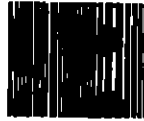




Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO



02 116952 00

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 02116952 00000000

Folios: 65

Fecha (AÑO): 2002-12-27 17:46:36

Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2320 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

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 AKTIENGESELLSCHAFT**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de la República Federal de
Alemania.

Dirección: D-67056 Ludwigshafen,
República Federal de Alemania

Domicilio: Ludwigshafen
República Federal de Alemania

IDENTIFICACION

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual _____

Número: _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADONombre: **EMILIO FERRERO**

Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35

Teléfono: 347 36 11

Fax:: 217 92 11

E-mail: clientes@camyo.com.

Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACION

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual _____

Número: 438.019 T.P. 31.929

4

INVENTOR (ES)
(72)

1- **Paul-Michael BEVER**
Weinstr. 88,
D-67434 Neustadt,
República Federal de Alemania.

3- **Bernd-Steffen VON BERNSTORFF**
An der Altenbach 41,
D-67157 Wachenheim,
República Federal de Alemania.

2- **Ulrike BREINER**
Spessartstrasse 7,
D-68642 Bürstadt,
República Federal de Alemania.

4- **Gerhard GONZELMANN**
Weidenstr.12,
D-67166 Otterstadt,
República Federal de Alemania.

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP01/07120Publicación Internacional No. WO 02/00766 A1Fecha: 22 de junio de 2001Fecha : 3 de enero de 2002

6

Título (54) POLIAMIDAS

7

Clasificación Internacional (51) C08G 69/04

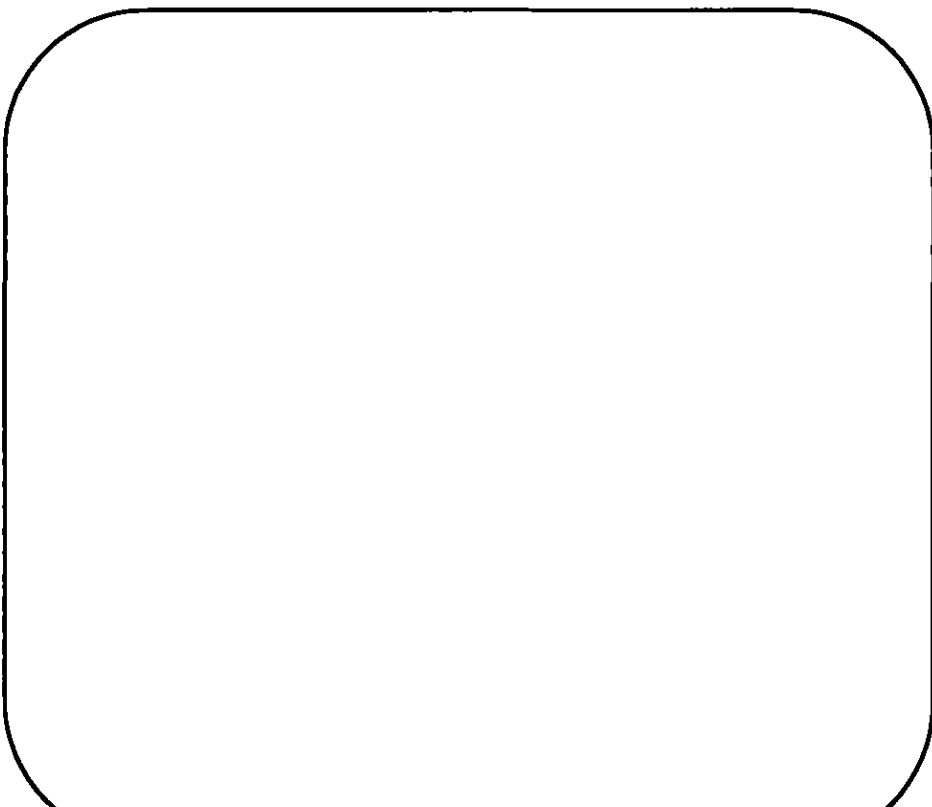
9	Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	SI ☒ NO ☐	DE _____	28 de junio de 2000	100 30 515.8

9 Comprobante de pago No.: 02-84.751 Fecha: 18 de diciembre de 2002

10 Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 378.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredite 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

11 FIGURA CARACTERISTICA:

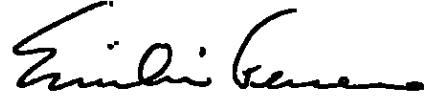


12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA :



C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

JBP/mrm-Id-3181

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/00766 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 69/04, 69/16 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07120 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Juni 2001 (22.06.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 30 515.6 28. Juni 2000 (28.06.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BEVER, Paul-Michael [DE/DE]; Weinstr. 88, D-67434 Neustadt (DE). BREINER, Ulrike [DE/DE]; Spessartstrasse 7, D-68642 Bürstadt (DE). VON BERNSTORFF, Bernd-Steffen [DE/DE]; An der Altenbach 41, D-67157 Wachenheim (DE). CONZELMANN, Gerhard [DE/DE]; Weidenstr. 12, D-67166 Otterstadt (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

0050/51520
060202

WO 02/00766 A1

(54) Title: POLYAMIDE

(54) Bezeichnung: POLYAMIDE

(57) Abstract: The invention relates to the preparation of novel polyamides, to the use of such polyamides for producing fibers, films and shaped bodies, as well as to fibers, films and shaped bodies that are obtainable on the basis of such polyamides.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung neuartiger Polyamide, Verwendung solcher Polyamide zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern, sowie Fasern, Folien und Formkörper erhältlich aus solchen Polyamiden.

