw is preferably 1 - 800 rotations per minute (rpm), very particularly preferably 25 - 400 rpm.

25 The maximum throughput is dependent on the screw diameter, the rotational speed and the driving force. The process of the present invention can also be carried out at a level lower than maximum throughput by varying the parameters mentioned or employing weighing machines delivering dosage amounts.

If a plurality of components is added, these can be premixed or added individually.

30

The additives of the invention and optional further additives can also be added to the polymer in the form of a masterbatch ("concentrate") which contains the components in a concentration of, for example, about 5 % to about 80% and preferably 5 % to about 40 % by

weight incorporated in a polymer and/or dispersed in a suitable solvent. The polymer must not be necessarily of identical structure than the polymer where the additives are added finally. In such operations, the polymer can be used in the form of powder, granules, solutions, suspensions or in the form of latices.

5

Incorporation can take place prior to or during the shaping operation, or by applying the dissolved or dispersed compound to the polymer, with or without subsequent evaporation of the solvent. In the case of elastomers, these can also be stabilized as latices. A further possibility for incorporating the additives of the invention into polymers is to add them before, during or directly after the polymerization of the corresponding monomers or prior to crosslinking. In this context the additive of the invention can be added as it is or else in encapsulated form (for example in waxes, oils or polymers).

10

The materials containing the additives of the invention described herein can be used for the production of moldings, rotomolded articles, injection molded articles, blow molded articles, films, tapes, mono-filaments, fibers, nonwovens, profiles, adhesives or putties, surface coatings and the like.

15

The present matrix material may also be a coating material or a cured coating comprising as component (a) a suitable binder. The binder (component (A)) can in principle be any binder which is customary in industry, for example those described in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991. In general, it is a film-forming binder based on a thermoplastic or thermosetting resin, predominantly on a thermosetting resin. Examples thereof are alkyd, acrylic, polyester, phenolic, melamine, epoxy and polyurethane resins and mixtures thereof.

20

25

Component (A) can be a cold-curable or hot-curable binder; the addition of a curing catalyst may be advantageous. Suitable catalysts which accelerate curing of the binder are described, for example, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, p.469, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.

30

Preference is given to coating compositions in which component (A) is a binder comprising a functional acrylate resin and a crosslinking agent.

35

Examples of coating compositions containing specific binders are:

1. paints based on cold- or hot-crosslinkable alkyd, acrylate, polyester, epoxy or melamine resins or mixtures of such resins, if desired with addition of a curing catalyst;
2. two-component polyurethane paints based on hydroxyl-containing acrylate, polyester or
- 5 polyether resins and aliphatic or aromatic isocyanates, isocyanurates or polyisocyanates;
3. two-component polyurethane paints based on thiol-containing acrylate, polyester or polyether resins and aliphatic or aromatic isocyanates, isocyanurates or polyisocyanates;
4. one-component polyurethane paints based on blocked isocyanates, isocyanurates or polyisocyanates which are deblocked during baking, if desired with addition of a melamine
- 10 resin;
5. one-component polyurethane paints based on aliphatic or aromatic urethanes or polyurethanes and hydroxyl-containing acrylate, polyester or polyether resins;
6. one-component polyurethane paints based on aliphatic or aromatic urethaneacrylates or polyurethaneacrylates having free amino groups within the
- 15 urethane structure and melamine resins or polyether resins, if necessary with curing catalyst;
7. two-component paints based on (poly)ketimines and aliphatic or aromatic isocyanates, isocyanurates or polyisocyanates;
8. two-component paints based on (poly)ketimines and an unsaturated acrylate resin or a
- 20 polyacetoacetate resin or a methacrylamidoglycolate methyl ester;
9. two-component paints based on carboxyl- or amino-containing polyacrylates and polyepoxides;
10. two-component paints based on acrylate resins containing anhydride groups and on a polyhydroxy or polyamino component;
- 25 11. two-component paints based on acrylate-containing anhydrides and polyepoxides;
12. two-component paints based on (poly)oxazolines and acrylate resins containing anhydride groups, or unsaturated acrylate resins, or aliphatic or aromatic isocyanates, isocyanurates or polyisocyanates;
13. two-component paints based on unsaturated polyacrylates and polymalonates;
- 30 14. thermoplastic polyacrylate paints based on thermoplastic acrylate resins or externally crosslinking acrylate resins in combination with etherified melamine resins;
15. paint systems based on siloxane-modified or fluorine-modified acrylate resins;

SS

16. paint systems , especially for clearcoats, based on malonate- blocked isocyanates with melamine resins (e.g. hexamethoxymethylmelamine) as crosslinker (acid catalyzed);
17. UV-curable systems based on oligomeric urethane acrylates and/or acrylatacrylaten, if desired in combination with other oligomers or monomers;
18. dual cure systems, which are cured first by heat and subsequently by UV or electron irradiation, or vice versa, and whose components contain ethylenic double bonds capable to react on irradiation with UV light in presence of a photoinitiator or with an electron beam.

Coating systems based on siloxanes are also possible, e.g. systems described in WO 98/56852, WO 98/56853, DE-A-2914427, or DE-A-4338361.

In addition to components (A) and (B), the coating composition according to the invention preferably comprises as component (C) a light stabilizer of the sterically hindered amine type, the 2-(2-hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine and/or 2-hydroxyphenyl-2H-benzotriazole type, for example as mentioned in the above list in sections 2.1, 2.6 and 2.8. Further examples for light stabilizers of the 2-(2-hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine type advantageously to be added can be found e.g. in the publications US-A-4619956, EP-A-434608, US-A-5198498, US-A-5322868, US-A-5369140, US-A-5298067, WO-94/18278, EP-A-704437, GB-A-2297091, WO-96/28431. Of special technical interest is the addition of compounds of the classes 2-resorciny-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine, 2-resorciny-4,6-bis(biphenyl)-1,3,5-triazine, and/or 2-hydroxyphenyl-2H-benzotriazole.

Apart from components (A), (B) and, if used, (C), the coating composition can also comprise further components, examples being solvents, pigments, dyes, plasticizers, stabilizers, rheologic or thixotropic agents, drying catalysts and/or levelling agents. Examples of possible components are described in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pp. 429-471, VCH, Weinheim 1991.

Possible drying catalysts or curing catalysts are, for example, free (organic) acids or bases, or (organic) blocked acids or bases which may be deblocked by thermal treatment or irradiation, organometallic compounds, amines, amino-containing resins and/or phosphines. Examples of organometallic compounds are metal carboxylates, especially those of the

S7

metals Pb, Mn, Co, Zn, Zr or Cu, or metal chelates, especially those of the metals Al, Ti, Zr or Hf, or organometallic compounds such as organotin compounds.

5 Examples of metal carboxylates are the stearates of Pb, Mn or Zn, the octoates of Co, Zn or Cu, the naphthenates of Mn and Co or the corresponding linoleates, resinates or tallates.

10 Examples of metal chelates are the aluminium, titanium or zirconium chelates of acetylacetone, ethyl acetylacetate, salicylaldehyde, salicylaldoxime, o-hydroxyacetophenone or ethyl trifluoroacetylacetate, and the alkoxides of these metals.

10 Examples of organotin compounds are dibutyltin oxide, dibutyltin dilaurate or dibutyltin dioctoate.

15 Examples of amines are, in particular, tertiary amines, for example tributylamine, triethanolamine, N-methyldiethanolamine, N-dimethylethanolamine, N-ethylmorpholine, N-methylmorpholine or diazabicyclooctane (triethylenediamine), diazabicycloundecene, DBN (= 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene), and salts thereof. Further examples are quaternary ammonium salts, for example trimethylbenzylammonium chloride.

20 Amino-containing resins are simultaneously binder and curing catalyst. Examples thereof are amino-containing acrylate copolymers.

The curing catalyst used can also be a phosphine, for example triphenylphosphine.

25 The novel coating compositions can also be radiation-curable coating compositions. In this case, the binder essentially comprises monomeric or oligomeric compounds containing ethylenically unsaturated bonds (prepolymers), which after application are cured by actinic radiation, i.e. converted into a crosslinked, high molecular weight form. Where the system is UV-curing, it generally contains at least one photoinitiator as well. Corresponding systems
30 are described in the abovementioned publication Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pages 451-453. In radiation-curable coating compositions, the novel stabilizers can also be employed without the addition of sterically hindered amines.

35 The coating compositions according to the invention can be applied to any desired substrates, for example to metal, wood, plastic or ceramic materials. They are preferably used as topcoat in the finishing of automobiles. If the topcoat comprises two layers, of which

the lower layer is pigmented and the upper layer is not pigmented, the novel coating composition can be used for either the upper or the lower layer or for both layers, but preferably for the upper layer.

- 5 The novel coating compositions can be applied to the substrates by the customary methods, for example by brushing, spraying, pouring, dipping or electrophoresis; see also Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pp. 491-500.

- 10 Depending on the binder system, the coatings can be cured at room temperature or by heating. The coatings are preferably cured at 50 - 150°C, and in the case of powder coatings or coil coatings even at higher temperatures.

- The coatings obtained in accordance with the invention have excellent resistance to the damaging effects of light, oxygen and heat; particular mention should be made of the good
15 light stability and weathering resistance of the coatings thus obtained, for example paints.

- The coating compositions can comprise an organic solvent or solvent mixture in which the binder is soluble. The coating composition can otherwise be an aqueous solution or dispersion. The vehicle can also be a mixture of organic solvent and
20 water. The coating composition may be a high-solids paint or can be solvent-free (e.g. a powder coating material). Powder coatings are, for example, those described in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., A18, pages 438-444. The powder coating material may also have the form of a powder-slurry (dispersion of the powder preferably in water).

- 25 The pigments can be inorganic, organic or metallic pigments. The novel coating compositions preferably contain no pigments and are used as a clearcoat.

- The present matrix material may also be an inorganic polymer composition or
30 organic/inorganic polymer hybrid system, e.g. a sol-gel coating. Examples are metal oxide systems based on metal alkoxides such as Si, Ti, Zr, Al alkoxides, or hybrid coatings based on a mixture of resin + metal alkoxide; examples for such systems and their preparation are given in section [0169] of US20070187653, or EP-A-1676890 col. 18, lines 9-16, which passages are hereby incorporated by reference.

In a further embodiment the invention relates to the use of a blend comprising hydrogen tungsten bronze as defined above and in addition a dithiolen metal complex of the formula I or II as disclosed in the European Patent application EP 07 100657.1 to increase the heat-input amount of near infrared radiation.

5

In a further embodiment the invention relates to the use of a blend comprising hydrogen tungsten bronze as defined above and in addition at least one organic IR absorber selected from quinone-diimmonium salt, aminium salt, polymethines such as cyanine squaraine, croconaine; phthalocyanine, naphthalocyanine and quaterylene-bisimide or in addition at least one anorganic IR absorber selected from lanthane hexaboride, indium tin oxide (ITO) antimony tin oxide such as Minatec 230 A-IR available from Merck, or Lazerflair® pigments available from Merck.

10

Further examples of organic IR absorbers are alkylated triphenyl phosphorothionates, for example as sold under the trade name Ciba® Irgalube® 211 or Carbon Black, for example as sold under the trade names Ciba® Microsol® Black 2B or Ciba® Microsol® Black C-E2. Examples of inorganic IR absorbers are oxides, hydroxides, sulfides, sulfates and phosphates of metals such as copper, bismuth, iron, nickel, tin, zinc, manganese, zirconium, tungsten, lanthanum, and antimony, including antimony(V) oxide doped mica and tin(IV) oxide doped mica.

15

20

A preferred are novel mixtures comprises tungsten trioxide (WO_3), a hydrogen comprising tungstate (e.g. $WO_3H_{0,53}$) and (metallic) tungsten. Said novel mixtures may be prepared by reducing ammonium paratungstate $[(NH_4)_{10}W_{12}H_{20}O_{42} \cdot 4H_2O]$, sold by *Osram Sylvania* in a plasma reactor at 5000-10000 K (Kelvin) with hydrogen. The thus obtained mixtures may contain about 25 – 70 parts by weight, especially 30 – 55 parts by weight, of a hydrogen tungsten bronze; 20 – 70 parts by weight, especially 30 – 60 parts by weight, of a binary tungsten oxide; and about 1 – 30 parts by weight, especially 2 – 20 parts by weight, of tungsten metal; examples are mixtures comprising 25-55 % by weight of $WO_3H_{0,53}$, 35-60 % of WO_3 , and 3-35 % of tungsten, it being understood that the sum of these three components is 100%, e.g. 35 % of $WO_3H_{0,53}$, 56 % of WO_3 , and 9 % of tungsten.

25

30

The following examples describe certain embodiments of this invention, but the invention is not limited thereto. It should be understood that numerous changes to the disclosed

embodiments could be made in accordance with the disclosure herein without departing from the spirit or scope of the invention. These examples are therefore not meant to limit the scope of the invention. Rather, the scope of the invention is to be determined only by the appended claims and their equivalents. In these examples all parts given are by weight and the temperatures are given in degree Celsius unless otherwise indicated.

Abbreviations used:

- NIR Near Infra Red radiation
- SEM Scanning Electron Microscopy

1. Preparation

1.1 Ammonium tungstate powder was entrained into an argon gas stream by a standard vibratory powder feeder. The fluidized precursor was fed into a thermal plasma reactor. The temperature range typically reached in the plasma hot zone of the reactor is between 5000 - 10,000 K. The reactant vapor was cooled by a quench gas and the resulting powder was collected in a bag filter. A reducing plasma composition was achieved in order to produce an oxygen deficient tungsten oxide product denoted WO_{3-x}. The resulting powders were analyzed by powder X-ray diffraction, SEM, light scattering particle size analysis, and UV-VIS-NIR spectroscopy. Particle size is between 30 and 200 nm. This material (sample 0) exhibits very good dispersibility in coatings or plastics etc.

1.2 Ammonium paratungstate powder ((NH₄)₁₀W₁₂H₂₀O₄₂·4H₂O, Osram Sylvania) is entrained into an argon carrier gas by a vibratory-type powder feeder operating at 10 g/min. The fluidized powder is fed into a plasma reactor with a Tekna PL-50 plasma torch operated at a power of 65 kW. The temperature range typically reached in the plasma hot zone of the reactor is between 5000 -10,000 K. A mixture of 100 slpm argon, and hydrogen/helium as indicated in the below table is used for the sheath gas:

Sample No.	Sheath Gas (slpm)		
	Ar	He	H ₂
1	100	0	2
2	100	0	1.3
3	100	5	0.8
4	100	5	0.4
5	100	0	2

[slpm = standard liters per minute; standard conditions for the calculation of slpm are defined as: Tn 0 °C (32°F), Pn = 1.01 bar (14.72 psi)].

5 The reactant vapor is cooled by a quench gas and the resulting powder is collected in a bag filter. The resulting powders are analyzed by powder X-ray diffraction, electron microscopy, and UV-vis-NIR spectroscopy.

2. X-ray characterization

10 The samples are slightly ground in an agate mortar for better particle homogenization and run on a standard Bragg-Brentano Siemens D5000 diffractometer system. A high-power Cu-target is used operating at 50kV/35mA. The data is collected in a step scan mode with step size 0.02° 2-theta and counting time of 1.5 seconds per step. The data processing is done by Diffrac Plus™ software Eva™ v. 8.0. The Rietveld analysis is carried out by Bruker's AXS
15 Topas™ profile fitting software v. 2.1.

The obtained x-ray powder diffraction patterns are compared with reference patterns for available W and WO_x materials in both PDF-2 Database and the calculated ones from the single crystal structural data provided in *Inorganic Crystal Structure Database, 2005-2, Karlsruhe, Germany*. The initial qualitative analysis reveals that all 4 analyzed samples are
20 composed by 3 components mixed in different proportions: the cubic hydrogen tungsten oxide (bronze), WO₃H_{0.53}, the monoclinic and/or triclinic tungsten oxide, called in this study RT-WO₃, and a cubic, bcc, HT-tungsten, Wⁱ. Each of the samples is found to consist of 3 phases, as shown in the following table 1. The relative percent of each phase is observed to be affected by the hydrogen in the sheath gas.

25

Table 1. Rietveld quantitative analysis of Tungsten/Tungsten Oxide mixtures.

Sample ID	WO ₃ H _{0.53}	WO ₃ , P-1	W	R _{wp}	
5	35.58	55.73	8.69	9.37	
4	38.99	55.70	5.31	9.29	
3	37.78	56.75	6.16	8.72	
2	50.03	37.79	12.18	10.66	
1	29.66	40.59	29.74	11.47	contains impurity

62

3. Application Examples

5 Sample evaluation:

Samples containing solar control additives are evaluated using equipment as shown in fig. 1. This instrument compares the temperature build up of a black aluminum panel behind two plastic samples (A4 size), one sample containing the solar controlling additive the other being a reference without any solar controlling additive. The two samples are mounted on the front side of two different chambers that are exposed to light of a 500 W halogen lamp with color temperature of 5000 K. temperature is recorded by thermocouples (PT100) in each chamber, connected to a PC data logger.

The resulting heat shielding factor (HS) after 800 seconds, expressed as $\Delta T_{800 \text{ sec}}(^{\circ}\text{C})$, is reported in the tables below.

3.1 Polycarbonate (PC) Injection molding / PC film extrusion

Mixing and compounding: 3.0 kg of milled polycarbonate (Makrolon 3103) are dried in a vacuum oven at 120 °C for 8 hours. The powder is mixed with the additives (samples) listed in the below Table for 3 minutes at 80 °C in a 5l Henschel Turbomixer, and then compounded on a Berstorff ZE 25x32D at 280 °C. The polymer strand is granulated.

Sheet extrusion: The pellets are used to produce a 100 µm thick cast film (plate) on a Collin CR-136 / 350 sheet extrusion line at a maximum temperature of 280 °C.

Evaluation: The ΔE values are measured in accordance with DIN 6174. The UV-VIS-NIR Spectrum is recorded on a Shimadzu UV 3101 UV with ISR3100 integrating sphere: Parameter: Slit width 20, wavelength 250 – 1800 nm, Scan speed fast, Light Source change at 360 nm and Detector change at 830 nm. The relative absorption is calculated by the absorption at the maximum divided by the initial absorption at the same wavelength. Haze is measured on a Haze-gard plus from Byk Gardner in accordance with ASTM D-1003. The results are presented in Table 2.