A

Polyamide

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aus Monomeren (I), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lactamen, w-Aminocarbonsäuren, w-Aminocarbonsäurenitrilen, w-Aminocarbonsäureamiden, w-Aminocarbonsäuresalze, w-Aminocarbonsäureester, äquimolaren Mischungen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, 10 Dicarbonsäure/Diamin-Salzen, Dinitrilen und Diaminen oder Gemischen solcher Monomere, zugänglichen Polyamiden (VIII), dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation der Monomere (I) in Gegenwart von

15

(II) 0,01 bis 0,5 Gew.-% eines sterisch gehinderten Piperidin-Derivats, das eine zur Amidbildung hinsichtlich des Polyamids (VIII) fähige funktionelle Gruppe aufweist,

20 (III) 0,01 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung mit mehreren zur Amidbildung hinsichtlich des Polyamids (VIII) fähigen Amingruppen

und gegebenenfalls einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

25

einer Verbindung (IV) mit einer zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Amingruppe,

einer Verbindung (V) mit einer zur Amidbildung hinsichtlich der 30 Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Carbonsäuregruppe

oder einer von Monomer (I) abweichenden Verbindung (VI) mit mehreren zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Carbonsäuregruppen

35

oder deren Gemische

durchgeführt wird, wobei sich die Mengen an (I), (II), (III), (IV), (V) und (VI) zu 100 % ergänzen, die Komponenten (II),

40 (III), (IV), (V) und (VI) über Amidbindungen an die Polymerkette gebunden sind und die Summe der zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerkette fähigen Amingruppen der Komponenten (II), (III) und (IV) größer als oder gleich wie die Summe der zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerkette fähigen Carbonsäuregruppen der Komponenten (II), (V) und (VI) ist.

45

2

Ferner betrifft sie nach diesem Verfahren erhältliche Polyamide, die Verwendung solcher Polyamide zur Herstellung von Fasern, Flächengebilden und Formkörpern, sowie Fasern, Flächengebilde und Formkörper, die aus solchen Polyamiden erhältlich sind.

5

Die Verwendung von Polyamiden zur Herstellung von Fasern und Garnen ist allgemein bekannt, beispielsweise aus: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A10, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Deutschland, 1987, Seite 567-579.

10

Die Garnherstellung erfolgt in an sich bekannter Weise durch Aufschmelzen des Polyamids, Verspinnen des Polyamids zu einer Faser, Verstrecken und Texturieren dieser Faser und gegebenenfalls Nach-

15
fixierung des Garns anschließen.

Verfahren zur Fixierung sind an sich bekannt, wie das Heat-Set-Verfahren der Firma Hörauf-Suessen, Deutschland.

20 Wesentlicher Schritt der Fixierung ist die Führung des Garns durch eine Klimakammer unter definierten Verfahrensbedingungen, wie Verweilzeit des Garns sowie Temperatur und relative Feuchtigkeit der Atmosphäre in der Klimakammer.

25 Nachteilig ist dabei, daß sich die Qualität, beispielsweise die APHA-(Hazen)-Zahl gemäß der europäischen Norm EN 1557 (entsprechend US-Norm ASTM D1003) und die relative Viskosität von Garnen aus an sich bekannten Polyamiden, bei dieser Fixierung deutlich verschlechtert. Das Absinken der relativen Viskosität und die Er-
30 höhung der APHA-Zahl sind Hinweise auf Degradation, also eine Schädigung, des Polymers.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Polyamide zur Verfügung zu stellen, aus denen Fasern, Folien oder Formkörper,
35 per, insbesondere Garne, hergestellt werden können, die die genannten Nachteile nicht aufweisen, sowie Verfahren, die die Herstellung solcher Polyamide auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglichen.

40 Demgemäß wurden das eingangs definierte Verfahren, nach einem solchen Verfahren erhältliche Polyamide, die eingangs definierten Polyamide, die Verwendung solcher Polyamide zur Herstellung von Fasern, Flächengebilden und Formkörpern, sowie Fasern, Flächengebilde und Formkörper, die aus solchen Polyamiden erhältlich sind,
45 gefunden.

3

Unter Polyamiden werden Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen von synthetischen langkettigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Amid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide sind Nylon 6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetramethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexamethylensebacamid), Nylon 6,12 (Poly-hexamethylen-1,10-decandicarbonsäure-amid), Nylon 7 (Polyenantholactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon 12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide tragen bekanntermaßen den generischen Namen Nylon. Unter Polyamiden werden auch die sogenannten Aramide verstanden (aromatische Polyamide), wie Poly-metaphenyleneisophthalamid (NOMEX[®] Faser, US-A-3,287,324) oder Poly-paraphenylene-terephthalamid (KEVLAR[®] Faser, US-A-3,671,542).

Die Herstellung von Polyamiden kann prinzipiell nach zwei Verfahren erfolgen.

Bei der Polymerisation aus Dicarbonsäuren und Diaminen, wie auch bei der Polymerisation aus Aminosäuren oder deren Derivaten, wie Aminocarbonsäurenitrilen, Aminocarbonsäureamiden, Aminocarbonsäureestern oder Aminocarbonsäuresalzen, reagieren die Amino- und Carboxyl-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Wasser. Das Wasser kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation aus Carbonsäureamiden reagieren die Amino- und Amid-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Ammoniak. Der Ammoniak kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Diese Polymerisationsreaktion bezeichnet man üblicherweise als Polykondensation.

Die Polymerisation aus Lactamen als Ausgangsmonomeren oder Ausgangsoligomeren bezeichnet man üblicherweise als Polyaddition.

Erfindungsgemäß setzt man Monomere (I) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lactamen, w-Aminocarbonsäuren, w-Aminocarbonsäurenitrilen, w-Aminocarbonsäureamiden, w-Aminocarbonsäuresalze, w-Aminocarbonsäureester, äquimolaren Mischungen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, Dicarbonsäure/Diamin-Salzen, Dinitrilen und Diaminen oder Gemischen solcher Monomere ein.

Als Monomere (I) kommen

45

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} - vorzugsweise C_2 - bis C_{18} - arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams, wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam,

5

Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere, sowie deren Salze, wie Alkalisalze, beispielsweise Li-

10 thium-, Natrium-, Kalium-Salze,

C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminocarbonsäurenitrilen, wie 6-Aminocapronitril, 11-Aminoundecansäurenitril,

15 Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} - Aminosäuramiden, wie 6-Aminocapronsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

20 Ester, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkylester, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-ester, von C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäureester, beispielsweise 6-Aminocapronsäuremethylester, 11-Aminoundecansäureester, beispielsweise 11-Aminoundecansäuremethylester,

25

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin,

30 mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,

35 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin,

40

mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

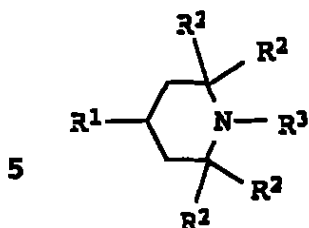
45

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

5

- Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin,
- 5 mit einer C_9 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_9 - bis C_{18} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,
- sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 10 Monomere oder Oligomere eines C_6 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,
- mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen
- 15 Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,
- sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 20 Monomere oder Oligomere eines C_6 - bis C_{20} - vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,
- mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - aromatischen
- 25 Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,
- sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 30 Monomere oder Oligomere eines C_6 - bis C_{20} - vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,
- mit einer C_9 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_9 - bis C_{18} - arylaliphatischen
- 35 Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,
- sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 40 Monomere oder Oligomere eines C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylyldiamin,
- mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen
- 45 Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,

- sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- Monomere oder Oligomere eines C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,
- 5 mit einer C_6 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,
- 10 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- Monomere oder Oligomere eines C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,
- 15 mit einer C_9 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_9 - bis C_{18} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,
- 20 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- sowie Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen solcher Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere in Betracht.
- 25 Bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12 und den Aramiden Poly-metaphenyleneisophthalamid oder Poly-paraphenylenterephthalamid, insbesondere zu Nylon 6 und Nylon 66, führen.
- 30 Die für die Verbindungen (II), (III), (IV), (V) und (VI) genannten Gewichtsanteile beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben ist, auf die eingesetzte Menge an Monomer (I).
- 35 Erfindungsgemäß führt man die Polymerisation von Monomer (I) in Gegenwart eines sterisch gehinderten Piperidin-Derivats (II), das eine zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähige Gruppe aufweist, oder Gemischen hiervon durch.
- 40 Bevorzugt kommen als Verbindungen (II) solche der Formel
- 45



wobei

10

R¹ für eine funktionelle Gruppe steht, die zur Amidbildung gegenüber der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähig ist,

vorzugsweise eine Gruppe $-(NH)R^5$, wobei R⁵ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht, oder eine Carboxylgruppe oder ein Carboxylderivat oder eine Gruppe $-(CH_2)_x(NH)R^5$, wobei x für 1 bis 6 steht und R⁵ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht, oder eine Gruppe $-(CH_2)_yCOOH$, wobei y für 1 bis 6 steht, oder ein $-(CH_2)_yCOOH$ Säurederivat, wobei y für 1 bis 6 steht,

20

insbesondere für eine Gruppe $-NH_2$ steht,

R² für eine Alkylgruppe steht, vorzugsweise eine C₁-C₄-Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl,

25

insbesondere eine Methylgruppe,

R³ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder O-R⁴ steht, wobei R⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₇ Alkyl steht,

30

insbesondere R³ für Wasserstoff steht,

in Betracht.

35

In solchen Verbindungen reagieren üblicherweise die tertiären, insbesondere sekundären Aminogruppen der Piperidin-Ringsysteme dabei wegen sterischer Hinderung nicht.

40 Besonders bevorzugt als Verbindung (II) ist 4-Amino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin.

Erfindungsgemäß setzt man Verbindung (II) in Mengen von mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,05 Gew.-%, insbesondere mindestens 0,1 Gew.-% ein.

45

Erfindungsgemäß setzt man Verbindung (II) in Mengen von höchstens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 0,3 Gew.-%, insbesondere höchstens 0,2 Gew.-% ein.

5 Erfindungsgemäß führt man die Polymerisation von Monomer (I) in Gegenwart einer Verbindung (III) mit mehreren, wie zwei, drei oder vier, vorzugsweise zwei, zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Aminogruppen oder Gemischen hiervon durch.

10

Als Verbindung (III) kommen vorteilhaft C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkyldiamine, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin, C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatische Diamine, wie m- oder p-Phenylendiamin, oder
15 C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatische Diamine, wie m- oder p-Xylyldiamin, in Betracht oder solche Verbindungen (III), wie sie bei der Polymerisation von Monomer (I) üblicherweise als Kettenregler eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Hexamethyldiamin.

20

Solche Verbindungen (III) können Substituenten tragen, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor oder Brom, Sulfonsäuregruppen oder deren Salze, wie Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze, oder unsubstituiert sein.

25

Erfindungsgemäß setzt man Verbindung (III) in Mengen von mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,05 Gew.-%, insbesondere mindestens 0,2 Gew.-% ein.

30 Erfindungsgemäß setzt man Verbindung (III) in Mengen von höchstens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 0,35 Gew.-%, insbesondere höchstens 0,25 Gew.-% ein.

Erfindungsgemäß führt man die Polymerisation von Monomer (I) gegebenenfalls in Gegenwart einer Verbindung (IV) mit einer zur
35 Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Aminogruppe oder Gemischen durch.

Als Verbindung (IV) kommen vorteilhaft C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkylamine, wie Cyclohexylamin, C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatische Monoamine, wie Anilin, oder C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatische Monoamine, wie Benzylamin, in Betracht oder solche Verbindungen
40 (IV), wie sie üblicherweise bei der Polymerisation von Monomer (I) als Kettenregler eingesetzt werden.
45

Solche Verbindungen (IV) können Substituenten tragen, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor oder Brom, Sulfonsäuregruppen oder deren Salze, wie Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze, oder unsubstituiert sein.