63

Table 2: PC Film sample, Thickness 100 µm

Sample ID	Conc. [%]	Initial Haze [%]	Transmittance [%]	$\Delta T_{800\text{sec}}$ (°C)	TINUVIN 360 [%]	IRGAPHOS 168 [%]
4	0.125	3.1	85.9	1.20	5	0.08
4	0.25	4.9	80.0	2.23	5	0.08
4	0.5	8.3	71.3	2.99	5	0.08
Ref.	0.0	0.4	91.9	0	5	0.08

5 Artificial weathering: The samples are irradiated in a Weather-Ometer Ci65 from ATLAS in accordance with ASTM G 155/ASTM G 151, Xenon lamp with 2 borosilicate filters, 0.35 W/m2 at 340 nm, 63 ± 3 °C black panel temperature, 102 min dry and light, 18 min water spray and light.

10 The present PC compositions show good heat shielding and low haze and discoloration values.

3.2 Examples of PET-G film extrusion

15 Polyethylene terephthalate powder (PET-G; Eastar 6763 from Eastman) and 1% Tinuvin 1577 are turbo-mixed with the additives listed in the below Table in loading described in table 4, dried at 70°C for 12 hours, then compounded in a twin screw Collin Extruder. The obtained pellets are dried again and extruded in a Collin cast line to get a 300 micron PET-G film.

20 Table 4

Sample ID	Conc. [%]	$\Delta T_{800\text{sec}}$ (°C)
4	0.125	1.28
4	0.25	4.22
4	0.5	
Reference	0	0

The present PET compositions show a good heat shielding effect.

3.3 Examples of LDPE films

LDPE powder (FF29 from Polimeri Europa) and 0.8% Tinuvin 371 are turbo-mixed with the additives in loading as described in table 5 and then compounded in a twin screw Collin Extruder. A 150-micron LDPE film is prepared by melt blow extrusion of the mixture using a FORMAC lab extruder.

Table 5

Sample ID	Conc. [%]	$\Delta T_{800\text{sec}} (^{\circ}\text{C})$
4	0.125	
4	0.25	
4	0.5	
Reference	0	

The present LDPE compositions show a good heat shielding effect.

3.4 Example for NIR curing

The different IR-Absorbers are tested in a 2P-PU formulation concerning the temperature uptake during NIR-Curing as well as the final coating properties. The IR-Absorbers are incorporated into the millbase using glassbeads and a scandex shaker for 16 h according to the following table (values are in g).

Millbase	
Laropal A 81 (urea-aldehyde resin available from BASF) 60% in 1-methoxy-2propylacetate/xylene 3:1	15.7 g
EFKA 4401 (polymeric dispersant, available from Ciba Inc)	0.08g
1-methoxy-2propylacetate (solvent)	4.62g
Butylglycolacetate (solvent)	1.16g
NIR-A	0.19g

The millbase is mixed with the letdown formulation and the crosslinker is added according to the following table.

LET DOWN		
Millbase		21.75
2p PUR Clearcoat*		3.84
MPA/ BGA (95/5)		7.61
Amount (g)		33.20
Desmodur N 3390 (90 %)		7.50

Desmodur N3390 is an aliphatic isocyanate available from Bayer Material Science and used
5 as crosslinker

* 2p PUR Clearcoat:	
Macrynal SM 510n	78.7
EFKA® 3030	0.15
TINUVIN 292/TINUVIN 99-2 (65/35)	2
DBTL (10% in xylene)	0.1
DABCO-33LV (10% in xylene)	0.1
1-methoxy-2-propylacetate	14.45
Butylglycolacetate	4.5
Sum	100

Macrynal SM 510n is a hydroxyfunctional acrylic resin available from Cytec Surface
Specialties
10 EFKA 3030 is a modified polysiloxane to improve levelling available from Ciba Specialty
Chemicals
DBTL is Dibutyltin dilaurate and used as a catalyst
DABCO-33LV is a mixture of triethylenediamine and dipropyleneglycol available from Air
Products & Chemicals and used as catalyst
15 The coating is applied by a wire bar using a WFT (wet film thickness) of 80 µm. The coatings
are dried in an NIR-dryer using lamp settings and belt speeds as indicated below.

The distribution of the NIR-A into the coating formulation was checked via the measurement
20 of haze over black. The lower the value the better the distribution in the formulation and the
less impact on the visual film properties is observed.

NIR Absorber	WFT (μm)	Wt% on solids	Haze
Sample 0	80	1	8.0
Minatec [®] 230 A-IR	80	1	10.4
Lazerflair [®] 825	80	1	15.7

The temperature of the coating surface is measured directly after cure.

5 The Table below shows the results using a belt speed of 2m/min, a 6 Adphos high-burn NIR-lamps, output 70 %, a distance to the lamp of 100mm

NIR absorber	Wt% on solid	Temp. after Curing (°C)
Blanc (no NIR absorber)	-	98
Minatec 230 A-IR	1	106
Lazerflair 825	1	112
Sample 0	1	216

10 The present powder composition may be incorporated with low haze and provides good conversion of NIR radiation into heat.

3.5 Example laser welding

15 The IR absorber according to example 1.1 is incorporated by means of an injection molding machine into a polycarbonate sheet (thickness 2mm) at a concentration of 500ppm. The resulting (transparent and slightly bluish) sheet is welded together with a polycarbonate sheet (thickness 1mm) using a 250 watt Nd:YAG-laser. The surface is scanned by laser beam at a speed of 20mm/sec.

20 The resulting welding has an excellent connection, is highly transparent, does not show any localized plastic deformation, does not evolve bubbles during welding.
No fracture of the joining line is induced due to mechanical stress.

3.6 White gravure ink

6+

A titanium dioxide based white ink that has excellent photosensitivity to laser imaging at 1064nm is prepared in the following manner:

Formulation of the ink

Components	% by weight
C501 Varnish	54.9
A-HR Anatase TiO ₂	45.0
powder comp. of sample 5	0.1

5

The C501 Varnish is prepared by mixing together Vinnapas® C501 resin manufactured by Wacker Chemie AG, a solid copolymer of vinyl acetate and crotonic acid with an acid number of 7.5 mg KOH/g, a molecular weight of 170 000 g/mol and a Tg of ca. 43 °C, (20 parts) and propyl acetate (80 parts).

10

The ink thus obtained, containing as IR absorber 0.1 % of a mixture consisting of WO₃H_{0.53}, WO₃ and W (hereinafter designated as ink Z) is compared to the analogous ink not comprising said absorbers (hereinafter designated as ink X).

15

Each of said inks X and Z is applied to white packaging board using a standard K2 bar and dried. Then a 1 cm square area of each of the obtained packaging boards is lasered (fill 60, 1500mms, 20Khz). The optical density of the imaged areas are then measured along with the background whiteness. As can be seen from the table below, a good image density is observed with only 0.1% of the present ink (ink Z), and also the CIE whiteness of the

20

unimaged area remains high at 99.15.

Ink	IR Absorber	Image Density	Background Whiteness (CIE)
X	none	0.37	99.54
Z	sample 5 (0.1%)	0.62	99.15

Brief description of figures:

Figure 1 shows the evaluation equipment layout.

Claims

1. Powder composition comprising
 - a) a hydrogen tungsten bronze,
 - 5 b) a binary tungsten oxide, and
 - c) tungsten metal.
2. Composition of claim 1 comprising
 - 10 a) 25 – 70 parts by weight, especially 30 – 55 parts by weight, of a hydrogen tungsten bronze of the formula $WO_{3-z}H_x$, where x ranges from 0.2 to 1, especially from 0.4 to 0.7, and z is 0, or ranges from 0 to x,
 - b) 20 – 70 parts by weight, especially 30 – 60 parts by weight, of the binary tungsten oxide, and
 - 15 c) 1 – 30 parts by weight, especially 2 – 20 parts by weight, of tungsten metal.
3. Composition of claim 1 wherein a major fraction of the hydrogen tungsten bronze is of cubic crystal structure, especially space group Im-3.
4. Composition of claim 1 wherein components (a) – (c) make up 95 – 100 % b.w. of the total
20 powder composition, the remainders, if any, being organic polymers, other tungsten compounds and/or water.
5. Composition of claim 1 wherein the binary tungsten oxide is WO_{3-y} , where y ranges from 0 to 1, preferably from 0 to 0.33, especially from 0 to 0.1.
25
6. Process for the preparation of hydrogen tungsten bronze or a hydrogen tungsten bronze composition, especially as defined in claim 1, which process comprises contacting ammonium tungstate with hydrogen and/or a hydrogen releasing gas at a temperature of
30 2500 K or more.
7. Process of claim 6, wherein the contact is effected in a plasma.
8. Process of claim 6, wherein hydrogen and/or hydrogen releasing gas is used in mixture with a noble gas.

9. Process of claim 8, wherein the amount of hydrogen is adjusted to keep the amount of tungsten metal formed in the product below 25 % b.w., especially in the range 3 – 20 % b.w. of the product.

5

10. Particle dispersion comprising hydrogen tungsten bronze particles in combination with particles of binary tungsten oxide and those of tungsten metal, preferably in a weight ratio as defined in claim 2, in a dispersing medium selected from organic polymers, solvents such as organic solvents or water or combinations of organic solvents and water, and combinations of organic polymers and solvents.

10

11. Particle dispersion of claim 10, wherein 90 % by weight or more of the total particle mass is particles from the size range 1 nm to 800 nm.

15

12. Composition comprising

a) an organic polymer, especially a synthetic thermoplastic organic polymer or a coating binder, and

b) 0.01 to 15 % b.w., based on component (a), of a hydrogen tungsten bronze, especially in the form of the powder composition of any of claims 1-5.

20

13. Composition of claim 12 containing as component (b) a hydrogen tungsten bronze of cubic crystal structure.

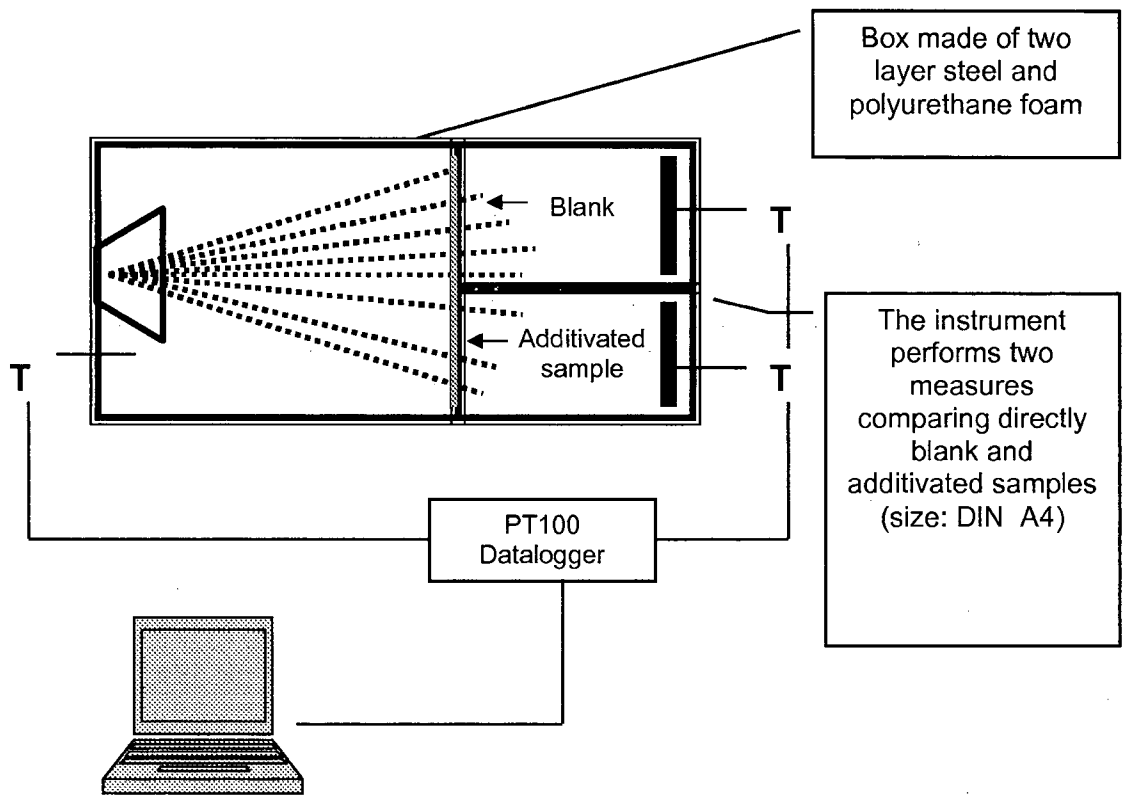
14. Composition of claim 12 or 13 containing component (b) in the form of particles dispersed in the matrix of component (a).

25

15. Use of hydrogen tungsten bronze particles or particles containing hydrogen tungsten bronze, especially in combination with particles of binary tungsten oxide and particles of tungsten metal in a weight ratio as defined in claim 2, as an infrared ray absorber and/or heat shielding additive in an organic or inorganic polymer composition or organic/inorganic polymer hybrid system..

30

Fig. 1



- 1 -

Aditivos termoprotectores

La presente solicitud se refiere a determinadas partículas de la serie de tungsteno/óxido de tungsteno, un método para prepararlas, a composiciones que contienen estas partículas, y al uso de las partículas como absorbentes de rayos IR y/o aditivos termoprotectores.

Ya se sabe desde hace mucho tiempo que varios óxidos de metal incluyendo determinados tungstatos combinan una conductividad eléctrica con propiedades termoprotectoras (Chopra et al., Thin Solid Films 102, 1 (1983)). Se sabe que cuando se hacen reaccionar tungstatos con varios agentes reductores, inclusive hidrógeno y metal tungsteno, se obtienen subóxidos colorados ("bronces"). La US-2007-187653 divulga la preparación de algunos óxidos de tungsteno o bronces calentando eductos, tales como hexacloruro de tungsteno, meta-tungstato de amonio o ácido túngstico en combinación con carbonatos alcalinos o soluciones de tales eductos a hasta 800°C; se recomienda usar los materiales así obtenidos para la preparación de películas electroconductoras, transmisoras de luz con propiedades protectoras contra rayos infrarrojos.

Polvos de subóxido de tungsteno, (p.ej. $WO_{2.7}$) se obtienen en el comercio como polvos finos (5-20 micrones) p.ej. de Osram Sylvania.

Subóxidos de tungsteno y tungstatos son conocidos como materiales protectores contra rayos infrarrojos. Las publicaciones EP 1 676 890 y US2007/0187653 (Sumitomo Metal Mining Company) divulgan una dispersión de nanopartículas

protectora contra rayos infrarrojos, que comprende trióxido de tungsteno con oxígeno reducido. La preparación de algunos otros tungstatos se describe en la WO07/092030.

Se ha encontrado, ahora, que determinados polvos basados en óxidos de tungsteno y
5 que contienen pequeñas cantidades de metal tungsteno, p.ej. aquellos que se obtienen en los procesos de alta temperatura que se describen más abajo, presentan propiedades especialmente valiosas cuando son dispersados en polímeros orgánicos. La presente invención provee, en primer lugar, una composición de partículas, que comprende

- 10 a) 25 – 70 partes en peso, especialmente, 30 – 55 partes en peso, de un bronce de tungsteno de hidrógeno,
b) 20 – 70 partes en peso, especialmente, 30 – 60 partes en peso, de un óxido de tungsteno binario, y
c) 1 – 30 partes en peso, especialmente, 2 – 20 partes en peso, de metal tungsteno.

15

Generalmente, una mayor fracción, p.ej. 50 – 100 % en peso, preferentemente, 80-100 % en peso, del bronce de tungsteno de hidrógeno tiene una estructura cristalina cúbica. La fase de bronce de tungsteno más preferida es, generalmente, aquella descrita por Wiseman, J. Solid State Chem. 6, 374 (1973), del grupo espacial Im-3,
20 sólo que no es necesaria ninguna restricción respecto a deuterio para uso en la presente invención, de manera que el material puede contener cualquier isótopo de hidrógeno, generalmente, hidrógeno natural.

El óxido de tungsteno binario en la presente composición en su composición general
25 corresponde, usualmente, a la fórmula WO_{3-y} , donde y tiene un valor de 0 a 1, por

- compuestos de tungsteno y/o agua. Las partículas (primarias) suelen ser nanopartículas de un tamaño de 1 nm a 800 nm, p.ej. 90% en peso de las partículas se hallan dentro de este margen, especialmente, tienen un diámetro de 5 a 300 nm; agregados, si se forman, p.ej. en una dispersión, generalmente, pueden ser
- 5 convertidos en partículas primarias, p.ej. dispersiones de las mismas, aplicando técnicas bien conocidas. Polvos preferidos son aquellos, donde por lo menos el 80 % en peso de las partículas tienen sus diámetros más pequeños y donde el diámetro más grande oscila de 5 a 300 nm. Las partículas encajadas en su matriz son capaces de absorber radiación IR relevante (especialmente, NIR, p.ej. en la banda de 800 a
- 10 2500 nm). El tamaño puede ser seleccionado libremente, p.ej. entre esferas, copos y nanobarritas.

- La invención también se refiere a un proceso para preparar un bronce de tungsteno de hidrógeno, especialmente, una composición de bronce de tungsteno de hidrógeno que
- 15 comprende los componentes a-c, tal y como se definen arriba, cuyo proceso comprende poner un tungstato de amonio en contacto con hidrógeno o un gas reductor que libera hidrógeno, a una temperatura de de 2500 K o más alta.
- Tungstatos de amonio preferidos para ser usados en este proceso incluyen mono-tungstato de amonio, para-tungstatos de amonio, tales como hexa-tungstato y dodeca-
- 20 tungstato, y meta-tungstato de amonio, así como sus hidratos; un ejemplo es $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Gases reductores apropiados para la reducción y liberación de hidrógeno incluyen, por ejemplo, amoníaco o hidrocarburos volátiles, tales como etano o propano; estos pueden ser usados en lugar de hidrógeno o en mezcla con hidrógeno.

La puesta en contacto se efectúa, preferentemente, en un plasma, especialmente, donde se usa hidrógeno y/o el gas que libera hidrógeno en mezcla con un gas noble.

La antorcha de plasma es, preferentemente, una antorcha de plasma de inducción.

- 5 Las antorchas de plasma de inducción preferidas para ser usadas en el proceso de la presente invención se obtienen de Tekna Plasma Systems, Inc. de Sherbrooke, Quebec, Canadá. Boulos et al., US-A-5,200,595, están incorporados en la presente por referencia en cuanto a su enseñanza relativa a la construcción y operación de antorchas de plasma de inducción.

10

La presente composición de partículas tiene las ventajas de que es bien dispersable en el polímero, que la composición polimérica así obtenida posee buenas propiedades termoprotectoras, buena transparencia, baja turbidez. Las resultantes composiciones poliméricas, generalmente, presentan una baja descoloración y una buena estabilidad de color tras envejecimiento (poco amarilleamiento).

15

Las partículas pueden ser incorporadas p.ej. valiéndose de una técnica de mezclado de aditivo usando un mezclador, amasador o una extrusora, en las composiciones de recubrimiento o de plástico, p.ej. materiales poliméricas termoplásticas en forma de películas o láminas. Las partículas pueden ser usadas para obtener materiales transparentes o translúcidas, especialmente, transparentes, que tienen eficaces propiedades de adsorción de rayos IR / termoprotectoras, y/o para mejorar la eficacia de la absorción de calor del material.

20

Las presentes composiciones de polvo se usan ventajosamente como aditivos en las siguientes matrices poliméricas:

25

1. Polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo, polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, polivinilciclohexano, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo, de ciclopenteno o norborneno, polietileno (que opcionalmente puede estar reticulado), por ejemplo, polietileno de alta
- 5 densidad, (HDPE), polietileno de alta densidad y alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad y peso molecular ultra-alto (HDPE-UHMW), polietileno de mediana densidad (MDPE), de baja densidad polietileno (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE).
- 10 Las poliolefinas, a saber, los polímeros de monoolefinas mencionados como ejemplos en el párrafo precedente, preferentemente, polietileno y polipropileno, se pueden preparar mediante diferentes métodos, especialmente, los siguientes:
- 15 a) polimerización radical (normalmente bajo alta presión y alta temperatura).
- b) polimerización catalítica usando un catalizador que normalmente contiene uno o más de un metal de los grupos IVb, Vb, VIb o VIII del Sistema periódico de los elementos. Estos metales tienen, generalmente uno o más ligandos, típicamente, óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos,
- 20 alquénilos y/o arilos de coordinación π - o bien σ . Estos complejos de metal pueden estar en forma libre o fijados sobre sustratos, típicamente, sobre cloruro de magnesio activado, cloruro de titanio(III), óxido de aluminio o de silicona. Estos catalizadores pueden ser solubles o no solubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden ser usado por si solos en la
- 25 polimerización o se pueden usar otros activadores, típicamente, alquilos de

- metal, hidruros de metal, haluros de alquilo metálicos, óxidos de alquilo metálicos o alquioxanos de metal, representando estos metales elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa del Sistema periódico de los elementos. Los activadores pueden estar modificados, convenientemente, con otros grupos de éster, éter, amina o silil éter. Estos sistemas catalíticos suelen ser denominados catalizadores de Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), catalizadores de metalloceno o de sitio único (SSC).
2. Mezclas de los polímeros mencionados bajo 1), por ejemplo, mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo, PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo, LDPE/HDPE).
3. Copolímeros de monoolefinas y diolefinas entre si o con otros monómeros vinílicos por ejemplo, copolímeros de etileno/propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas de los mismos con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno/but-1-eno, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/but-1-eno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/vinilciclohexano, copolímeros de etileno/cicloolefina (p.ej. COC de tipo etileno/norborneno), copolímeros de etileno/1-olefinas, donde la 1-olefina es generada in-situ; copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/vinilciclohexeno, copolímeros de etileno/alquil acrilato, copolímeros de etileno/alquil metacrilato, copolímeros de etileno/vinil acetato o copolímeros de etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros) así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno, como p.ej. hexadieno,

diciclopentadieno o etilideno-norborneno; y mezclas de tales copolímeros entre si o con los polímeros arriba mencionados en 1), por ejemplo, copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-vinil acetato (EVA), copolímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y
5 copolímeros alternantes o estadísticos de polialquileno/monóxido de carbono y sus mezclas con otros polímeros, por ejemplo, poliamidas.

4. Resinas de hidrocarburo (por ejemplo, de C₅-C₉) inclusive sus modificaciones hidrogenados (p.ej. tackifiers) y mezclas de polialquilenos y almidón.

10

Los homopolímeros y copolímeros de 1.) - 4.) pueden tener una estructura estérea, inclusive sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; prefiriéndose los polímeros atácticos. Están igualmente incluidos los polímeros de bloques estéreos.

15 5. Poliestireno, poli(p-metilestireno), poli(α -metilestireno).

6. Homopolímeros y copolímeros aromáticos derivados de monómeros vinílicos aromáticos, que incluyen estireno, α -metilestireno, todos los isómeros de vinil-tolueno, especialmente, p-viniltolueno, todos los isómeros de etil-estireno, propil-estireno, vinil-
20 bifenilo, vinil naftaleno, y vinil antraceno, y sus mezclas. Los homopolímeros y copolímeros pueden tener cualquier estructura estérea, incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; prefiriéndose los polímeros atácticos. Están igualmente incluidos los polímeros de bloques estéreos.

- 6a. Copolímeros incluyendo los monómeros vinílicos aromáticos arriba mencionados y comonómeros seleccionados entre etileno, propileno, dienos, nitrilos, ácidos, anhídridos maleicos, maleimidas, vinil acetato y cloruro de vinilo o derivados acrílicos y sus mezclas, por ejemplo, estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/etileno (interpolímeros), estireno/alquil metacrilato, estireno/butadieno/alquil acrilato, estireno/butadieno/alquil metacrilato, estireno/anhídrido maleico, estireno/acrilonitrilo/metil acrilato; mezclas de copolímeros de estireno de alto impacto y otro polímero, por ejemplo, un poliacrilato, un dieno polimérico o un terpolímero de etileno/propileno/dieno; y copolímeros de bloques de estireno, tales como
- 5
- 10 estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, estireno/etileno/butileno/estireno o estireno/etileno/propileno/estireno.

- 6b. Polímeros aromáticos hidrogenados, derivados de la hidrogenación de los polímeros mencionados bajo 6.), incluyendo, especialmente, policiclohexiletieno (PCHE) preparado por hidrogenación de poliestireno atáctico, frecuentemente denominado polivinilciclohexano (PVCH).
- 15

- 6c. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de la hidrogenación de los polímeros mencionados bajo 6a.).

20

Los homopolímeros y copolímeros pueden tener cualquier estructura estérea, incluyendo sindiotáctica, isotáctica, hemi-isotáctica o atáctica; prefiriéndose los polímeros atácticos. Están igualmente incluidos los polímeros de bloques estéreos.

7. Copolímeros de injerto de monómeros vinílicos aromáticos, tales como estireno o α -metilestireno, por ejemplo, estireno sobre polibutadieno, estireno sobre polibutadieno-estireno o copolímeros de polibutadieno-acrilonitrilo; estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metil metacrilato sobre polibutadieno; estireno y anhídrido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o maleimida sobre polibutadieno; estireno y maleimida sobre polibutadieno; estireno y alquil acrilatos o metacrilatos sobre polibutadieno; estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno/propileno/dieno; estireno y acrilonitrilo sobre polialquil acrilatos o polialquil metacrilatos, estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato/butadieno, así como sus mezclas con los copolímeros relacionados bajo 6), por ejemplo, las mezclas de copolímeros conocidas como polímeros ABS, MBS, ASA o AES.
8. Polímeros que con tienen halógeno, tales como policloropreno, cauchos clorados, copolímeros clorados y bromados de isobutileno-isopreno (caucho de halobutilo), polietileno clorado o sulfoclorado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo- y copolímeros de epiclorohidrina, especialmente, polímeros de compuestos de vinilo que contienen halógeno, por ejemplo, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinil, fluoruro de polivinilideno, así como copolímeros de los mismos, tales como copolímeros de cloruro de vinilo / cloruro de vinilideno, de cloruro de vinilo/vinil acetato o de cloruro de vinilideno /vinil acetato.
9. Polímeros que se derivan de ácidos α,β -insaturados y sus derivados, tales como poliacrilatos y polimetacrilatos; polimetil metacrilatos, poliacrilamidas y poliacrilonitrilos, modificados con butil acrilato en forma resistente al impacto.

10. Copolímeros de los monómeros mencionados bajo 9) entre si o con otros monómeros no saturados, por ejemplo, copolímeros de acrilonitrilo/ butadieno, copolímeros de acrilonitrilo/alquil acrilato, acrilonitrilo/alcoxialquil acrilato o acrilonitrilo/vinil haluro copolímeros o terpolímeros de acrilonitrilo/ alquil metacrilato/butadieno.
- 5
11. Polímeros que se derivan de alcoholes no saturados y aminas o los derivados de acilo o acetales de los mismos, por ejemplo, alcohol polivinílico, polivinil acetato, polivinil estearato, polivinil benzoato, polivinil maleato, polivinil butiral, poliallil ftalato o poliallil melamina; así como sus copolímeros con las olefinas arriba mencionadas en 1).
- 10
12. Homopolímeros y copolímeros de éteres cíclicos, tales como polialquilen-glicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o copolímeros de los mismos con bisglicidil éteres.
- 15
13. Poliacetales, tales como polioximetileno y aquellos polioximetilenos que contienen óxido de etileno como un comonómero; poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.
- 20
14. Óxidos y sulfuros de polifenileno, y mezclas de óxidos de polifenileno con poliestirenos o poliamidas.

15. Poliuretanos que se derivan de poliéteres con términos de hidroxilo, poliésteres o polibutadienos por una parte y poliisocianatos alifáticos o aromáticos por la otra, así como sus precursores.

- 5 16. Poliamidas y copoliamidas que se derivan de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las correspondientes lactamas, por ejemplo, poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas, partiendo de m-xileno diamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametilen-diamina y ácido isoftálico y/o ácido tereftálico y con
- 10 o sin un elastómero como modificador, por ejemplo, poli-2,4,4,-trimetilhexametilen-tereftalamida o poli-m-fenilen-isoftalamida; y también copolímeros de bloques de las poliamidas antes mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros químicamente enlazados o injertados; o con poliéteres, p.ej. con polietilen-glicol, polipropilen-glicol o politetrametilen-glicol; así como poliamidas o
- 15 copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y poliamidas condensadas durante el procesamiento (sistemas de poliamida RIM).

17. Poliureas, poliiimidas, poliamido-imidas, poliéterimidas, poliésterimidas, polihidantoínas y polibenzimidazoles.

20

18. Poliésteres que se derivan de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las correspondientes lactonas o lactidas, por ejemplo, polietilen tereftalato, polibutilen tereftalato, poli-1,4-dimetilolciclohexan tereftalato, polialquilen naftalato y polihidroxibenzoatos, así como copoliéter ésteres que se derivan de
- 25 poliéteres hidroxil-terminados, y también poliésteres modificados con policarbonatos o

- MBS. Copoliésteres pueden comprender, por ejemplo, - pero no están limitados a - polibutilenosuccinato/tereftalato, polibutileno adipato/tereftalato, politetrametilenoadipato/tereftalato, polibutilenosuccinato/adipato, polibutilenosuccinato/carbonato, copolímero de poli-3-hidroxibutirato/octanoato,
- 5 terpolímero de poli-3-hidroxibutirato/hexanoato/decanoato. Además, aliphatic poliésteres alifáticos pueden comprender, por ejemplo, - pero no están limitados a - la clase de los poli(hidroxialcanoatos), especialmente, poli(propiolactona), poli(butiolactona), poli(pivalolactona), poli(valerolactona) y poli(caprolactona), polietileno succinato, polipropileno succinato, polibutilenosuccinato, polihexametileno
- 10 succinato, polietileno adipato, polipropileno adipato, polibutileno adipato, polihexametileno adipato, polietileno oxalato, polipropileno oxalato, polibutileno oxalato, polihexametileno oxalato, polietileno sebasato, polipropileno sebasato, polibutileno sebacato y ácido poliláctico (PLA) así como los correspondientes poliésteres modificados con policarbonatos o MBS. El término "ácido poliláctico (PLA)" se refiere
- 15 a homopolímeros de, preferentemente, poli-L-lacturos y cualquiera de sus mezclas o aleaciones con otros polímeros ; un copolímero de ácido láctico o lacturo con otros monómeros, tales como ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido glicólico, ácido 3-hidroxi-butírico, ácido 4-hidroxi-butírico, ácido 4-hidroxi-valérico, ácido 5-hidroxi-valérico, ácido 6-hidroxi-caproico y formas cíclicas de los mismos; los términos "ácido
- 20 láctico " o "lacturo" incluyen ácido L-láctico, ácido D-láctico, mezclas y dímeros de los mismos, a saber, L-lacturo, D-lacturo, meso-lacturo y cualquiera de sus mezclas.
19. Policarbonatos y poliéster carbonatos.
- 25 20. Policetonas.

21. Polisulfonas, poliéter sulfonas y poliéter cetonas.
22. Polímeros reticulados que se derivan de aldehídos, por una parte, y de fenoles, ureas y melaminas, por la otra, tales como resinas de fenol/ formaldehído, resinas de urea/ formaldehído y resinas de melamina/ formaldehído.
23. Resinas alquídicas secantes y no secantes.
24. Resinas de poliéster no saturadas que se derivan de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados y no saturados con alcoholes polihídricos y compuestos de vinilo como agentes reticulantes, y también sus modificaciones que contienen halógeno de baja infamabilidad.
25. Resinas acrílicas reticulantes que se derivan de acrilatos sustituidos, por ejemplo, epoxi acrilatos, uretano acrilatos o poliéster acrilatos.
26. Resinas alquídicas, resinas de poliéster y resinas de acrilato reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianurates, poliisocianatos o resinas epoxídicas.
27. Resinas epoxídicas reticuladas que se derivan de compuestos de glicidilo alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos, p.ej. productos de diglicidil éteres de bisfenol A y bisfenol F, que están reticulados con endurecedores acostumbrados, tales como aldehídos o aminas, con o con aceleradores.

28. Polímeros naturales, tales como celulosa, caucho, gelatina y sus derivados homólogos químicamente modificados, por ejemplo, celulosa acetatos, propionatos de celulosa y butiratos de celulosa, o los éteres de celulosa, tales como metil-celulosa; así como resinas y sus derivados.

5

29. Mezclas de los polímeros antimencionados (poliblend), por ejemplo, PP/EPDM, Poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/PUR termoplástico, PC/PUR termoplástico, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 y copolímeros ,
10 PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC.

En el caso de materiales polímeros transparentes y translúcidos, la cantidad de luz transmitida a través de los presentes materiales, a saber, el grado de translucidez o transparencia, depende mayormente de parámetros bien conocidos, tales como la
15 carga de las partículas, otros aditivos usados, el nivel de turbidez interior level de la matriz polímera, y del grosor del material. Los presentes materiales tienen, generalmente, una translucidez de por lo menos un 80 %, o mejor de un 90 % en cada parte del sector visible (400 – 800 nm); materiales preferidos tienen una buena transparencia, y especialmente, están seleccionados de las láminas claras,
20 transparentes y de las películas de un grosor de menos de 10 mm (p.ej. 0.01 a 5 mm).
Materiales preferidos tienen, además, una no varias de las siguientes propiedades ventajosas:

- una plena transmisión de radiación solar (340-1800 nm) de menos de 60 %,
- una turbidez interior de menos de 10 %,

- una protección electromagnética en el margen 10 – 2000 MHz de menos de 2 dB, y
 - una transmisión de luz plenamente visible (400 – 800 nm) de más de un 75 %.
- 5 Las presentes partículas se usan, ventajosamente, como aditivos en las siguientes matrices plásticas (especialmente, en el caso de productos polímeros transparentes y translúcidos):
- Policarbonato (PC) o una capa aplicada o coextruída sobre policarbonato, poliésteres, acrílicos, polímeros halogenados, tales como polivinil cloruro (PVC),
- 10 poliolefinas, homopolímeros aromáticos y copolímeros que se derivan de monómeros vinílicos aromáticos y copolímeros de injerto de los mismos, tales como terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), que contienen estos polímeros como mayor componente o en forma esencialmente pura (p.ej. 50-100% en peso), especialmente:
- un polímero seleccionado de PC, polimetil metacrilato (PMMA), polietileno tereftalato
- 15 (PET, PET-G), PVC, ABS transparente, fluoruro de polivinilideno (PVDF), copolímero de estireno-acrilonitrilo(SAN), polipropileno (PP), polietileno (PE) incluyendo mezclas, aleaciones y co-polímeros .

La incorporación en la matriz polímera proporciona artículos plásticos que pueden ser

20 altamente transparentes; pueden ser incoloros (p.ej. para vidriados o películas claras) o colorados, p.ej. adicionando un pigmento o una mezcla de pigmentos, p.ej. para aplicaciones donde se desea tener un filtrado de luz apropiado o una protección antisolar, o en el caso de recubrimientos colorados. Los presentes materiales oxídicos o nitrídicos permiten una alta carga, proporcionando altos efectos termoprotectores.

Cargas preferidas oscilan de 0,01 a 15%, especialmente, 0,1 a 5% en peso de la composición final del polímero.

Las presentes partículas pueden funcionalizarse ulteriormente en su superficie antes de la incorporación aplicando métodos conocidos, p.ej. silanización, uso de tioles, aminas, fosfinas, estearatos, etc.

En una forma de realización preferida, las presentes composiciones de partículas y/o polvo pueden ser combinadas con uno o más aditivos, p.ej. seleccionados de los siguientes materiales:

10

1. Antioxidantes

1.1. Monofenoles alquilados, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles que son lineales o ramificados en sus cadenas laterales, por ejemplo, 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y sus mezclas.