5

Vorteilhaft kann man Verbindung (IV) in Mengen von 0 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 0,35 Gew.-%, insbesondere 0 bis 0,25 Gew.-% einsetzen.

10 Erfindungsgemäß führt man die Polymerisation von Monomer (I) gegebenenfalls in Gegenwart einer Verbindung (V) mit einer zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Carbonsäuregruppe oder Gemischen hiervon durch.

15 Als Verbindung (V) kommen vorteilhaft C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Carbonsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, C_7 - bis C_{21} -, vorzugsweise C_7 - bis C_{11} - aromatische Carbonsäuren, wie Benzoesäure, oder C_8 - bis C_{21} -, vorzugsweise C_9 - bis C_{19} - arylaliphatische Carbonsäuren in Betracht, oder solche Verbindun-
20 gen (V), wie sie beispielsweise als Kettenregler bei der Polymerisation von Monomer (I) üblicherweise eingesetzt werden.

Solche Verbindungen (V) können Substituenten tragen, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor oder Brom, Sulfonsäuregruppen
25 oder deren Salze, wie Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze, oder unsubstituiert sein.

Vorteilhaft kann man Verbindung (V) in Mengen von 0 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 0,35 Gew.-%, insbesondere 0 bis 0,25
30 Gew.-% einsetzen.

Erfindungsgemäß führt man die Polymerisation von Monomer (I) gegebenenfalls in Gegenwart einer von Monomer (I) abweichenden Verbindung (VI) mit mehreren, wie zwei, drei oder vier, vorzugsweise
35 zwei, zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Carbonsäuregruppen oder Gemischen hiervon durch.

Als Verbindung (VI) kommen vorteilhaft C_2 - bis C_{20} -, vorzugs-
40 weise C_2 - bis C_{12} - Dicarbonsäuren, wie Sebacinsäure, Dodecansäure, Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, oder vorzugsweise Adipinsäure, C_8 - bis C_{22} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - aromatische Dicarbonsäuren, wie Benzol- und Naphthalindicarbonsäuren, vorzugsweise 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Isophthalsäure oder Tereph-
45 thalsäure, oder C_9 - bis C_{22} -, vorzugsweise C_9 - bis C_{20} - arylaliphatische Dicarbonsäuren in Betracht oder solche Verbindungen (VI), wie sie üblicherweise als Kettenregler bei der Polymerisa-

tion von Monomere (I) eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Terephthalsäure und Isophthalsäure.

Solche Verbindungen (VI) können Substituenten tragen, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor oder Brom, Sulfonsäuregruppen oder deren Salze, wie Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze, oder unsubstituiert sein.

Bevorzugt sind sulfonierte Dicarbonsäuren, insbesondere Sulfoisophthalsäure, sowie eines ihrer Salze, wie Alkalisalze, beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze, vorzugsweise Lithium- oder Natrium-Salz, insbesondere Lithium-Salz.

Vorteilhaft kann man Verbindung (VI) in Mengen von 0 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 0,35 Gew.-%, insbesondere 0 bis 0,25 Gew.-% einsetzen.

Besonders vorteilhaft kann man Verbindung (VI) in solchen Mengen einsetzen, daß die molare Menge der zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Carbonsäuregruppen von Verbindung (VI) kleiner ist als die molare Menge der zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Amingruppen von Verbindung (III).

Erfindungsgemäß ergänzen sich die Mengen an (I), (II), (III), (IV), (V) und (VI) zu 100 %.

Erfindungsgemäß sind die Komponenten (II), (III), (IV), (V) und (VI) über Amidbindungen an die Polymerkette gebunden.

Erfindungsgemäß ist die Summe der zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerkette fähigen Amingruppen der Komponenten (II), (III) und (IV) größer als oder gleich wie, vorzugsweise größer als, die Summe der zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerkette fähigen Carbonsäuregruppen der Komponenten (II), (V) und (VI).

Die Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) können den Ausgangsmonomeren (I) oder der polymerisierenden Reaktionsmischung zugesetzt werden und durch Reaktion mindestens einer der amidbildenden Gruppen an die Polymerhauptkette des Polyamids gebunden werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden Polyamide mit den eingangs erwähnten vorteilhaften Eigenschaften erhalten.

Die Polymerisation bzw. Polykondensation der Ausgangsmomere (I) in Gegenwart der Verbindungen (II), (III), (IV), (V) und (VI) wird vorzugsweise nach den üblichen Verfahren durchgeführt. So kann die Polymerisation von Caprolactam als Monomer (I) in Gegenwart von (II), (III), (IV), (V) und (VI) beispielsweise nach den in DE-A 14 95 198, DE-A 25 58 480, DE-A 44 13 177, Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467 und Handbuch der Technischen Polymerchemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993, S. 546-554 beschriebenen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Verfahren erfolgen. Die Polymerisation von AH-Salz als (I) in Gegenwart von (II), (III), (IV), (V) und (VI) kann nach dem üblichen diskontinuierlichen Verfahren (siehe: Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467, insbesondere 444-446) oder nach einem kontinuierlichen Verfahren, z.B. gemäß EP-A 129 196, erfolgen. Grundsätzlich können (II), (III), (IV), (V), (VI) und Ausgangsmomere (I) getrennt oder als Gemisch dem Reaktor zugeführt werden.

In einer anderen bevorzugten Ausgestaltung wird die Polymerisation bzw. Polykondensation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart mindestens eines Pigments durchgeführt. Bevorzugte Pigmente sind Titandioxid, wobei Titandioxid vorzugsweise in der Anatas-Modifikation vorliegt, oder farbgebende Verbindungen anorganischer oder organischer Natur. Die Pigmente werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gewichtsteile, insbesondere 0,02 bis 2 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyamid, zugegeben. Die Pigmente können dem Reaktor mit den Ausgangsstoffen oder getrennt davon zugeführt werden. Durch die Verwendung von (II), (III), (IV), (V) und (VI) (auch als Kettenregler-Bestandteil) werden die Eigenschaften des Polymers deutlich verbessert gegenüber einem Polymeren, das nur Pigment und keine Verbindungen (II), (III), (IV), (V), (VI) oder nur Pigment und eine außerhalb des eingangs definierten Verfahrens liegende Kombination von Verbindungen (II), (III), (IV), (V) und (VI) enthält.