20

1.2. Alquiltiometilfenoles, por ejemplo, 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol.

1.3. Hidroquinonas y hidroquinonas alquiladas, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octade-

25

ciloxifenol, 2,6-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil estearato, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) adipato.

- 5 1.4. Tocoferoles, por ejemplo, α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y sus mezclas (vitamina E).

- 1.5. Tiodifenil éteres hidroxilados, por ejemplo, 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis(3,6-di-sec-amilfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)disulfuro.
- 10

- 1.6. Alquilideno bisfenoles, por ejemplo, 2,2'-metileno bis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metileno bis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metileno bis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)fenol], 2,2'-metileno bis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metileno bis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metileno bis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenobis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenobis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metileno bis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metileno bis[6-(α,α -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metileno bis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metileno bis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metil-fenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etilen-glicol bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)butirato], bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)díciclopentadieno, bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenil]tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.
- 15
- 20
- 25

1.7. Compuestos de O-, N- y S-bencilo, por ejemplo, 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-

dihidroxidibencil éter, octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato, tridecil-4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilmercaptoacetato, tris(3,5-di-terc-butil-4-

- 5 hidroxibencil)amina, bis(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditiotereftalato, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)sulfuro, isooctil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato.

1.8. Malonatos hidroxibencilados, por ejemplo, dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-

- 10 hidroxibencil)malonato, di-octadecil-2-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato, di-dodecilmercaptoetil-2,2-bis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato.

1.9. Compuestos de hidroxibencilo aromáticos, por ejemplo, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-

- 15 4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fenol.

1.10. Compuestos de triazina, por ejemplo, 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-terc-butil-4-

- hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifeniletíl)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-
- 25 hidroxibencil)isocianurato.

1.11. Bencilfosfonatos, por ejemplo, dimetil-2,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dietil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato, la sal cálcica del monoetil éster de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfónico.

5

1.12. Acilaminofenoles, por ejemplo, 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxiestearilanilida, octil N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)carbamato.

1.13. Ésteres de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes

10 mono- o polihídricos, p.ej. con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanediol, etilen-glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilenglicol, dietilen-glicol, trietilen-glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

15

1.14. Ésteres de ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes

mono- o polihídricos, p.ej. con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanediol, etilen-glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilenglicol, dietilen-glicol, trietilen-glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-{3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi}-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-undecano.

20

91

1.15. Ésteres de ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, p.ej. con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanediol, etilen-glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilen-glicol, dietilen-glicol, trietilen-glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)ox-
5 amida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

1.16. Ésteres de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil acético con alcoholes mono- o polihídricos, p.ej. con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-
10 nonanediol, etilen-glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilen-glicol, dietilen-glicol, trietilen-glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)ox-amida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

15 1.17. Amidas de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, p.ej. N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil]propioniloxi)etil]oxamida (Naugard®XL-1, suministrado por Uniroyal).

20

1.18. Ácido ascórbico (vitamina C)

1.19. Antioxidantes amínicos, 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-
25 metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-diciclohexil-

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-toluenesulfamoil)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina,

5 difenilamina, N-allildifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-terc-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, octilated difenilamina, por ejemplo, p,p'-di-terc-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-terc-butil-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano,

10 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-bis(fenilamino)propano, (o-tolil)biguanide, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina terc-octilada, una mezcla de terc-butil/terc-octildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de

15 isopropil/isohexildifenilaminas mono- y dialquiladas, una mezcla de terc-butildifenilaminas mono- y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de terc-butil/terc-octilfenotiazinas mono- y dialquiladas, una mezcla de terc-octil-fenotiazinas mono- y dialquiladas, N-allilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno.

20

2. Absorbentes de rayos UV y estabilizantes a la luz

2.1. 2-(2'-Hidroxifenil)benzotriazoles, por ejemplo, 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-terc-butil-2'-

25 hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2-

- (3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isoctiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metileno-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenol]; el producto de transesterificación de 2-[3'-terc-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilen-glicol 300;
- $$\left[R - CH_2CH_2 - COO - CH_2CH_2 \right]_2$$
- donde R = 3'-terc-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo, 2-[2'-hidroxi-3'-(α,α -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil]-benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-(α,α -dimetilbencil)-fenil]benzotriazol.

2.2. 2-Hidroxibenzofenonas, por ejemplo, the 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi y derivados de 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.

2.3. Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, por ejemplo, 4-terc-butilfenil salicilato, fenil salicilato, octilfenil salicilato, dibenzoil resorcinol, bis(4-terc-butilbenzoil)resorcinol, benzoil resorcinol, 2,4-di-terc-butilfenil 3,5-di-terc-butil-4-

hidroxibenzoato, hexadecil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato, octadecil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato, 2-metil-4,6-di-terc-butilfenil 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato.

2.4. Acrilatos, por ejemplo, etil α -ciano- β,β -difenilacrilato, isooctil α -ciano- β,β -

- 5 difenilacrilato, metil α -carbometoxicinnamato, metil α -ciano- β -metil-p-metoxicinnamato, butil α -ciano- β -metil-p-metoxi-cinamato, metil α -carbometoxi-p-metoxicinnamato, N-(β -carbometoxi- β -cianovinil)-2-metilindolina, neopentil tetra(α -ciano- β,β -difenilacrilato).

2.5. Compuestos de níquel, por ejemplo, complejos de níquel de 2,2'-tio-bis[4-(1,1,3,3-

- 10 tetrametilbutil)fenol], tales como el complejo 1:1 ó 1:2, con o sin ligandos adicionales, tales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina, níquel dibutilditiocarbamato, sales de níquel de los monoalquil ésteres, p.ej. el metil o etil éster, de ácido 4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilfosfónico, complejos de níquel de cetoximas, p.ej. de 2-hidroxi-4-metilfenilundecilcetoxima, complejos de níquel de 1-
15 fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, con o sin ligandos adicionales.

2.6. Aminas estéricamente inhibidas, por ejemplo, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-

- piperidil)sebasato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)succinato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebasato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebasato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmalonato, el condensado
20 de 1-(2-hidroxietyl)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)nitrilotriacetato, tetraquis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-
25 butanotetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etanodil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-

benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencil)malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-diona, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)sebasato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)succinato, linear o

5 cyclic condensates de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-

10 triazaspiro[4.5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, a condensate de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, a condensate de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-

15 tricloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [136504-96-6]); a condensate de 1,6-hexanodiamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, así como N,N-dibutilamina y 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-

20 diaza-4-oxo-spiro[4,5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicloundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro-[4,5]decano y epiclorohydrin, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)oxocarbonil)-2-(4-metoxifenil)eteno, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina, un diéster de ácido 4-metoximetilenomalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-

25 oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, un producto de reacción de maleic acid

aldehído- α -olefin copolimer con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina, 2,4-bis[N-(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)-N-butilamino]-6-(2-hidroxietil)amino-1,3,5-triazina, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, Sanduvor (Clariant; CAS Reg. No. 106917-31-1), 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, el producto de reacción de 2,4-bis[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidina-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina con N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina), 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(2,2,6,6-tetrametilpiperazina-3-ona-4-il)amino)-s-triazina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperazina-3-ona-4-il)amino)-s-triazina.

2.7. Oxamidas, por ejemplo, 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-diethoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2-ethoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etoxi-5-terc-butil-2'-ethoxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butoxanilida, mezclas de oxanilidas o- y p-metoxi-disustituidas y mezclas de oxanilidas o- y p-etoxi-disustituidas.

2.8. 2-(2-Hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, por ejemplo, 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-

hidroxipropoxi)-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodecilohipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxipropoxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxipropiloxi]fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(4-[2-etilhexiloxi]-2-hidroxifenil)-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina.

3. Desactivadores metálicos, por ejemplo, N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloil hidrazina, N,N'-bis(saliciloil)hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis(bencilideno)oxalil dihidrazida, oxanilida, isoftaloil dihidrazida, sebacoil bisfenilhidrazida, N,N'-diacetiladipoil dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)oxalil dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)tiopropionil dihidrazida.

15

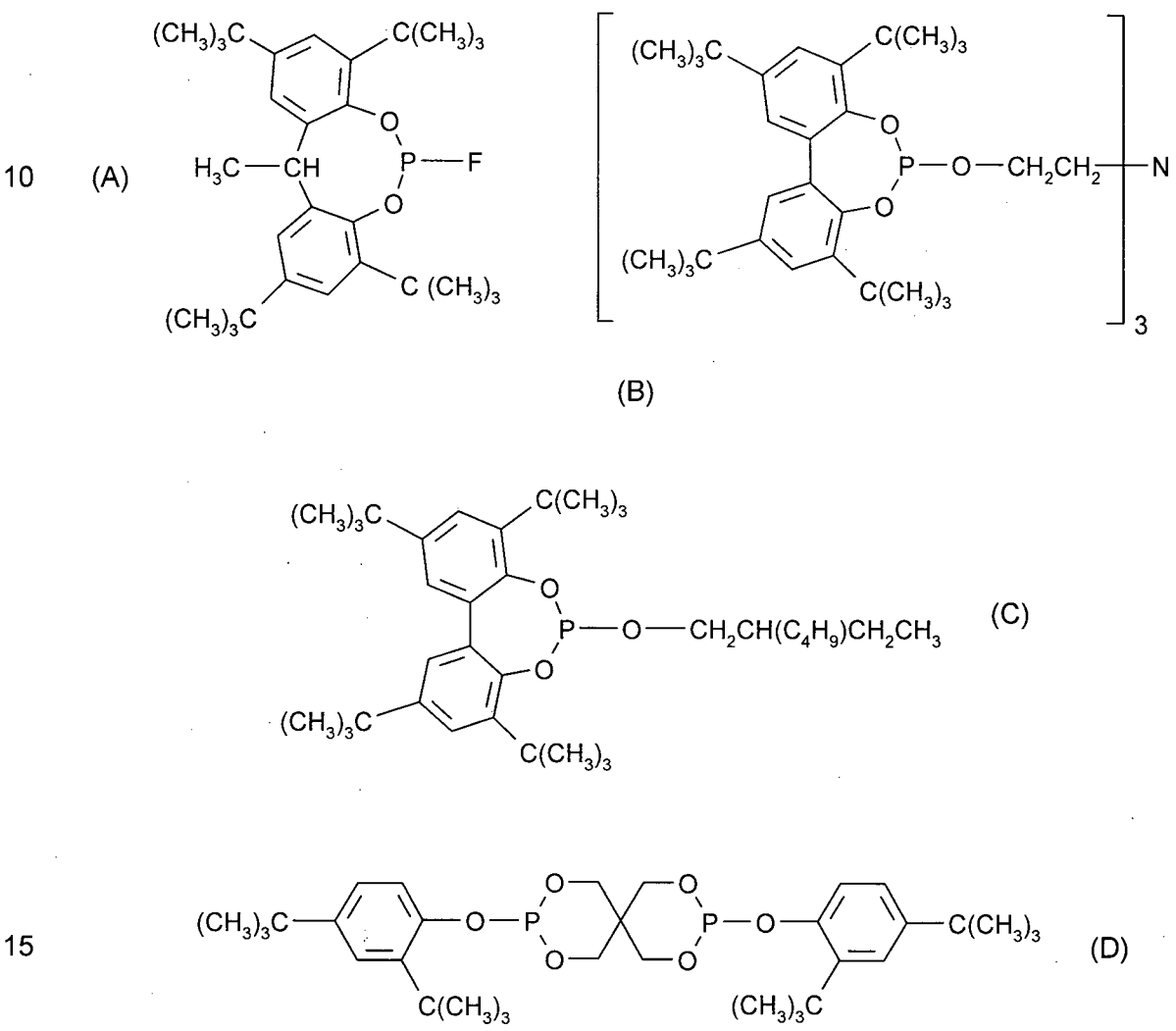
4. Fosfitos y fosfonitos, por ejemplo, trifenil fosfito, difenilalquil fosfitos, fenildialquil fosfitos, tris(nonilfenil) fosfito, trilauril fosfito, trioctadecil fosfito, diestearilpentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito, diisodecil pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-cumilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol difosfito, diisodeciloipentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,4,6-tris(terc-butilfenil)pentaeritritol difosfito, triestearil sorbitol trifosfito, tetraquis(2,4-di-terc-butilfenil) 4,4'-bifenileno difosfonite, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocin, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)metil fosfito, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etil fosfito, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocin, 2,2',2"-nitri-

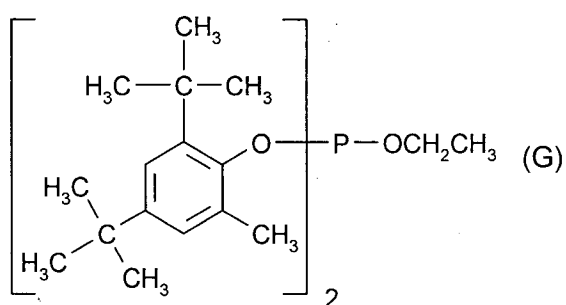
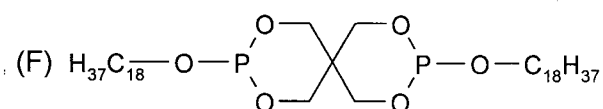
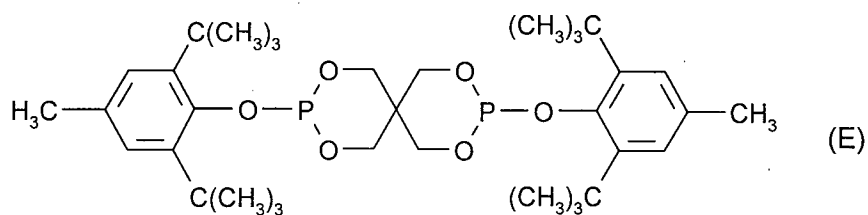
25

[trietiltris(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito], 2-etilhexil(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito, 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-terc-butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano.

5 Los siguientes fosfitos son especialmente preferidos:

Tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito (Irgafos® 168, Ciba Specialty Chemicals Inc.), tris(nonilfenil) fosfito,





5

5. Hidroxilaminas, por ejemplo, N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilaurilhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N,N-dialquilhidroxilamina, que se derivan de aminas de talol hidrogenados.

10

6. Nitronas, por ejemplo, N-bencil-alfa-fenilnitrona, N-etil-alfa-metilnitrona, N-octil-alfa-heptilnitrona, N-lauril-alfa-undecilnitrona, N-tetradecil-alfa-tridecinnitrona, N-hexadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-octadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-hexadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-heptadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-hexadecilnitrona, nitrona que se derivan de N,N-dialquilhidroxilamina que se derivan de hidrogenados tallow amina.

15

7. Tiosinergéticos, por ejemplo, dilauril tiodipropionato, dimistril tiodipropionato, diestearil tiodipropionato o diestearil disulfuro.
8. Clarificadores peroxídicos, por ejemplo, ésteres de β -tiodipropionic acid, por ejemplo, the laurilo, estearilo, miristil o tridecil ésteres, mercaptobenzimidazol o la sales de cinc de 2-mercaptobenzimidazol, cinc dibutilditiocarbamato, dioctadecil disulfuro, pentaeritritol tetraquis(β -dodecilmercapto)propionato.
9. Estabilizantes de poliamida, por ejemplo, sales de cobre en combinación con compuestos de yodo y/o de fósforo y sales de manganeso divalente.
10. Co-estabilizantes básicos, por ejemplo, melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, triallil cianurato, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo, por ejemplo, estearato de calcio, estearato de cinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato de sodio y palmitato de potasio, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de cinc.
11. Agentes nucleizantes, por ejemplo, sustancias inorgánicas, tales como talco, óxidos metálicos, tales como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos de, preferentemente, metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos, tales como ácidos mono- o policarboxílicos y sus sales, p.ej. ácido 4-terc-butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato de sodio o benzoato de sodio; compuestos polímeros, tales como copolímeros iónicos (ionómeros). Son

especialmente preferidos: 1,3:2,4-bis(3',4'-dimetilbencilideno)sorbitol, 1,3:2,4-di(parametildibencilideno)sorbitol, y 1,3:2,4-di(bencilideno)sorbitol.

12. Rellenantes y agentes de refuerzo, por ejemplo, carbonato de calcio, silicatos,

- 5 fibras de vidrio, perlas de vidrio, asbestos, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos metálicos, negro de carbono, grafito, harinas de madera y harinas o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.

13. Otros aditivos, por ejemplo, plastificantes, lubricantes, emulsionantes, pigmentos,

- 10 aditivos reológicos, catalizadores, agentes controladores del flujo, blanqueantes ópticos, agentes ignífugos, agentes antiestáticos y agentes de expansión.

14. Benzofuranonas y indolinonas, por ejemplo, those disclosed in U.S. 4,325,863; U.S. 4,338,244; U.S. 5,175,312; U.S. 5,216,052; U.S. 5,252,643; DE-A-4316611;

- 15 DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839, EP-A-0591102; EP-A-1291384 o 3-[4-(2-acetoxiethoxi)fenil]-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 5,7-di-terc-butil-3-[4-(2-estearoiloxiethoxi)fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-terc-butil-3-(4-[2-hidroxiethoxi]fenil)benzofuran-2-one], 5,7-di-terc-butil-3-(4-ethoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2-acetil-5-isooctilfenil)-5-isooctilbenzofuran-2-ona.
- 20

- Uno o varios de estos otros aditivos, generalmente, están contenidos en una cantidad
- 25 de 0,01 a aprox. 10 % de la composición, frecuentemente, en un nivel de

concentración de aprox. 0,1 a 5 % en peso de la composición final. Son importantes, por ejemplo, los antioxidantes (p.ej. antioxidantes fenólicos y/o fosf(on)itos arriba relacionados) y, para muchas aplicaciones, retardadores de inflamación. Agentes clarificantes /nucleizantes pueden ser agregados para proporcionar o mejorar la

5 transparencia, especialmente, en composiciones de poliolefina. Es especialmente preferida la combinación de las presentes nanopartículas con estabilizantes de luz, tales como absorbentes de rayos UV y/o aminas estéricamente inhibidas (HALS). Un aditivo para plásticos especialmente bien conocido es óxido cinc, que absorbe una fuerte radiación ultravioleta y mejora la durabilidad del plástico. Además, se sabe que

10 se alcanzan fuertes efectos sinérgicos al combinar con estabilizantes de luz, tales como HALS (véanse p.ej. EP-A-690094; US-5948836).