Die erfindungsgemäßen Polyamide können vorteilhaft zur Herstellung von Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilden und Formkörpern verwendet werden. Besonders vorteilhaft sind dabei Fäden, die aus Polyamiden, insbesondere Polycaprolactam, durch Schnellspinnen bei Abzugsgeschwindigkeiten von mindestens 4000 m/min erhalten werden. Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyamide erhaltenen Fäden, Fasern, Folien, Flächengebilde und Formkörper können vielseitig verwendet werden, beispielsweise als Textilbekleidung oder Teppichfasern.

Beispiele

Die Hitzefixierung erfolgte nach dem Hörauf-Suessen Heat-Set-Verfahren auf einer Garnveredelungsanlage GVA 5000 mit den folgenden 5 Parametern:

Fadenzahl: 6
Temperatur: 190-200°C
10 Verweilzeit: 40-60 Sekunden
Taupunkt: 88-98°C

15 Die APHA-Zahl wurde gemäß europäischer Norm EN 1557 gegenüber Pt-Co-Standard bestimmt.

Zur Bestimmung der relativen Viskosität wurden 500 mg der Probe in einem 50 ml-Eichkolben eingewogen und mit 96 Gew.-%iger Schwefelsäure aufgefüllt. Die Probe wurde homogen aufgelöst.
20

In einem Ubbelohde Viscosimeter No. II wurde bei 25°C ± 0,05°C die Auslaufzeit zwischen der oberen und der unteren Kalibriermarke bestimmt. Die Messungen wurden wiederholt, bis drei aufeinander-
25 folgende Messungen in einem Bereich von 0,3 Sekunden lagen. In gleicher Weise wurde die Auslaufzeit für das Lösungsmittel bestimmt. Die relative Viskosität (RV) wurde bestimmt gemäß

$$RV = T / T_0$$

30 mit: T: Auslaufzeit der Lösung [Sekunden]

T₀ : Auslaufzeit des Lösungsmittels [Sekunden]

35 Die in den Beispielen angegebenen Mengen-Werte für die Verbindungen TAD, HMD und TPS sind Gew.-% bezogen auf (I).

Vergleichsbeispiele 1-2, Beispiel 1

40 Es wurden Garne aus Caprolactam als Monomer (I) mit den Zusammensetzungen gemäß Tabelle 1 hergestellt und die APHA-Werte vor und nach Hitzefixierung bestimmt.

	TAD	HMD	TPS	APHA vor Fix.	APHA nach Fix.	RV vor Fix.	RV nach Fix.
Vgl. 1	0,12	--	0,33	11	66	2,84	2,75
5 Vgl. 2	--	0,32	--	27	45	2,75	2,72
Bsp. 1	0,16	0,22	--	13	27	2,79	2,79

Tabelle 1

10 TAD: 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

HMD: Hexamethylendiamin

15 TPS: Terephthalsäure

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aus Monomeren (I), ausgewählt
5 aus der Gruppe bestehend aus Lactamen, w-Aminocarbonsäuren, w-Aminocarbonsäurenitrilen, w-Aminocarbonsäureamiden, w-Aminocarbonsäuresalze, w-Aminocarbonsäureester, äquimolaren Mischungen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, Dicarbonsäure/Diamin-Salzen, Dinitrilen und Diaminen oder Gemischen solcher
10 Monomere, zugänglichen Polyamiden (VIII), dadurch gekennzeichnet, daß Polymerisation der Monomere (I) in Gegenwart von
- (II) 0,01 bis 0,5 Gew.-% eines sterisch gehinderten Piperidin-Derivats, das eine zur Amidbildung hinsichtlich der
15 Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähige funktionelle Gruppe aufweist,
- (III) 0,01 bis 0,5 Gew.-% einer Verbindung mit mehreren zur
20 Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Amingruppen
- und gegebenenfalls einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- 25 einer Verbindung (IV) mit einer zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Amingruppe,
- einer Verbindung (V) mit einer zur Amidbildung hinsichtlich
30 der Polymerhauptkette von Polyamid (VIII) fähigen Carbonsäuregruppe
- oder einer von Monomer (I) abweichenden Verbindung (VI) mit mehreren zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerhauptkette
35 von Polyamid (VIII) fähigen Carbonsäuregruppen
- oder deren Gemische
- durchgeführt wird, wobei sich die Mengen an (I), (II), (III),
40 (IV), (V) und (VI) zu 100 % ergänzen, die Komponenten (II), (III), (IV), (V) und (VI) über Amidbindungen an die Polymerkette gebunden sind und die Summe der zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerkette fähigen Amingruppen der Komponenten (II), (III) und (IV) größer als oder gleich wie die Summe
45 der zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerkette fähigen Carbonsäuregruppen der Komponenten (II), (V) und (VI) ist.

15

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Verbindung (III) zwei zur Amidbildung hinsichtlich des Polyamids (VIII) fähige Amingruppen aufweist.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man als Verbindung (III) Hexamethyldiamin einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Verbindung (II) 4-Amino-2,2,6,6,-Tetramethylpiperidin einsetzt.
- 10 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei Verbindung (VI) zwei zur Amidbildung hinsichtlich des Polyamids (VIII) fähige Carbonsäuregruppen aufweist.
- 15 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei man als Verbindung (VI) eine sulfonierte Dicarbonsäure einsetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei man als Verbindung (VI) Sulfoisophthalsäure oder eines ihrer Salze einsetzt.
- 20 8. Polyamid (VIII), erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.
- 25 9. Verwendung eines Polyamids (VIII) gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von Fasern, Flächengebilden und Formkörpern.
10. Fasern erhältlich aus Polyamid (VIII) gemäß Anspruch 8.
- 30 11. Flächengebilde erhältlich aus Polyamid (VIII) gemäß Anspruch 8.
12. Formkörper erhältlich aus Polyamid (VIII) gemäß Anspruch 8.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor's Application No

PCT/EP 01/07120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G69/04 C08G69/16

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)

IPC 7 C08G

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)

CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 41297 A (BASF AG ;BREINER ULRIKE (DE); JULIUS MANFRED (DE); ILG OTTO (US)) 19 August 1999 (1999-08-19) page 12, line 41 -page 13, line 42; claims 1,10,14,15,30-33	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in 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.