Materiales plásticos, especialmente, películas de la presente invención, que contienen polímeros y nanopartículas, tal y como se describen arriba, se pueden usar,

15 ventajosamente, en campos de aplicación técnicos, tales como vidriado arquitectónico, vidriado en edificios y construcción, vidriado de automóviles, vidriados de transporte, películas y estructuras de agricultura. Los materiales pueden ser láminas sólidas, láminas monolíticas, láminas de doble pared, láminas de múltiples paredes, láminas planas, láminas corrugadas, películas, películas orientadas o mono- o biaxiales,

20 películas laminantes, películas capstock.

Específicos campos de aplicación incluyen edificios de invernadero y veranda, fachadas, lumbreira, recubrimientos de piscinas y cercados, estructuras de techos, bóvedas, pasarelas, cobertizos, señales, elementos de diseño interior y exterior, pantallas protectores antisolares, parabrisas laterales, parabrisas traseros, techos

25 panorámicos, invernáculos.

Las aplicaciones más importantes son la protección térmica, la gestión de luz, gestión de energía, control solar; también son importantes el soldado con láser, elementos de seguridad, marcadores, trazadores, transferencia de calor.

- 5 Las composiciones preferidas de la invención no están plastificadas. Las composiciones de la invención no necesitan ningunos metales o partículas metálicas adicionales y, generalmente, no contienen tales componentes. Son especialmente interesantes las composiciones rígidas, transparentes, tales como planchas o láminas para vidriado de automóviles o arquitectura, o translúcido, o películas de de poliolefina
- 10 o copolimerizados de poliolefina, especialmente, para aplicaciones agrícolas.

- Los aditivos de la invención y, opcionalmente, los otros componentes pueden ser agregados al material polímero uno por uno o en forma mezclada entre si. Si se desea, se pueden mezclar los componentes individuales entre si antes de la incorporación en
- 15 el polímero, por ejemplo, mediante mezcla en seco, compactación o en estado fundido.

- La incorporación de los aditivos de la invención y otros componentes opcionales en los polímeros se realiza mediante métodos conocidos, tales como mezcla en seco en
- 20 forma de un polvo o mezcla en mojado en forma de soluciones, dispersiones o suspensiones, por ejemplo, en un solvente inerte, agua o aceite. Los aditivos de la invención y los otros aditivos opcionales pueden ser incorporados, por ejemplo, antes o después del moldeo o también aplicando el aditivo o la mezcla de aditivo en forma disuelta o dispersada sobre el material polímero, con o sin subsiguiente evaporación
- 25 del solvente o del agente de suspensión/dispersión. Pueden ser agregados

directamente en el aparato de procesamiento (p.ej. extrusora, mezclador interno, etc), p.ej. en forma de mezcla seca o polvo o como solución o dispersión o suspensión o fusión.

- 5 La incorporación puede realizarse en cualquier recipiente calentable equipado de un agitador, p.ej. en un aparato cerrado, como p.ej. un amasador, mezclador, o una caldera de agitación. La incorporación se realiza, preferentemente, en una extrusora o un amasador. Carece de importancia si el procesamiento tenga lugar bajo una atmósfera inerte o en presencia de oxígeno.

10

El aditivo o la mezcla de aditivo pueden ser agregados al polímero mediante todas las máquinas acostumbradas, en las que se funde y se mezcla el polímero con los aditivos. Máquinas apropiadas son conocidas al experto en la materia.

Predominantemente se trata de mezcladores, amasadores y extrusoras.

- 15 El proceso se realiza, preferentemente, en una extrusora donde se introduce el aditivo durante el procesamiento.

Máquinas de procesamiento especialmente preferidas son extrusora de simple husillo, extrusora contra-rotantes y co-rotantes, extrusora de planeta, extrusora de anillo o co-amasadores. Es igualmente posible usar máquinas de procesamiento dotadas de por

- 20 lo menos un compartimento eliminador de gas al cual se puede aplicar un vacío.

Extrusoras y amasadores apropiados están descritos, por ejemplo, en *Handbuch der Kunststoffextrusion*, Vol. 1 Grundlagen, Editores F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, pp. 3-7, ISBN:3-446-14339-4 (Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7).

Por ejemplo, la longitud del husillo es de 1 - 60 diámetros de husillo, preferentemente, 20-48 diámetros de husillo. La velocidad de rotación del husillo asciende, preferentemente, a 1 - 800 rotaciones por minuto (rpm), especialmente, 25 - 400 rpm.

El caudal máximo depende del diámetro de husillo, la velocidad de rotación y la fuerza
5 de marcha. El proceso de la presente invención se puede efectuar también a un nivel más bajo que el caudal máximo variando los parámetros mencionados o usando máquinas de pesado que suministran determinadas cantidades de dosis.

Si se agrega una pluralidad de componentes, estos pueden ser premezclados o adicionados individualmente.

10

Los aditivos de la invención y los otros aditivos opcionales pueden ser agregados al polímero en forma de una mezcla básica ("concentrado"), que contiene los componentes en una concentración de, por ejemplo, aprox. 5 % a aprox. 80% y preferentemente, 5 % a aprox. 40 % en peso, incorporados en un polímero y/o

15 dispersados en un solvente apropiado. El polímero no tiene que tener necesariamente una estructura idéntica que el polímero al que se agregan finalmente los aditivos. En tales operaciones se puede usar el polímero en forma de polvo, granulado, soluciones, suspensiones o forma de látices.

20 La incorporación puede tener lugar antes o durante la operación de moldeo, o aplicando el compuesto disuelto o dispersado sobre el polímero, con o sin subsiguiente evaporación del solvente. En el caso de elastómeros, estos pueden estar estabilizados como látices. Otra posibilidad para incorporar los aditivos de la invención en los polímeros consiste en agregarlos antes, durante o directamente después de la

polimerización de los correspondientes monómeros o antes de la reticulación. Aquí se puede agregar el aditivo de la invención tal como es o también en forma encapsulada (por ejemplo, en ceras, aceites o polímeros).

- 5 Los materiales que contienen los aditivos de la invención descritos en la presente pueden ser usados para la producción de compuestos de moldeo, artículos roto-moldeados, artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por soplado, películas, cintas, mono-filamentos, fibras, no tejidos, perfiles, adhesivos o masillas, recubrimientos de superficie y similares.

10

El presente material de matriz también puede ser un material recubierto o un recubrimiento curado, que comprende como componente (a) un vehículo apropiado.

El vehículo (componente (A)) puede, en principio, ser cualquier vehículo que suele usarse en la industria, por ejemplo, uno de los descritos en Ullmann's Encyclopedia of

- 15 Industrial Chemistry, 5ª Edición, Vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991.

Generalmente, es un vehículo formador de película basado en una resina termoplástica o termoendurecible, predominantemente, una resina termoendurecible. Ejemplos son resinas alquídicas, acrílicas, de poliéster, fenólicas, melamínicas, epoxídicas y de poliuretano y sus mezclas.

20

El componente (A) puede ser un vehículo endurecible en frío o en caliente; puede ser ventajoso adicionar catalizador de endurecimiento. Catalizadores apropiados que aceleran el endurecimiento del vehículo se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, p.469, VCH Verlagsgesellschaft,

- 25 Weinheim 1991.

Son preferidas las composiciones de recubrimiento, donde el componente (A) es un vehículo, que comprende una resina de acrilato funcional y un agente reticulante.

Ejemplos de composiciones de recubrimiento que contienen específicos vehículos son:

5

1. Pinturas basadas en reticulables en frío o en caliente resinas alquídicas, de poliéster, epoxídicas o resinas de melamina o mezclas de tales resinas, si se desea, con adición de un catalizador de endurecimiento;

2. Pinturas de dos componentes de poliuretano basadas en acrilatos que contienen hidroxilo, resinas de poliéster o poliéter y isocianatos alifáticos o aromáticos, isocianuratos o poliisocianatos;

3. Pinturas de dos componentes de poliuretano basadas en acrilatos que contienen tiol, resinas de poliéster o poliéter e isocianatos alifáticos o aromáticos, isocianuratos o poliisocianatos;

4. Pinturas de poliuretano de un componente basadas en isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos bloqueados, que son desbloqueados durante el secado al horno, si se desea, con adición de una resina de melamina;

5. Pinturas de poliuretano de un componente basadas en uretanos o poliuretanos alifáticos o aromáticos y acrilatos que contienen hidroxilo, resinas de poliéster o poliéter;

6. Pinturas de poliuretano de un componente basadas en uretanoacrilatos o poliuretanoacrilatos alifáticos o aromáticos, que tienen grupos amino libres dentro de la estructura de uretano y resinas de melamina o resinas de poliéter, de ser necesario, con catalizador de endurecimiento;

7. Pinturas de dos componentes basadas en (poli)cetiminas y isocianatos alifáticos o aromáticos, isocianuratos o poliisocianatos;
8. Pinturas de dos componentes basadas en (poli)cetiminas y una resina de acrilato no saturada o una resina de poliacetoacetato o un metacrilamidoglicolato metil éster;
- 5 9. Pinturas de dos componentes basadas en poliacrilatos que contienen carboxilo o amino y poliepóxidos;
- 10 10. Pinturas de dos componentes basadas en resinas de acrilato que contienen grupos aldehído y un componente polihidroxi o poliamino;
11. Pinturas de dos componentes basadas en aldehídos que contienen acrilato y poliepóxidos;
12. Pinturas de dos componentes basadas en (poli)oxazolinas y resinas de acrilato que contienen grupos aldehído, o resinas de acrilato no saturadas, o isocianatos alifáticos o aromáticos, isocianuratos o poliisocianatos;
13. Pinturas de dos componentes basadas en poliacrilatos no saturados y polimalonatos;
- 15 14. Pinturas de poliacrilato termoplásticas basadas en resinas de acrilato termoplásticas o resinas de acrilato externamente reticulables en combinación con resinas de melamina eterificadas;
15. Sistemas de pintura basados en resinas de acrilato modificadas con siloxano o flúor;
- 20 16. Sistemas de pintura , especialmente, para recubrimientos claros, basados en isocianatos bloqueados con malonato con resinas de melamina (p.ej. hexametoximetilmelamina) como reticulante (catalizado con ácido);

17. Sistemas endurecibles con rayos basados en uretano acrilatos

oligómeros y/o acrilato-acrilatos, si se desea, en combinación con otros oligómeros o monómeros;

18. Sistemas de curado dual, que son curados, primero, con calor y subsiguientemente

5 con radiación ultravioleta o electrónica, o vice versa, y cuyos componentes

contienen dobles enlaces etilénicos capaces de reaccionar al ser irradiados con luz

UV en presencia de un fotoiniciador o con un haz electrónico.

Es igualmente posible usar sistemas de recubrimiento basados en

10 siloxanos, p.ej. los sistemas descritos en la WO 98/56852, WO 98/56853, DE-A-2914427, o DE-A-4338361.

Adicionalmente a los componentes (A) y (B), la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención comprende, preferentemente, como componente (C) un

15 estabilizante a la luz de tipo amina estéricamente inhibida, de tipo 2-(2-hidroxifenil)-

1,3,5-triazina y/o 2-hidroxifenil-2H-benzotriazol, por ejemplo, los mencionados en las

listas de arriba en las secciones 2.1, 2.6 y 2.8. Otros ejemplos de estabilizantes a la

luz de tipo 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazina que pueden ser agregados ventajosamente pueden desprenderse, p.ej. de las publicaciones US-A-4619956, EP-A-434608, US-A-

20 5198498, US-A-5322868, US-A-5369140, US-A-5298067, WO-94/18278, EP-A-

704437, GB-A-2297091, WO-96/28431. Son especialmente interesante desde el punto

de vista técnico la adición de compuestos de las clases 2-resorcinil-4,6-difenil-1,3,5-

triazina, 2-resorcinil-4,6-bis(bifenilil)-1,3,5-triazina, y/o 2-hidroxifenil-2H-benzotriazol.

Aparte de los componentes (A), (B) y, si se usa, (C), la composición de recubrimiento puede comprender otros componentes, por ejemplo, solventes, pigmentos, colorantes, plastificantes, estabilizantes, agentes reológicos o tixotrópicos, catalizadores de secado y/o agentes nivelantes. Ejemplos de posibles componentes se describen en

- 5 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5a Edición, Vol. A18, pp. 429-471, VCH, Weinheim 1991.

- Posibles catalizadores de secado o catalizadores de endurecimientos son, por ejemplo, ácidos o bases (orgánicos) libres, o ácidos o bases (orgánicos) bloqueados, que pueden ser desbloqueados durante el tratamiento térmico o la irradiación, compuestos organometálicos, aminas, Resinas que contienen aminos y/o fosfinas. Ejemplos de compuestos organometálicos son carboxilatos de metal, especialmente, aquellos de los metales Pb, Mn, Co, Zn, Zr o Cu, o quelatos de metal, especialmente, aquellos de los metales Al, Ti, Zr o Hf, o compuestos organometálicos, tales como compuestos de estaño orgánicos.
- 10
- 15

Ejemplos de carboxilatos de metal son los estearatos de Pb, Mn o Zn, los octoatos de Co, Zn o Cu, los naftenatos de Mn y Co o los correspondientes linoleatos, resinatos o talates.

20

Ejemplos de quelatos de metal son los quelatos de aluminio, titanio o circonio, quelatos de acetilacetona, etil acetilacetato, aldehído salicílico, salicilaldoxima, o-hidroxiacetofenona o etil trifluoroacetilacetato, y los alcóxidos de estos metales.

Ejemplos de compuestos estaño orgánicos son óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o dioctoato de dibutilestaño.

5 Ejemplos de aminas son, sobre todo, aminas terciarias, por ejemplo, tributilamina, trietanolamina, N-metildietanolamina, N-dimetiletanolamina, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina o diazabicyclooctano (trietilendiamina), diazabicycloundeceno, DBN (= 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno), y sus sales. Otros ejemplos son las sales de amonio cuaternarias, por ejemplo, cloruro de trimetilbencilamonio.

10 Resinas que contienen amino son a la vez vehículo y catalizador de endurecimiento. Ejemplos de estos son los copolímeros de acrilato que contienen amino.

El catalizador de endurecimiento usado puede ser también una fosfina, por ejemplo, trifenilfosfina.

15

Las novedosas composiciones de recubrimiento también pueden ser composiciones de recubrimiento curables por radiación. En tal caso, el vehículo comprende, esencialmente, compuestos monómeros o oligómeros, que contienen enlaces etilénicamente insaturados (prepolímeros), que después de la aplicación son curados por radiación actínica, a saber, convertidos en una forma reticulada de alto peso molecular. Cuando el sistema es endurecible con rayos UV, entonces contiene, generalmente, por lo menos un fotoiniciador. Sistemas correspondientes se describen en la publicación arriba mencionada, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5a Edición, Vol. A18, páginas 451-453. En composiciones de recubrimiento curables por

20

radiación se pueden usar los novedosos estabilizantes también sin adición de aminas estéricamente inhibidas.

Las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden ser
5 aplicadas sobre cualquier sustrato deseado, por ejemplo, sobre metal, madera, plástico o materiales cerámicos. Se usan, preferentemente, como capa superior en el acabado de automóviles. Si la capa superior comprende dos estratos, de los cuales el estrato inferior está pigmentado y el estrato superior no está pigmentado, se puede
10 usar la novedosa composición de recubrimiento tanto en el estrato inferior como en ambos estratos, pero preferentemente, se usará en el estrato superior.

Las novedosas composiciones de recubrimiento pueden ser aplicadas sobre los sustratos mediante los métodos acostumbrados, por ejemplo, by cepillado, pulverización, colado, goteado o electrofóresis; véase también Ullmann's Encyclopedia
15 of Industrial Chemistry, 5a Edición, Vol. A18, pp. 491-500.

Dependiendo del sistema de vehículo, los recubrimientos pueden ser curados a temperatura ambiente o por calentamiento. Los recubrimientos son curados, preferentemente, a 50 - 150°C, y en el caso de recubrimientos de polvo o
20 recubrimientos de rollos a temperaturas aún más altas.

Los recubrimientos obtenidos de acuerdo con la invención tienen una excelente resistencia contra los efectos dañinos de la luz, oxígeno y calor; cabe mencionar, especialmente las buenas estabilidades a la luz y a la intemperie de los recubrimientos
25 así obtenido, por ejemplo, pinturas.

Las composiciones de recubrimiento pueden comprender un solvente orgánico o mezcla de solventes orgánicos donde el vehículo está soluble. La composición de recubrimiento puede ser, por el otro lado, una solución o dispersión acuosa. El vehículo puede ser también una mezcla de solventes orgánicos y agua. La composición de recubrimiento puede ser una pintura altamente sólida o ser una pintura exenta de solvente (p.ej. un material de recubrimiento pulverulento). Recubrimientos pulverulentos son descritos, por ejemplo, aquellos descritos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5a Ed., A18, páginas 438-444. El material de recubrimiento que contiene polvo puede tener la forma de una suspensión de polvo (dispersión de polvo, preferentemente, en agua).

Los pigmentos pueden ser pigmentos metálicos inorgánicos u orgánicos. Las novedosas composiciones de recubrimiento, preferentemente, no contienen pigmentos y se usan como capa clara.

El presente material de matriz puede ser igualmente una composición de polímero inorgánico o un sistema de polímero orgánico/inorgánico híbrido, p.ej. un recubrimiento de sol-gel. Ejemplos son sistemas de óxido de metal basados en alcóxidos de metal, tales como alcóxidos de Si, Ti, Zr, Al, o recubrimientos híbridos basados en una mezcla de resina + alcóxido de metal; ejemplos de tales sistemas y su preparación se describen en la sección [0169] de US20070187653, o EP-A-1676890 col. 18, líneas 9-16, cuyos incisos están incorporados en la presente por referencia.