"B" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 2001

Date of mailing of the international search report

01/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentplan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PCT/EP 01/07120

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9941297	A	19-08-1999	AU	2725499	A	30-08-1999
			BG	104495	A	31-01-2001
			BR	9906843	A	17-10-2000
			CN	1290277	T	04-04-2001
			WO	9941297	A1	19-08-1999
			EP	1053272	A1	22-11-2000
			HU	0100700	A2	28-06-2001
			PL	342368	A1	04-06-2001
			TR	200002324	T2	21-12-2000
			US	6150496	A	21-11-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G69/04 C08G69/16

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	WO 99 41297 A (BASF AG ;BREINER ULRIKE (DE); JULIUS MANFRED (DE); ILG OTTO (US)) 19. August 1999 (1999-08-19) Seite 12, Zeile 41 -Seite 13, Zeile 42; Ansprüche 1,10,14,15,30-33	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. September 2001

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

01/10/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Hoffmann, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nates Akzesszeichen

PCT/EP 01/07120

Im Recherchebericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9941297	A	19-08-1999	AU	2725499 A	30-08-1999
			BG	104495 A	31-01-2001
			BR	9906843 A	17-10-2000
			CN	1290277 T	04-04-2001
			WO	9941297 A1	19-08-1999
			EP	1053272 A1	22-11-2000
			HU	0100700 A2	28-06-2001
			PL	342368 A1	04-06-2001
			TR	200002324 T2	21-12-2000
			US	6150496 A	21-11-2000

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/051520	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP01/07120	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 22/06/2001	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 28/06/2000
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G69/04		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.

2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitslichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 26/10/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 02.09.2002
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80288 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tlx 523856 epmu d Fax +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Beauftragter Hoffmann, K Tel. Nr. +49 89 2399 8419 

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP01/07120**

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der Bestandteile der internationalen Anmeldung (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht begefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)): Beschreibung, Seiten:

1-13 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-12 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der Sprache: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP01/07120**

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-12
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-12
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-12
	Nein: Ansprüche

- 2. Unterlagen und Erklärungen**
siehe Beiblatt

zu Punkt V:

Die WO 99 41297 A (D1) offenbart in den Ansprüchen 1 und 15 die Herstellung von Polyamiden in Gegenwart einer Piperidinverbindung (I), die der Verbindung (V) der vorliegenden Anmeldung entspricht, einer Piperidinverbindung (II), welche Verbindung (II) der Anmeldung entspricht, und konventionellen Kettenregulatoren, bei denen es sich um Diamine handelt, diese entsprechen Verbindung (III) der Anmeldung.

Die beiden Piperidinverbindungen sind in Mengen von jeweils 0,01 bis 0,7 Gewichtsprozent (Seite 10, Zeilen 21 und 30), das Diamin in Mengen von 0,06 bis 0,6 Molprozent (Seite 13, Zeile 34) enthalten.

Die in den Zeilen 42 bis 46 des gültigen Anspruchs 1 genannte Bedingung, daß "die Summe der zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerkette fähigen Amingruppen der Komponenten (II), (III) und (IV) größer oder gleich wie die Summe der zur Amidbildung hinsichtlich der Polymerkette fähigen Carbonsäuregruppen der Komponenten (II), (V) und (VI) ist" wird in D1 nicht angesprochen. Das Dokument enthält keine Beispiele unter Verwendung von Diaminen als Kettenregulatoren. Aus den oben genannten Mengenangaben für die Piperidinverbindungen und das Diamin läßt sich nicht ableiten, daß die genannte Bedingung in D1 eingehalten werden würde. Die Neuheit des beanspruchten Verfahrens sowie der durch dies Verfahren erhaltenen Produkte gemäß Anspruch 8 kann somit anerkannt werden.

Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist es, zur Herstellung von Fasern geeignete Polyamide mit geringerer Verfärbung bei der Hitze-fixierung (dargestellt als Änderung der APHA-Zahl) bereitzustellen. Vergleichsbeispiel 1 und Beispiel 1 zeigen, daß diese Aufgabe durch die Produkte gemäß Anspruch 8 gelöst wird. Der bekannt gewordene Stand der Technik enthält keinen Hinweis darauf, daß bei Einhaltung der oben genannten Bedingung für die Menge der Carbonsäuregruppen Produkte mit verminderter Degradation erhalten werden könnten. Dem Anmeldungsgegenstand kann daher auch die erforderliche erfinderische Tätigkeit zuerkannt werden.