En otra forma de realización, la invención se refiere al uso de una mezcla que comprende bronce de tungsteno de hidrógeno, tal y como se define arriba y adicionalmente un complejo de metal de ditoleno de las fórmulas I o II, tal y como está divulgado en la solicitud de patente europea EP 07 100657.1 para aumenar la

5 cantidad de calor aportado por radiación próxima infrarroja.

En otra forma de realización, la invención se refiere al uso de una mezcla, que comprende bronce de tungsteno de hidrógeno, tal y como se define arriba y, adicionalmente, por lo menos un absorbente de rayos IR seleccionado de entre sal de

10 quinona-diimonio, sal de aminio, polimetinas, tales como cianina esquaraína, croconaína; ftalocianina, naftalocianina y quaterileno-bisimida o, adicionalmente, por lo menos un absorbente de rayos IR seleccionado entre from hexaboruro de lantano, óxido de indio-estaño (ITO) óxido de antimonio-estaño, como p.ej. Minatoc 230 A-IR disponible de Merck, o pigmentos Lazerflair® de Merck.

15

Otros ejemplos de absorbentes de rayos IR orgánicos son trifenil fosforotionatos alquilados, por ejemplo, los que se venden bajo los nombres comerciales Ciba® Irgalube® 211 o Carbon Black, por ejemplo, los que se venden bajo los nombres comerciales Ciba® Microsol® Black 2B o Ciba® Microsol® Black C-E2. Ejemplos de

20 absorbentes de rayos IR inorgánicos son los óxidos, hidróxidos, sulfuros, sulfatos y fosfatos de metales, tales como cobre, bismuto, hierro, níquel, estaño, cinc, manganeso, circonio, tungsteno, lantano y antimonio, incluyendo mica dopada con óxido de antimonio(V) y mica dopada con óxido de estaño(IV).

Las mezclas novedosas preferidas comprenden trióxido de tungsteno (WO_3), un tungstato que comprende hidrógeno (p.ej. $\text{WO}_3\text{H}_{0,53}$) tungsteno y (metálico). Dichas mezclas novedosas pueden ser preparadas reduciendo paratungstato de amonio $[(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{42}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, sold by *Osram Silvania* en un reactor de plasma a 5000-
5 10000 K (Kelvin) con hidrógeno. Las mezclas así obtenidas pueden contener aprox. 25 – 70 partes en peso, especialmente, 30 – 55 partes en peso, de un bronce de tungsteno de hidrógeno; 20 – 70 partes en peso, especialmente, 30 – 60 partes en peso, de un óxido de tungsteno binario; y aprox. 1 – 30 partes en peso, especialmente, 2 – 20 partes en peso, de metal tungsteno; ejemplos son las mezclas que comprenden
10 25-55 % en peso de $\text{WO}_3\text{H}_{0,53}$, 35-60 % de WO_3 , y 3- 35 % de tungsteno, ascendiendo la suma de estos tres componentes a 100%, p.ej. 35 % de $\text{WO}_3\text{H}_{0,53}$, 56 % de WO_3 , y 9 % de tungsteno.

Los siguientes ejemplos describen ciertas formas de realización de la presente
15 invención, pero la invención no está limitada a las mismas. Debe hacerse constar, que los numerosos cambios de las formas de realización deben hacerse de acuerdo con las divulgaciones en la presente sin apartarse del espíritu o alcance de de la invención. Por tanto, estos ejemplos no deben entenderse como limitativos del alcance de la invención. Más bien, el alcance de la invención debe estar determinado únicamente
20 por las reivindicaciones y sus equivalentes. Todas las partes mencionadas en estos ejemplos son parte en peso y las temperaturas indicadas son en grados Celsius, si no se indica otra cosa:

NIR radiación próxima infrarroja

SEM microscopía de barrido electrónico

1. Preparación

- 1.1 Polvo de tungstato de amonio se arrastró en una corriente de gas argón mediante un alimentador vibratorio de polvo estándar. Los precursores fluidizados se
- 5 alimentaron en un reactor de plasma térmico. El margen de temperatura típicamente alcanzado en la zona de plasma caliente era de entre 5000 -10,000 K. El vapor de reactante se enfrió mediante un gas de enfriamiento rápido y el resultante polvo se coleccionó en un filtro de bolsa. Se alcanzó una composición de plasma reductor con el fin de producir un producto de óxido de tungsteno A deficiente en oxígeno
- 10 denominado WO_{3-x} . Los resultantes polvos se analizaron por difracción de rayos X de polvo, SEM, análisis de dispersión de luz de tamaño de partícula, y espectroscopía de UV-VIS-NI. El tamaño de partícula osciló entre 30 y 200 nm. Este material (muestra 0) presenta una muy buena dispersabilidad en recubrimientos o plásticos, etc.
- 15 1.2 Polvo de paratungstato de amonio $((NH_4)_{10}W_{12}H_{20}O_{42} \cdot 4H_2O, Osram Silvania)$ se arrastró en un gas portador de argón mediante un alimentador de polvo vibratorio que operaba a 10 g/min. El polvo fluidizado se alimentó en un reactor de plasma con una antorcha de plasma Tekna PL-50 operada de una potencia de 65 kW. El margen de temperatura típicamente alcanzado en la zona de plasma caliente era de entre
- 20 5000 -10,000 K. Se usó una mezcla de 100 slpm de argón, e hidrógeno/helio tal y como se indica en la tabla de abajo para el gas blindado:

117

Muestra No.	Gas blindado (slpm)		
	Ar	He	H ₂
1	100	0	2
2	100	0	1.3
3	100	5	0.8
4	100	5	0.4
5	100	0	2

[slpm = litros estándar por minuto; condiciones estándar para el cálculo de slpm se definen como: Tn 0 °C (32°F), Pn = 1.01 bar (14,72 psi)].

- 5 El vapor reactante se enfrió mediante un gas de enfriamiento rápido y el resultante polvo se coleccionó en un filtro de bolsa. Los resultantes polvos se analizaron por difracción de rayos X de polvo, microscopía electrónica, y espectroscopía de UV-vis-NI.

10 2. Caracterización por rayos X

Las muestras se molieron ligeramente en un mortero de ágata para una mejor homogenización de las partículas y se analizaron en un sistema de difractómetro estándar de Bragg-Brentano Siemens D5000. Se usó un objetivo de Cu alto en polvo

- 15 que se operó a 50kV/35mA. Los datos se coleccionaron en un modo de barido escalonado con un tamaño de escala de 0.02° 2-teta y tiempo de cómputo de 1,5 segundos por escala. El procesamiento de datos se realizó con Diffrac Plus™ software Eva™ v. 8.0. El análisis Rietveld se realizó con Bruker's AXS Topas™ profile fitting software v. 2.1.

Los modelos de difracción de rayos X de polvo se compararon con los modelos de referencia para materiales W y WO_x disponibles tanto en la PDF-2 Database y los calculados de los datos estructurales del cristal singular facilitados en *Inorganic Crystal Structure Database, 2005-2, Karlsruhe, Alemania*. El análisis cualitativo inicial revela,

5 que todas las cuatro muestras analizadas constaban de 3 componentes diferentes mezclados en diferentes proporciones: el óxido de tungsteno hidrogenado cúbico (bronce), WO₃H_{0.53}, el óxido de tungsteno monoclinico y/o triclinico, denominado en este ensayo RT-WO₃, y un HT-tungsteno bcc, cúbico, W¹. Se encontró que cada una de las muestras constaba de tres fases, a como está representado en la siguiente

10 tabla 1. Se observa, que el porcentaje relativo de cada fase está afectado por el hidrógeno en el gas blindado.

Table 1. Análisis cualitativo de Rietveld de mezclas de tungsteno/óxido de tungsteno.

Muestra ID	WO ₃ H _{0.53}	WO3, P-1	W	R _{wp}	
5	35,58	55,73	8,69	9,37	
4	38,99	55,70	5,31	9,29	
3	37,78	56,75	6,16	8,72	
2	50,03	37,79	12,18	10,66	
1	29,66	40,59	29,74	11,47	contiene impurezas

3. Ejemplos de aplicación

Evaluación de las muestras:

Se evaluaron las muestras que contienen aditivos de control antisolar usando un
5 equipo, tal y como está representado en la fig. 1. Este instrumento compara el
aumento de temperatura de un panel de aluminio negro detrás de dos muestras de
plástico (tamaño A4), una de las cuales contiene el aditivo de control antisolar y el otro
es una muestra de referencia sin any aditivo de control antisolar. Las dos muestras se
montaron sobre el lado delantero de dos cámaras diferentes expuestas a luz de una
10 lámpara de halógeno de 500 W con una temperatura de color de 5000 K. La
temperatura fue registrada por medio de termopares (PT100) en cada cámara,
conectado con un registrador de datos de PC.

El resultante factor termoprotector (HS) después de 800 segundos, expresado como
15 $\Delta T_{800 \text{ sec}}(^{\circ}\text{C})$, está indicado den las tablas de abajo.

3.1 Policarbonato (PC) moldeo por inyección / extrusión de película de PC

Mezclado y entre mezclado: 3,0 kg de policarbonato molido (Makrolon 3103) se
20 secaron en un horno de vacío a 120 °C durante 8 horas. El polvo se mezcló con los
aditivos (muestras) abajo alistados en la Tabla de abajo durante 3 minutos a 80 °C en
un turbomezclador de Henschel de 5l, y luego se entremezco en un mezclador de ZE
25x32D a 280 °C. La barra de polímeros se granuló.

Extrusión de lámina: los pellets se usaron para producir una película fundida de un grosor de used 100 µm (plancha) en una extrusora de lámina CR-136 / 350 a una temperatura máxima de 280 °C.

5 Evaluación: Los valores ΔE se midieron de acuerdo con DIN 6174.

El espectro de UV-VIS-NIR se registró en un Shimadzu UV 3101 UV con esfera integrante ISR3100: Parámetro: Anchura de ranura: 20, longitud de onda: 250 – 1800 nm, velocidad rápida de barrido, cambio de fuente luminosa a 360 nm y cambio de detector a 830 nm.

10 La absorción relativa se calculó con base en la absorción al máximo dividido por la absorción inicial a la misma longitud de onda.

La turbidez interior se midió en un Haze-gard plus de Byk Gardner de acuerdo con ASTM D-1003. Los resultados están representados en la Tabla 2.

15 Tabla 2: Muestra de película de PC, grosor 100 µm

Muestra ID	Concen. [%]	Turbidez interior inicial [%]	Transmisión [%]	ΔT _{800sec} (°C)	TINUVIN 360 [%]	IRGAPHOS 168 [%]
4	0,125	3,1	85,9	1,20	5	0,08
4	0,25	4,9	80,0	2,23	5	0,08
4	0,5	8,3	71,3	2,99	5	0,08
Ref.	0,0	0,4	91,9	0	5	0,08

Envejecimiento artificial: Las muestras se irradiaron en un Weather-Ometer Ci65 de ATLAS de acuerdo con ASTM G 155/ASTM G 151, lámpara de xenón con filtros de 2

borosilicato, 0,35 W/m2 a 340 nm, 63 ± 3 °C temperatura del panel negro, 102 min
sequedad y luz, 18 min pulverización de agua y luz.

Las presentes composiciones de PC presentan una buena termoprotección y una baja
5 good turbidez interior y bajos valores de decoloración.

3.2 Ejemplos de películas extruídas de PET-G

Polvo de polietileno tereftalato (PET-G; Eastar 6763 from Eastman) y 1% de Tinuvin
10 1577 se mezcló en un turbomezclador con los aditivos abajo indicados en la Tabla por
cargas tal como se describe en la tabla 4, se secó a 70°C por 12 horas, luego se
extrusionó en una extrusora de doble husillo de Collin. Los pellets obtenidos se
secaron nuevamente y se extrusionaron en una extrusora de Collin en una película de
PET-G de 300 micrones.

15

Tabla 4

Muestra ID	Concen. [%]	ΔT_{800sec} (°C)
4	0,125	1,28
4	0,25	4,22
4	0,5	
Referencia	0	0

Las presentes composiciones de PET presentan un buen efecto termoprotector.

20 3.3 Ejemplos de películas de LDPE

Se mezcló polvo de LDPE (FF29 de Polimeri Europa) y 0,8% de Tinuvin 371 en un turbomezclador con los aditivos en carg por cargas tal como se describe en la tabla 5 y luego se extrusionó en una extrusora de doble husillo de Collin. A partir de la mezcla se obtuvo una película de LDPE de 150-micrones por moldeo por extrusión en estado fundido usando una extrusora de laboratorio FORMAC.

Tabla 5

Muestra	Concen.	$\Delta T_{800sec} (^{\circ}C)$
ID	[%]	
4	0,125	
4	0,25	
4	0,5	
Referencia	0	

Las presentes composiciones de LDPE presentan buenos efectos termoprotectores.

10

3.4 Ejemplo de curado NIR

Los diferentes absorbentes de rayos IR se ensayaron en una formulación de 2P-PU formulación en cuanto a la absorción de temperatura durante el curado NIR, así como las propiedades del recubrimiento final final.

15

Los absorbentes IR se incorporaron en la base de molienda usando perlas de vidrio y un agitador scandex en el curso de 16 h se acuerdo con la siguiente tabla (los valores son en g).

Base de molienda

Laropal A 81 (resina de urea-aldehído de BASF)	15,7 g
60% en 1-metoxi-2propilacetato/xileno 3:1	
EFKA 4401 (dispersante polímero de Ciba Inc)	0,08g
1-metoxi-2propilacetato (solvente)	4,62g
butilglicolacetato (solvente)	1,16g
NIR-A	0.19g

La base de molienda se mezcló con la formulación let down y se adiciona el reticulante de acuerdo con la siguiente tabla.

5

LET DOWN		
Base de molienda		21,75
2p PUR Clearcoat*		3,84
MPA/BGA (95/5)		7,61
Cantidad (g)		33,20
Desmodur N 3390 (90%)		7,50

Desmodur N3390 es un isocianato alifático de Bayer Material Science y se usó como reticulante

*2p PUR Clearcoat:	
Macrynal SM 510n	78,7
EFKA® 3030	0,15
TINUVIN 292/TINUVIN 99-2 (65/35)	2
DBTL (10% en xileno)	0,1
DABCO-33 LV (10% en xileno)	0,1
1-metoxi-2-propil acetato	14,45
butilglicol acetato	4,5
Suma	100

Macrynal SM 510n es una resina acrílica hidroxifuncional de Cytec Surface Specialties
 EFKA 3030 es un polisiloxano modificado para mejorar la nivelación de Ciba Specialty

5 Chemicals

DBTL es dilaurato de dibutilestaño y se usa como catalizador
 DABCO-33LV es una mezcla de trietilendiamina y dipropilenoglicol de Air Productos & Chemicals y se usa como catalizador

- 10
El recubrimiento se aplicó sobre una barra de alambre usando un WFT (wet film grosor=grosor de película húmeda) de 80 μm. Los recubrimientos se secaron en un secador de NIR usando los ajustes de lámpara y las velocidades de cinta indicadas abajo.
- 15
La distribución de NIR-A en la formulación de recubrimiento se examinó midiendo la turbidez interior comparado con negro. Cuanto menor es el valor tanto mejor es la

distribución en la formulación y tanto menor es el impacto sobre las propiedades visuales de la película.

Absorbente NIR	WFT (μm)	% en peso en sólidos	Turbidez interior
Muestra 0	80	1	8,0
Minatoc [®] 230 A-IR	80	1	10,4
Lazerflair [®] 825	80	1	15.7

- 5 La temperatura de la superficie de recubrimiento se midió directamente después del curado.

La tabla de abajo muestra los resultados usando una velocidad de cinta de 2m/min, 6 lámparas NIR de Adphos de alto quemado, rendimiento 70 %, una distancia hacia la

- 10 lámpara de 100mm

Absorbente NIR	% en peso en sólidos	Temp. después del curado (°C)
Blanco (sin absorbente NIR)	-	98
Minatoc 230 A-IR	1	106
Lazerflair 825	1	112
Muestra 0	1	216

La presente composición de polvo puede incorporarse con baja turbidez interior y provee una buena conversión de radiación de NIR en calor.

3.5 Ejemplo de soldado con láser

El absorbente IR de acuerdo con el ejemplo 1.1 se incorporó mediante una máquina de moldeo por inyección en una lámina de policarbonato (grosor 2mm) y una concentración de 500ppm. La resultante lámina (transparente y ligeramente azulada) se soldó con una lámina de policarbonato (grosor 1mm) usando un láser de 250 wattios Nd:YAG-laser. La superficie se barrió con un haz de láser a una velocidad de 20mm/sec.

La resultante soldadura tenía una exelente unión, es altamente transparente, no presenta ninguna deformación plástica, no presentó ningunas burbujas durante el soldado.

No se produjo ninguna fractura en la línea de unión debido a esfuerzo mecánico.

3.6 Tinta blanca de grabado

Se preparó una tinta blanca basada en dióxido de titanio que tiene una excelente fotosensitividad a láser a 1064nm de la siguiente manera:

Formulación de la tinta

Componentes	% en peso
C501 barniz	54,9
A-HR anatasa TiO2	45,0
polvo comp. de muestra 5	0,1

El barniz C501 se preparó mezclando resina de Vinnapas® C501 fabricada por Wacker Chemie AG, un copolímero sólido de vinil acetato y ácido crotónico con un

índice de ácido de 7,5 mg de KOH/g, un peso molecular de 170 000 g/mol y una temperatura de transición vítrea Tg de aprox. 43 °C, (20 partes) y propil acetato (80 partes).

- 5 La tinta así obtenida, que contení como absorbente IR 0,1 % de una mezcla compuesta de $\text{WO}_3\text{H}_{0.53}$, WO_3 y W (en lo sucesivo denominada tinta Z) se comparó con la tinta análoga sin dicho absorbente (en lo sucesivo denominada tinta X).

- Cada una de las tintas X y Z se aplicó sobre un cartón de embalaje usando una barra K2 estándar y se secó. Entonces se sometió 1 cm cuadrado de cada uno de los cartones de embalaje a láser (fill 60, 1500mms, 20Khz). Entonces se midió la densidad óptica de los áreas imaginadas junto con la blancura del fondo. A como puede verse de la tabla de abajo se observó una buena densidad de imagen con solamente 0,1% de la presente tinta (tinta Z), y también la blancura CIE del área no imaginada queda alta con 99,15.

Tinta	Absorbente IR	Densidad de imagen	Blancura de fondo (CIE)
X	ninguno	0,37	99,54
Z	muestra 5 (0,1%)	0,62	99,15

Breve descripción de las figuras:

Figura 1 muestra el layout del equipo de evaluación.

Reivindicaciones

1. Composición de polvo que comprende
 - a) un bronce de tungsteno de hidrógeno,
 - 5 b) un óxido de tungsteno binario, y
 - c) metal tungsteno.
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende
 - a) 25 – 70 partes en peso, especialmente, 30 – 55 partes en peso, de un
10 bronce de tungsteno de hidrógeno de la fórmula $WO_{3-z}H_x$, donde x tiene un valor de 0,2 a 1, especialmente, de 0; a 0,7, y z es 0, o tiene un valor de 0 a x,
 - b) 20 – 70 partes en peso, especialmente, 30 – 60 partes en peso, del óxido de tungsteno binario, y
 - 15 c) 1 – 30 partes en peso, especialmente, 2 – 20 partes en peso, de metal tungsteno.
3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 donde unaa mayor fraction del bronce de tungsteno de hidrógeno tiene una estructura cristalina cúbica,
20 especialmente, un grupo espacial Im-3.
4. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde los componentes (a) – (c) ascienden a 95 – 100 % en peso de la composición total de polvo, representando los restos, si los hay, polímeros orgánicos, otros compuestos de tungsteno y/o
25 agua.

5. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el óxido de tungsteno binario es WO_{3-y} , donde y tiene un valor de 0 a 1, preferentemente, de 0 a 0,33, especialmente, de 0 a 0,1.
- 5 6. Proceso para preparar bronce de tungsteno de hidrógeno o una composición de bronce de tungsteno de hidrógeno, especialmente, una tal y como se define en la reivindicación 1, cuyo proceso comprende poner tungstato de amonio en contacto con hidrógeno y/o un gas que libera hidrógeno a una temperatura de 2500 K o más alta.
- 10 7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde la puesta en contacto tiene lugar en un plasma.
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde se usa el hidrógeno y/o el gas
15 que libera hidrógeno en mezcla con un gas noble.
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, donde la cantidad de hidrógeno se regula de manera, que la cantidad en metal tungsteno formado en el producto quede por debajo de 25% en peso, especialmente, se encuentre en el margen de
20 3 – 20 % en peso del producto.
10. Dispersión de partículas, que comprende partículas de bronce de tungsteno de hidrógeno en combinación con partículas de óxido de tungsteno binario y aquellas de metal tungsteno, preferentemente, en una relación ponderal tal que
25 se define en la reivindicación 2, en un medio de dispersión seleccionado entre los

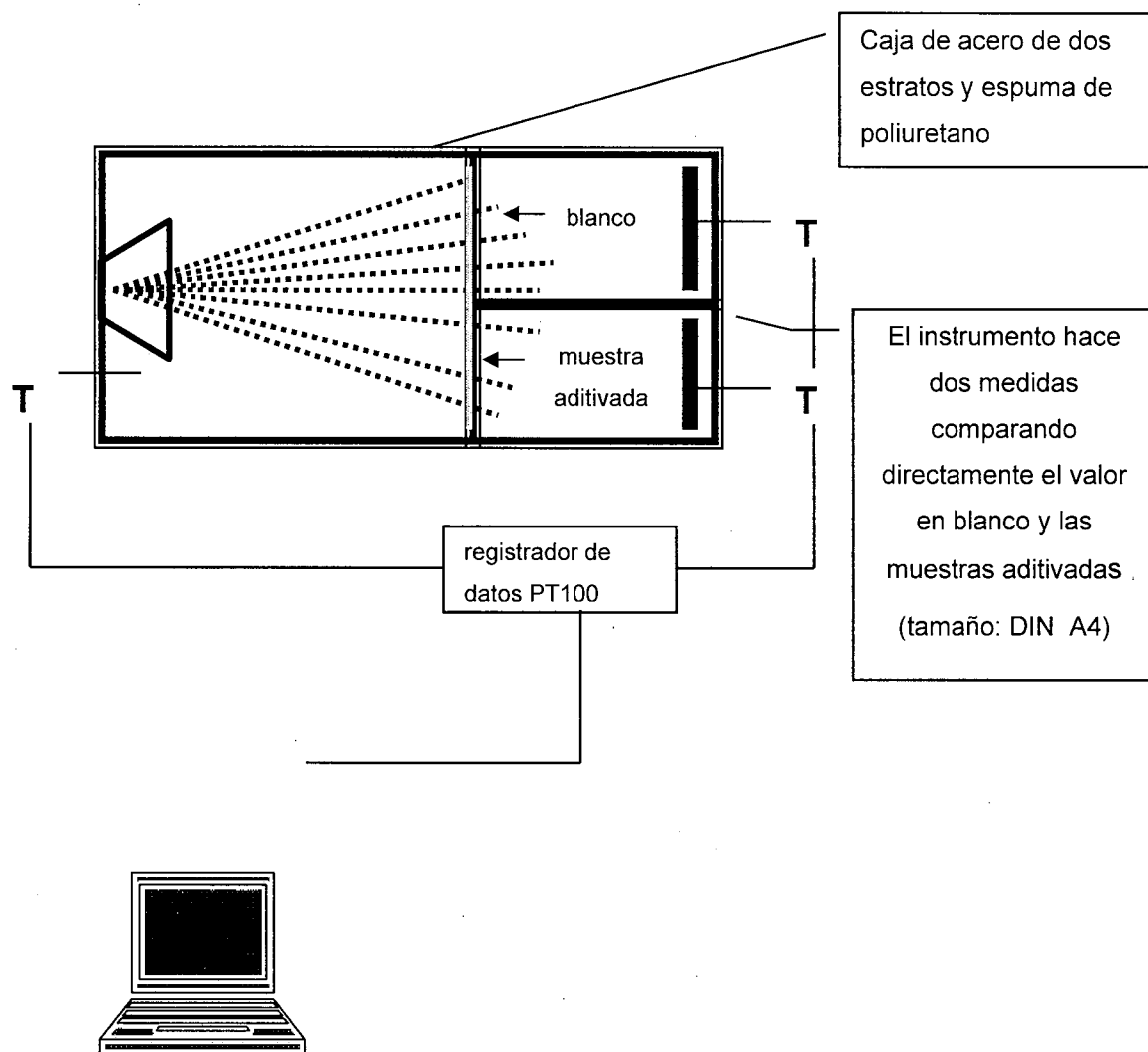
polímeros orgánicos, solventes, tales como solventes orgánicos o agua, o combinaciones de solventes orgánicos y agua, y combinaciones de polímeros orgánicos y solventes.

- 5 11. Dispersión de partículas de acuerdo con la reivindicación 10, donde 90 % en peso o más de toda la masa de partículas tienen un tamaño de 1 nm a 800 nm.
12. Composición que comprende
- 10 a) un polímero orgánico, especialmente, un polímero orgánico sintético, termoplástico o un vehículo de recubrimiento, y
- b) 0,01 a 15 % en peso, con respecto al componente (a), de un bronce de tungsteno de hidrógeno, especialmente, en forma de la composición de polvo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5.
- 15 13. Composición de acuerdo con la reivindicación 12 ,que contiene como componente (b) un bronce de tungsteno de hidrógeno de estructura cristalina cúbica.
14. Composición de acuerdo con la reivindicación 12 ó 13, que contiene el
- 20 componente (b) en forma de partículas dispersadas en la matriz del componente (a).
15. Uso de partículas de bronce de tungsteno de hidrógeno o partículas que
- 25 contienen bronce de tungsteno de hidrógeno, especialmente, en combinación con partículas de óxido de tungsteno binario y partículas de metal tungsteno en

Resumen

Dispersiones de polímero en forma de polvo basadas en bronce de tungsteno de hidrógeno, especialmente, las que contienen una menor cantidad de metal tungsteno, presentan buenas propiedades absorbentes de rayos IR y propiedades termoprotectoras. Los polvos pueden prepararse poniendo un tungstato de amonio en contacto con hidrógeno a una temperatura de 2500 K o más alta, p.ej. en un plasma.

Fig. 1



134

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2008/064347

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01G41/00 C09C1/00		
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) C01G C09C		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 676 890 A (SUMITOMO METAL MINING CO [JP]) 5 July 2006 (2006-07-05) cited in the application	1-11
X	paragraph [0075] - paragraph [0080]; claims 1,3,10,12,13,18	12-15
A	WO 2007/092030 A (NANOPRODUCTS CORP [US]; YADAV TAPESH [US]) 16 August 2007 (2007-08-16) cited in the application page 21, line 17 - page 23, line 10	6-9
E	WO 2009/024497 A (CIBA HOLDING INC [CH]; CAMPBELL JONATHAN [CH]; MAMAK MARC [US]) 26 February 2009 (2009-02-26) page 25, line 5 - line 22; claims 1-3	1-15
☐ 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 document 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 18 August 2009		Date of mailing of the international search report 31/08/2009
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 Siebel, Eric

133

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/064347

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1676890	A	05-07-2006	AU 2004282041 A1 BR PI0407265 A WO 2005037932 A1 JP 4096205 B2 KR 20060024328 A TW 291455 B US 2006178254 A1	28-04-2005 31-01-2006 28-04-2005 04-06-2008 16-03-2006 21-12-2007 10-08-2006
WO 2007092030	A	16-08-2007	CN 101223108 A EP 1888465 A2 JP 2008545020 T KR 20080026097 A US 2005271566 A1	16-07-2008 20-02-2008 11-12-2008 24-03-2008 08-12-2005
WO 2009024497	A	26-02-2009	NONE	

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44bis)

Applicant's or agent's file reference 23916/CHM160	FOR FURTHER ACTION	See item 4 below
International application No. PCT/EP2008/064347	International filing date (<i>day/month/year</i>) 23 October 2008 (23.10.2008)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 05 November 2007 (05.11.2007)
International Patent Classification (8th edition unless older edition indicated) See relevant information in Form PCT/ISA/237		
Applicant BASF SE		

1. This international preliminary report on patentability (Chapter I) is issued by the International Bureau on behalf of the International Searching Authority under Rule 44 bis.1(a).

2. This REPORT consists of a total of 8 sheets, including this cover sheet.

In the attached sheets, any reference to the written opinion of the International Searching Authority should be read as a reference to the international preliminary report on patentability (Chapter I) instead.

3. This report contains indications relating to the following items:

- | | | |
|-------------------------------------|--------------|---|
| ☒ | Box No. I | Basis of the report |
| ☐ | Box No. II | Priority |
| ☐ | Box No. III | Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability |
| ☐ | Box No. IV | Lack of unity of invention |
| ☒ | Box No. V | Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement |
| ☒ | Box No. VI | Certain documents cited |
| ☐ | Box No. VII | Certain defects in the international application |
| ☐ | Box No. VIII | Certain observations on the international application |

4. The International Bureau will communicate this report to designated Offices in accordance with Rules 44bis.3(c) and 93bis.1 but not, except where the applicant makes an express request under Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority date (Rule 44bis .2).

	Date of issuance of this report 11 May 2010 (11.05.2010)
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Yolaine Cussac
Facsimile No. +41 22 338 82 70	e-mail: pt05.pct@wipo.int

13f

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/EP2008/064347

International filing date (day/month/year)
23.10.2008

Priority date (day/month/year)
05.11.2007

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. C01G41/00 C09C1/00

Applicant
BASF SE

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☒ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office
P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tel. +31 70 340 - 2040
Fax: +31 70 340 - 3016

Date of completion of
this opinion

see form
PCT/ISA/210

Authorized Officer

Siebel, Eric

Telephone No. +31 70 340-1016



B8

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/EP2008/064347

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:
 - ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).
2. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a))
3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material:
 - ☐ a sequence listing
 - ☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material:
 - ☐ on paper
 - ☐ in electronic form
 - c. time of filing/furnishing:
 - ☐ contained in the international application as filed.
 - ☐ filed together with the international application in electronic form.
 - ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
5. Additional comments:

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/EP2008/064347

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-14</u>
	No: Claims	<u>15</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	<u>1-11</u>
	No: Claims	<u>12-15</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-15</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VI Certain documents cited

1. Certain published documents (Rules 43bis.1 and 70.10)

and /or

2. Non-written disclosures (Rules 43bis.1 and 70.9)

see form 210

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2008/064347

Re Item V.

Reference is made to the following document:

D1: EP1676890 A (cited in application)

D2: WO2007092030 A (cited in application)

- 1.1. Document D1 discloses an infrared shielding nanoparticle dispersion comprising tungsten oxide and tungsten suboxide particles (see D1, claim 1).
- 1.2. The subject-matter of claim 1 differs from that known composition in that the composition comprises tungsten metal.
- 1.3. The subject-matter of claim 1 is new in the sense of Art. 33(2) PCT.
- 1.4. No technical effect in view of the distinguishing technical feature has been shown. Hence, the problem to be solved is to provide an alternative heat shielding additive.
- 1.5. The solution to this problem proposed in claim 1 of the present application is considered as involving an inventive step (Article 33(3) PCT) for the following reasons:
 - 1.6. The cited prior art does not disclose or even remotely suggest the alternative to introduce tungsten metal into a heat shielding additive.
 - 1.7. Claims 2-5 are dependent on claim 1 and as such also meet the requirements of the PCT with respect to novelty and inventive step.
- 2.1. The same objections are valid mutatis mutandis for the subject-matter of claim 10. Hence, the subject-matter of claims 10 and 11 also meet the requirements of the PCT with respect to novelty and inventive step.
- 3.1. Document D1 discloses the use of an infrared shielding additive comprising tungsten bronzes and tungsten oxides in coating compositions. A dispersion of

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2008/064347

said IR-shielding additive is mixed with a resin and applied to a substrate. The solvent is eliminated and the resin cured. Also the IR-shielding additive can be incorporated into a substrate, which can be PET, which is a thermoplastic material (see D1, [0075]-[0080]).

- 3.2. The subject-matter of claim 12 differs from that known composition in that the composition comprises 0.01-15%wght based on the polymer of said infrared shielding material.
- 3.3. The subject-matter of claim 12 is new in the sense of Art. 33(2) PCT.
- 3.4. No technical effect in view of the distinguishing technical feature has been shown. Hence, the problem to be solved is to provide an alternative composition comprising a tungsten bronze additive.
- 3.5. The solution to this problem proposed in claim 1 of the present application cannot be considered as involving an inventive step (Article 33(3) PCT) for the following reason:
- 3.6. The feature "comprising 0.01. to 15%wt of tungsten bronze" is merely one of several straightforward possibilities from which the skilled person would select, in accordance with circumstances, without the exercise of inventive skill, in order to solve the problem posed.
- 3.7. Dependent claims 13 and 14 do not contain any features which, in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements of the PCT in respect of novelty and/or inventive step.
- 3.8. Document D1 discloses the use of a mixture of a tungsten sub-oxide and/or a tungsten hydrogen bronze as heat shielding additive in polymers (see D1, [0075]-[0080]; claims 3, 10, 18).
- 3.9. The subject-matter of claim 15 is not new in the sense of Art. 33(2) PCT.
- 4.1. Document D1 discloses a production method of fine particles of infrared-shielding material, containing tungsten oxide fine particles expressed by a general formula:

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2008/064347

WyOz and/or a tungsten oxide composite fine particles expressed by the general formula: $MxWyOz$ (where M is at least one kind of element selected from the group consisting of H, He, alkali metal, alkaline earth metal, rare earth element, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi and I), the method comprising the step of heating a starting material of the fine particles of infrared-shielding material in a reductive gas and/or inert gas atmosphere at a temperature of 600-1200 °C (see D1, claims 12 and 13).

- 4.2. The subject-matter of claim 6 differs from that known process in that the reaction takes place at 2500 K or more and the method is directed to make hydrogen tungsten bronzes and compositions thereof.
- 4.3. The subject-matter of claim 6 is new in the sense of Art. 33(2) PCT.
- 4.4. The problem to be solved can be seen as providing a method for making hydrogen tungsten bronze or compositions comprising hydrogen tungsten bronze.
- 4.5. The solution proposed in claim 6 of the present application can be considered as involving an inventive step (Article 33(3) PCT) for the following reasons.
- 4.6. Document D2 discloses a process for preparing tungsten oxides by reacting ammonium tungstate in a plasma reactor at 3000K in presence of oxygen. D2 also discloses the making of tungsten bronzes by reaction a tungsten oxide with a compound of a metal M (M=Na, K, Cs) in presence of hydrogen and at high temperature. The examples of D2 show that nanoparticles comprising tungsten can be prepared and that the characteristics of tungsten oxide powders can be varied with process variations (see D2, page 21, line 17 to page 23, line 10).
- 4.7. Even if the person skilled in the art would know, that tungsten bronzes are reduced tungsten oxides, none of the documents D1 to D2 does indicate or lead said person to react ammonium tungstate with hydrogen at a temperature of at least 2500 K in order to obtain hydrogen tungsten bronzes.
- 4.8. Claims 7-9 are dependent on claim 6 and as such also meet the requirements of the PCT with respect to novelty and inventive step.

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2008/064347

Re Item VI.

PCT application No. WO2009024497 A1 was published on 26.02.2009 claims the priority date of 22.08.2007 and 07.09.2007.

This earlier application discloses a composition comprising anatase, a polymeric binder and a mixture of tungsten trioxide, tungsten bronze and metallic tungsten. The mixture of tungsten trioxide, tungsten bronze and tungsten metal is obtained by contacting ammonium tungstate with hydrogen and argon in a plasma reactor at a temperature of 5000-10.000 K (see WO2009024497, claims 1-2, page 25, lines 5-22

Thus, it is prejudicial to the novelty of the subject-matter of claims 1-15 of the present application.