POLIAMIDAS

La presente invención se relaciona a un proceso para la preparación de poliamidas (VIII) obtenible de monómeros (I) seleccionados de un grupo consistente de lactanos, ácidos ω -aminocarboxílicos, nitrilos ácidos ω -aminocarboxílicos, ω -aminocarboxamidas, sales ácidas ω -aminocarboxílicos, esteres ácidos ω -aminocarboxílicos, mixturas equimolares de diaminas y ácidos y carboxílicos, sales ácidas/diamina dicarboxílicas, dinitrilos y diaminas, o mixturas de tales monómeros, donde la polimerización de los monómeros (I) es llevada en la presencia de

(II) 0.01 a 0.5% en peso de un derivado de piperidina estericamente impedido el cual tiene un grupo funcional capaz de la formación de amidas con respecto a la poliamida (VIII),

(III) 0,01 a 0,5% en peso de un componente el cual tiene varios grupos aminos capaces de la formación de amidas con respecto a la poliamida (VIII),

y opcionalmente un compuesto seleccionado del grupo consistente de

un componente (IV) el cual tiene un grupo amina capaz de formar amidas con respecto a la cadena principal polimérica de la poliamida (VIII),

un compuesto (V) el cual tiene un grupo ácido carboxílico capaz de la formación de amidas con respecto a la cadena principal polimérica de la poliamida (VIII), y un compuesto (VI), diferente del monómero (I), el cual tiene varios grupos ácido carboxílicos capaces de la formación de amida con respecto a la cadena principal de polímero de la poliamida (VIII),

o mezclas de estos

Las cantidades de (I), (II), (III), (IV), (V) y (VI) adicionados hasta el 100%, los componentes (II), (III), (IV), (V) y (VI) siendo adheridos a la cadena polimérica vía uniones amida, y la suma de los grupos amina de los componentes (II), (III) y (IV) capaces de la formación de amidas con respecto a la cadena polimérica siendo mayor o igual a la suma de los grupos ácidos carboxílicos de los

componentes (II), (V) y (VI) capaces de la formación de amidas con respecto a la cadena polimérica.

La invención además se relaciona a poliamidas obtenibles por este proceso, al uso de tales poliamidas para la producción de fibras, tejido textil y patrones, y para fibras, y los textiles y patrones obtenibles de tales poliamidas.

El uso de poliamidas para la producción de fibras e hilos es generalmente conocida por ejemplo de: la enciclopedia Ullmann de Química Industrial, 5 edición, vol. A10, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Eeinheim, Alemania, 1987, páginas 567-579.

Los hilos son producidos en una manera conocida per se fundiendo el poliamida, rotando en su eje en una fibra y alargándose, texturizando y opcionalmente después de tratado se dice fibra. Esto puede ser seguido por un cableado y un tratamiento térmico del hilo.

Los procesos de acondicionamiento son conocidos per se, un ejemplo siendo el proceso de acondicionamiento térmico de la Hörauf-Suessen, Alemania.

Un paso esencial de acondicionamiento es el pasaje del hilo a través de una cámara climática bajo condiciones de procesos definidas tales como el tiempo de residencia del hilo y la temperatura y humedad relativa de la atmósfera en la cámara climática.

La desventaja aquí es que la calidad, por ejemplo del índice APHA (Hazen) de acuerdo con el estándar europeo EN 1557 (correspondiente al estándar US ASTM D1003) y la viscosidad relativa de los hilos de los poliamidas conocidos per se, es marcadamente un par durante este acondicionamiento. La caída de la viscosidad relativa y el aumento del índice APHA indican que el polímero ha sido degradado, por ejemplo dañado.

Es un objetivo de la presente invención de proveer poliamidas el cual pueden ser usados para producir fibras, hoja o moldes, especialmente hilo, el cual no presenta las desventajas dichas, tales como procesos en el cual activan tales poliamidas para ser preparadas en una manera simple técnicamente y económica.

Nosotros hemos encontrado que este objetivo es realizado por el proceso definido en la definición, poliamidas obtenibles por tal proceso, las poliamidas definidas en la definición, el uso de tales poliamidas para la producción de fibras, tejidos textiles y patrones, y fibras, tejidos textil y patrones obtenibles de tales poliamidas.

Las poliamidas se entienden como polímeros, copolímeros, mezclas e injertos de poliamidas de cadena larga sintéticas en el que el constituyente esencial se repite en los grupos amida en la cadena principal del polímero. Ejemplos de tales poliamidas son en nylon 6 (policaprolactam), nylon 6,6 (polihexametileno adipamida), nylon 4,6 (adipamida politetrametileno), nylon 6,10 (sebasamida polihexametileno), nylon 6,12 (decano-1,10-dicarboxamida polihexametileno), nylon 7 (polienantolactamo), nylon 11 (poliundecanolactamo) y nylon 12 (polidodecanolactamo). Estas poliamidas son conocidas para tener un nombre genérico nylon. Las poliamidas también son entendidas como aramidas (poliamidas aromáticas) tales como isoftalamida polimetafenileno (no fibra NOMEX®, US-A-3,287,324) o

tereftalamida poliparafenileno (fibra KEVLAR®, US-A-3,671,542).

En principio, las poliamidas pueden ser preparadas por dos procesos.

En la polimerización de ácidos dicarboxílicos y diaminas, y en la polimerización de ácidos aminos o derivados de tales como nitrilos ácidos aminocarboxílicos, aminocarboxamidas, ésteres ácidos aminocarboxílicos o sales ácidas aminocarboxílicas, los grupos finales de amino y carboxilos de los monómeros iniciales u oligómeros iniciales reaccionan con cada uno para formar grupo amida y agua. El agua puede entonces ser removida de la masa polimérica. En la polimerización de carboxamidas, los grupos finales amino y amida de los monómeros iniciales u oligómeros iniciales reaccionan con cada uno para formar un grupo amida y amoniaco. El amoniaco puede ser removido de la masa polimera. Esta reacción de polimerización es convencionalmente referida como policondensación.

La polimerización de lactanos como monómeros iniciales u oligómeros iniciales es convencionalmente referida como poliadición.

De acuerdo con esta invención, monómeros (I), seleccionados del grupo consistente en lactanos, ácidos ω -aminocarboxílicos, nitrilos ácidos ω -aminocarboxílicos, ω -aminocarboxamidas, sales ácidas ω -aminocarboxílicos, ésteres ácidos ω -aminocarboxílicos, mezclas equimolares de diaminas y ácidos dicarboxílicos, sales ácidas/diaminas dicarboxílicas, dinitrilos y diaminas, o mezclas de tales monómeros, son usadas.