144

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2008/064347

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BASF SE
c/o Ciba Inc.
IP Department
Klybeckstrasse 141
CH-4057 Basel
SUISSE

IMPORTANT NOTIFICATION

Date of mailing (day/month/year)

24 July 2009 (24.07.2009)

Applicant's or agent's file reference

23916/CHM160

International application No.

PCT/EP2008/064347

International filing date (day/month/year)

23 October 2008 (23.10.2008)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

CIBA HOLDING INC.
Klybeckstrasse 141
CH-4057 Basel
Switzerland

State of Nationality

CH

State of Residence

CH

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

BASF SPECIALTY CHEMICALS HOLDING GMBH
Klybeckstrasse 141
CH-4057 Basel
Switzerland

State of Nationality

CH

State of Residence

CH

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

☐ Notifications by e-mail authorized

3. Further observations, if necessary:

All correspondence should be sent to the address for correspondence, as indicated in the addressee box at the top of this form.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office
☒ the International Searching Authority
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search

☐ the International Preliminary Examining Authority
☒ the designated Offices concerned
☐ the elected Offices concerned
☐ other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Blanc Veronique

e-mail PT06.PCT@WIPO.INT

Telephone No. +41 22 338 74 06

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/306 (January 2009)

1/D4WMR5AY2

148

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2008/064347

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BASF SE
c/o Ciba Inc.
IP Department
Klybeckstrasse 141
CH-4057 Basel
SUISSE

Date of mailing (day/month/year)
24 July 2009 (24.07.2009)

Applicant's or agent's file reference
23916/CHM160

International application No.
PCT/EP2008/064347

IMPORTANT NOTIFICATION

International filing date (day/month/year)
23 October 2008 (23.10.2008)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address BASF SPECIALTY CHEMICALS HOLDING GMBH Klybeckstrasse 141 CH-4057 Basel Switzerland	State of Nationality CH	State of Residence CH
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address BASF SE 67056 Ludwigshafen Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	

3. Further observations, if necessary:
The person identified in Box 2 has been recorded as applicant for all designated States except the United States of America.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority
☒ the International Searching Authority	☒ the designated Offices concerned
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☐ the elected Offices concerned
	☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Blanc Veronique e-mail PT06.PCT@WIPO.INT Telephone No. +41 22 338 74 06
---	---

Facsimile No. +41 22 338 82 70

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: C01G 041/000	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) BASF SE	
(30) Prioridad	(31) Prioridad 07119940.0 PCT/EP2008/060550 61/192,731	(32) Fecha 05/11/2007 12/08/2008 22/09/2008	(33) País EP EP US
		(72) Inventor(es) MARC MAMAK FRANCESCA PERI	
		(74) Apoderado: OSCAR CORREA	
(85)	Fecha limite inicio fase nacional: 05/06/2010	(87) Publicación internacional	
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT	Fecha: 14/05/2009	
	Fecha de presentación de la solicitud: 23/10/2008	N° publicación: WO 2009/059901 A3	
	No. de solicitud PCT/EP2008/064347		
(54) Titulo: ADITIVOS TERMOPROTECTORES			

Reivindicación(es):

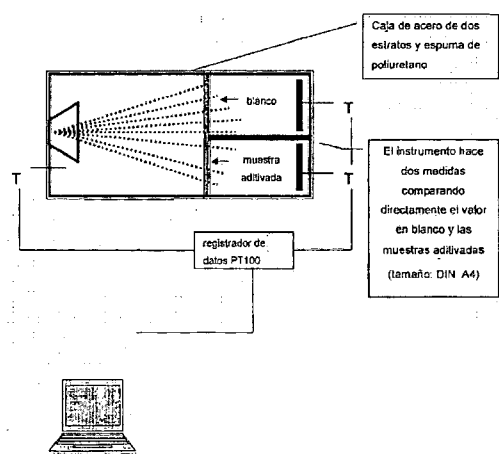
- Composición de polvo que comprende
 - un bronce de tungsteno de hidrógeno,
 - un óxido de tungsteno binario, y
 - metal tungsteno.
- Composición de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende
 - 25 – 70 partes en peso, especialmente, 30 – 55 partes en peso, de un bronce de tungsteno de hidrógeno de la fórmula $WO_{3-x}H_x$, donde x tiene un valor de 0,2 a 1, especialmente, de 0, a 0,7, y z es 0, o tiene un valor de 0 a x,
 - 20 – 70 partes en peso, especialmente, 30 – 60 partes en peso, del óxido de tungsteno binario, y
 - 1 – 30 partes en peso, especialmente, 2 – 20 partes en peso, de metal tungsteno.
- Composición de acuerdo con la reivindicación 1 donde unaa mayor fraction del bronce de tungsteno de hidrógeno tiene una estructura cristalina cúbica, especialmente, un grupo espacial Im-3.
- Composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde los componentes (a) – (c) ascienden a 95 – 100 % en peso de la composición total de polvo, representando los restos, si los hay, polímeros orgánicos, otros compuestos de tungsteno y/o agua.
- Composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el óxido de tungsteno binario es WO_{3-y} , donde y tiene un valor de 0 a 1, preferentemente, de 0 a 0,33, especialmente, de 0 a 0,1.
- Proceso para preparar bronce de tungsteno de hidrógeno o una composición de bronce de tungsteno de hidrógeno, especialmente, una tal y como se define en la reivindicación 1, cuyo proceso comprende poner tungstato de amonio en contacto con hidrógeno y/o un gas que libera hidrógeno a una temperatura de 2500 K o más alta.
- Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde la puesta en contacto tiene lugar en un plasma.

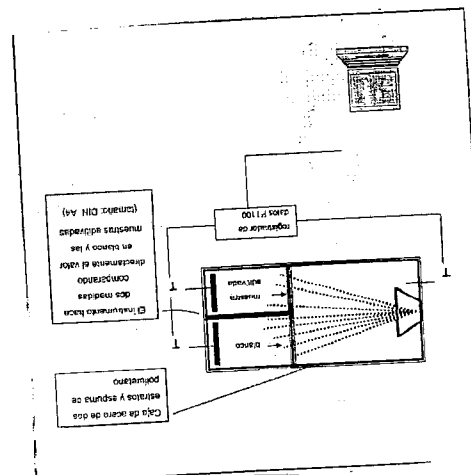
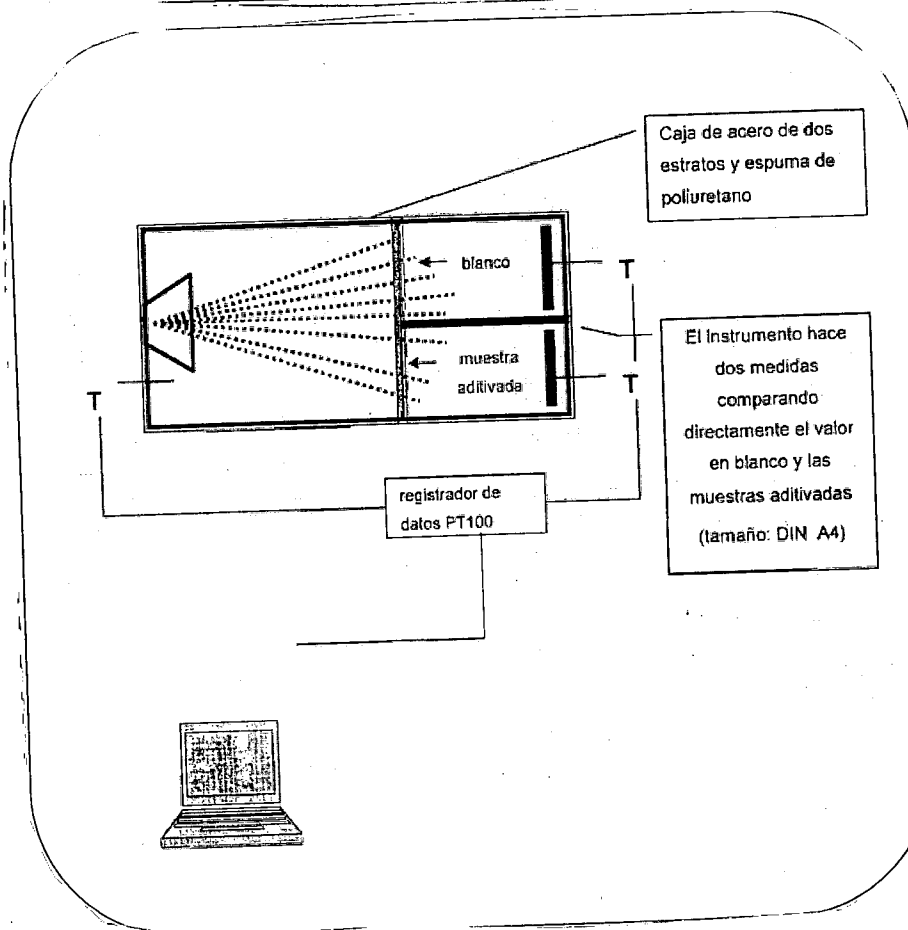
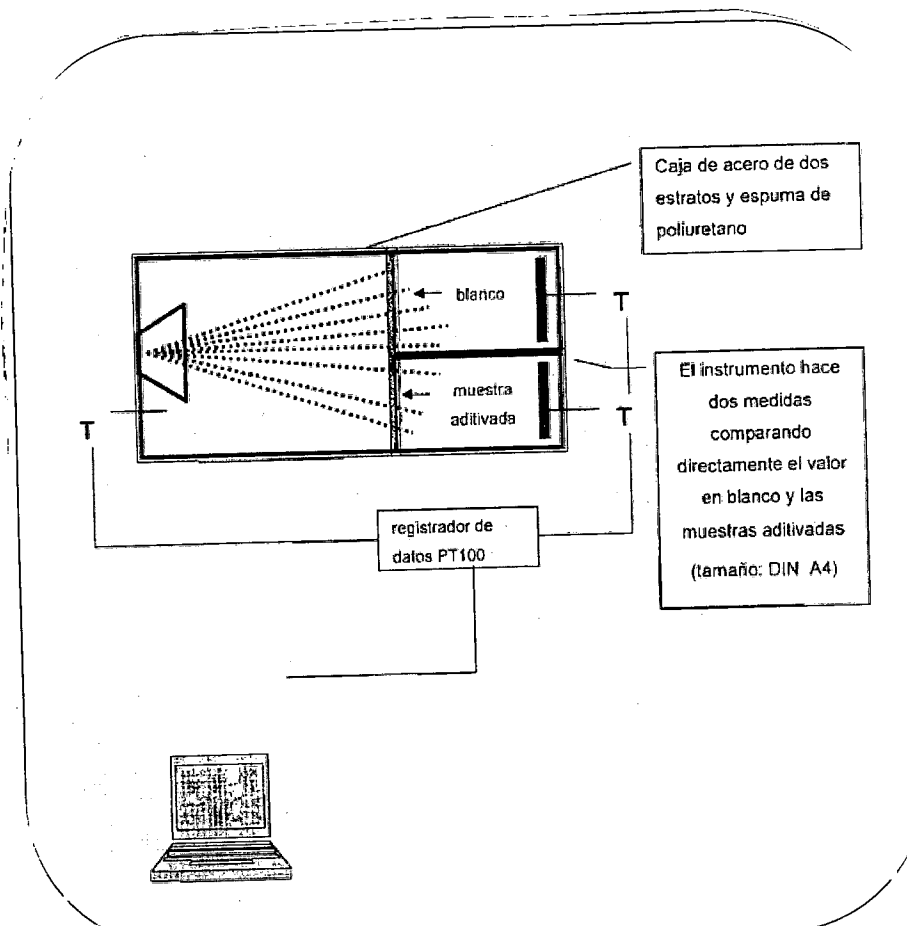
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde se usa el hidrógeno y/o el gas que libera hidrógeno en mezcla con un gas noble.

9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, donde la cantidad de hidrógeno se regula de manera, que la cantidad en metal tungsteno formado en el producto quede por debajo de 25% en peso, especialmente, se encuentre en el margen de 3 – 20 % en peso del producto.

10. Dispersión de partículas, que comprende partículas de bronce de tungsteno de hidrógeno en combinación con partículas de óxido de tungsteno binario y aquellas de metal tungsteno, preferentemente, en una relación ponderal tal que se define en la reivindicación 2, en un medio de dispersión seleccionado entre los polímeros orgánicos, solventes, tales como solventes orgánicos o agua, o combinaciones de solventes orgánicos y agua, y combinaciones de polímeros orgánicos y solventes.

11. Dispersión de partículas de acuerdo con la reivindicación 10, donde 90 % en peso o más de toda la masa de partículas tienen un tamaño de 1 nm a 800 nm.





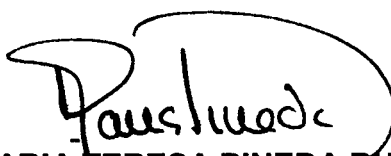
30 AGO 2007
Por la cual se ordena la efectividad de una garantía

ARTÍCULO SEGUNDO: Notificar personalmente el contenido de la presente resolución a la señora Yolanda Norena Reina, y a la señora a la señora Gloria Muñoz de Cuellar, entregándoles copia de la misma e informándoles que contra ella no procede recurso alguno en razón de la cuantía.

NOTIFÍQUESE Y CUMPLASE

Dada en Bogotá, D.C., a los

La Superintendente Delegada para la Protección del Consumidor (E)



MARIA TERESA PINEDA BUENAVENTURA

Notificaciones

Reclamante

Nombre:	Gloria Muñoz de Cuellar
Cédula de ciudadanía:	36.154.584
Dirección	Carrera 1 No 30 - 17 Barrio Santa Inés
Ciudad	Neiva Huila.

Investigado:

Establecimiento de comercio:	Mansión Dorada
Propietario:	Yolanda Norena Reina
Cédula de ciudadanía	65.739.495
Dirección	Carrera 6 No 7-27
Ciudad	Neiva Huila.
Radicado:	07011103
MTPB/ragp	

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 37,766

FECHA : MAYO 10 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-067257- -00000-0000

Fecha: 2010-06-03 15:53:18 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 151

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	175527310	10/05/2010	61,440,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	5,000.00
99		OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	5,000.00
TOTAL :			\$ 5,000.00

SON: CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

001016452-841-0446

149

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 37,627
FECHA : MAYO 10 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-067257- -00000-0000

Fecha: 2010-06-03 15:53:18 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 151

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	175527310	10/05/2010	61,440,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	21 CERTIFICACIONES
			13,000.00
		TOTAL :	\$ 13,000.00

SON: TRECE MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

0010:16752-841-0A4-6

180

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 34,523
FECHA : MAYO 4 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-067257- -00000-0000

Fecha: 2010-06-03 15:53:18 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 151

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	175534520	03/05/2010	61,670,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03	CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	
		12 MARCAS Y LENAS COMERCIALES	114,000.00
		TOTAL :	\$ 114,000.00

SON: CIENTO CATORCE MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

0010:16452-841-044-6

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176029-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 40,456
FECHA : MAYO 19 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-067257-00000-0000

Fecha: 2010-06-03 15:53:18 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 151

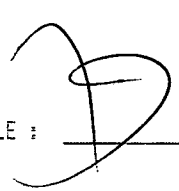
**** CONSIGNACION ****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	132664652	18/05/2010	27,147,000.00

**** CONCEPTO ****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	554,000.00
TOTAL :			\$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

COLO: 1652-841-044-6



No. 10-067257- -00000-0000

Fecha: 2010-06-03 15:53:18 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 151

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE

☐ Indicación que se solicita una patente.

☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐ Descripción de la invención

☐ Dibujos de ser estos pertinentes

☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒ Indicación que se solicita una PCT

☒ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)

☒ Dibujos de ser estos pertinentes

☒ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☒ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐ Indicación que se solicita Diseño industrial

☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño

☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado

☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐ Representación gráfica de un esquema de trazado

☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐ Incompleta ☐



Bogotá D.C.,
2020

Doctor(a)
CORREA BARBOSA OSCAR
Apoderado(a) y/o Representante de
BASF SE

REFERENCIA	Radicación No.	10 067257
	Solicitud internacional	PCT/EP2008/064347
	Fecha inicio fase nacional	05/06/2010
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	08740

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. El solicitante debe presentar un nuevo título que permita identificar la materia de la cual trata la solicitud, ya que el título relacionado no se encuentra con la precisión necesaria para identificar claramente el objeto de la solicitud de patente. (Regla 4.3 PCT, Art 26-27 D-486, Circular única 5.2.9)

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

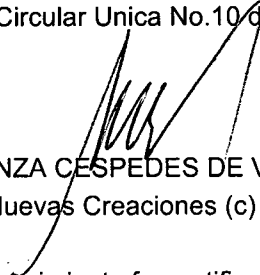
En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Continúa en la página siguiente...



Continuación radicado No: 10 067257

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 09 JUL. 2010
adpa11



Bogotá D.C.,
2020

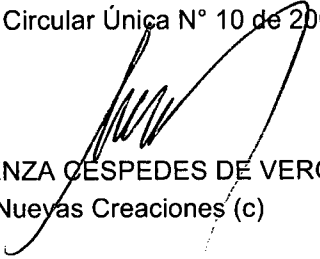
Doctor(a)
CORREA BARBOSA OSCAR
Apoderado(a) y/o Representante de
BASF SE

REFERENCIA	Radicación No.	10 067257
	Solicitud internacional	PCT/EP2008/064347
	Fecha inicio fase nacional	05/06/2010
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	087411

Teniendo en cuenta que el capítulo reivindicatorio presentado excede de diez reivindicaciones, es necesario que cancele la tasa establecida por cada reivindicación adicional presentada, de conformidad con lo dispuesto en la resolución de tasas vigente para la fecha de presentación de la solicitud, so pena de que no sean tenidas en cuenta dentro del presente trámite administrativo.

En consecuencia, con fundamento en lo previsto por el artículo 12 del Código Contencioso Administrativo, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio atienda el requerimiento aquí señalado. Lo anterior, con el alcance que para tal efecto establece el artículo 13 de la misma codificación, respecto de las reivindicaciones adicionales.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 09 JUL. 2010
adpa11