Monómeros apropiados (I) son

Monómeros u oligómeros de C_2 a C_{20} , preferiblemente C_2 a C_{18} , arilalifático o preferiblemente, lactanos alifático tales como enantolactano, undecanolactano, dodecanolactano o caprolactano,

monómeros u oligómeros de C_2 a C_{20} , preferiblemente C_3 a C_{18} ácidos aminocarboxílicos tales como ácido 6-aminoheptanoico o ácido 11-aminoundecanoico, dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros de, y sales

tales como sales metálicas alcalinas como por ejemplo litio, sodio o sales de potasio,

C₂ a C₂₀, preferiblemente C₃ a C₁₈, nitrilos ácidos aminocarboxílicos tales como nitrilo ácido 6-aminohexanoico o nitrilo ácido 11-aminoundecanoico,

Monómeros u oligómeros de C₂ a C₂₀ amidas ácidas amino tales como 6-aminohexanamida o 11-aminoundecanamida, y dimeros, trimeros, tetrámeros, pentámeros o hexameros,

Esteres, preferiblemente ésteres C₁-C₄ alcalino, tales como metil, etil, n-propil, i-propil, n-butil, i-butil o ésteres s-butil, de C₂ a C₂₀, preferiblemente C₃ a C₁₈, ácidos aminocarboxílicos, tales como ésteres ácidos 6-aminohexanoicos, por ejemplo metil 6-aminohexanoato, o ésteres ácidos 11-aminoundecanoicos, por ejemplo metil 11-aminoundecanoato,

monómeros u oligómeros de C₂ a C₂₀, preferiblemente C₂ a C₁₂, alquildiamina, tales como tetrametilenodiamina o preferiblemente, hexametileno diamina,

con C₂ a C₂₀, preferiblemente C₂ a C₁₄, ácido alifático dicarboxílico o mono-dinitrilos, tales como ácido sebásico, ácido decanedicarboxílico, ácido adípico, dinitrilo ácido sebásico, dinitrilo ácido decanoico o adipodinitrilo,

y dimeros, trimeros, tetrámeros, pentámeros, o hexámeros, monómeros u oligómeros desde C₂ a C₂₀, preferiblemente C₂ a C₁₂, alquildiamina, tal como tetrametilenodiamina, o preferiblemente, hexametilenodiamina,

donde C₈ a C₂₀, preferiblemente C₈ a C₁₂, ácido aromático dicarboxílico o derivados de ese, por ejemplo clorados, tales como ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o , preferiblemente, ácido isoftálico o ácido tereftálico,

y dimeros, trimeros, tetrámeros, pentámeros, o hexámeros de este,

monómeros u oligómeros de C₂ a C₂₀, preferiblemente C₂ a C₁₂, alquildiamina, tal como tetrametileno de amina o preferiblemente hexametileno de amina, con un C₉ a C₂₀, preferiblemente C₉ a C₁₈, ácido arilalifático

dicarboxílico o derivados de este, por ejemplo clorados, tales como ácido o -, m- o p-fenilenodiacético,

y dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros de estos,

monómeros u oligómeros de un C₆ a C₂₀, preferiblemente C₆ a C₁₀, diamina aromática, tal como m-o p-fenilenodiamina,

con un C₂ a C₂₀, preferiblemente C₂ a C₁₄, ácido alifático dicarboxílico o mono-o dinitrilos de estos, tales como ácido sebásico, ácido decanedicarboxílico, ácido adípico, dinitrilo ácido sebásico, dinitrilo ácido decanoico o adipodinitrilo,

y dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros de estos,

monómeros u oligómeros de un C₆ a C₂₀, preferiblemente C₆ a C₁₀, diamina aromática, tal como m-o p-fenilenodiamina, con un C₂ a C₂₀, preferiblemente C₂ a C₁₄, ácido alifático dicarboxílico o

con un C₈ a C₂₀, preferiblemente C₈ a C₁₂, ácido aromático y carboxílico o derivados de estos, por ejemplo clorados, tales como ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o , preferiblemente ácido isoftálico o ácido tereftálico,

y dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros de estos,

monómeros u oligómeros de un C₆ a C₂₀, preferiblemente C₆ a C₁₀, diamina aromática, tal como m-o p-fenilenodiamina,

con un C₉ a C₂₀, preferiblemente C₉ a C₁₈, ácido arilalifático dicarboxílico o derivados de este, por ejemplo clorados, tales como ácido o-, n-o p-fenilenodiacético,

y dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros de estos,

monómeros u oligómeros de un C₇ a C₂₀, preferiblemente C₉ a C₁₈, diamina arilalifática, tal como n- o p-xililenodiamina,

con un C_2 a C_{20} , preferiblemente un C_2 a C_{14} , ácido alifático dicarboxílico o mono-o dinitrilos de estos, como ácido sebacico, ácido decanodicarboxílico, ácido adipico, dinitrilo ácido sebásico, dinitrilo ácido decanoico, o adipodinitrilo,

y dimeros, trimeros, tetrameros, pentámeros, o hexameros de estos,

monómeros u oligómeros de un C_7 a C_{20} , preferiblemente C_8 a C_{18} , diamina arilalifática, tal como m-o p-xililenodiamina,

con un C_6 a C_{20} , preferiblemente C_6 a C_{10} , ácido aromático dicarboxílico o derivados de este, por ejemplo clorados, tales como ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico o, preferiblemente, ácido isoftálico o ácido tereftálico,

y dimeros, trimeros, tetrameros, pentámeros, o hexameros de este,

monómeros, u oligómeros de un C₇ a C₂₀, preferiblemente C₈ a C₁₈, diamina arilalifática, tal como m- o p-xililenodiamina,

con un C₉ a C₂₀ preferiblemente C₉ a C₁₈, ácido arilalifático dicarboxílico o derivados de este, por ejemplo clorados, tales como o-, m- o p-ácido fenilenodiacético,

y dimeros, trimeros, tetrameros, pentámeros, o hexameros de este,

y homopolímeros copolímeros, mezclas e injertos tales como monómeros de inicio u oligómeros de inicio.

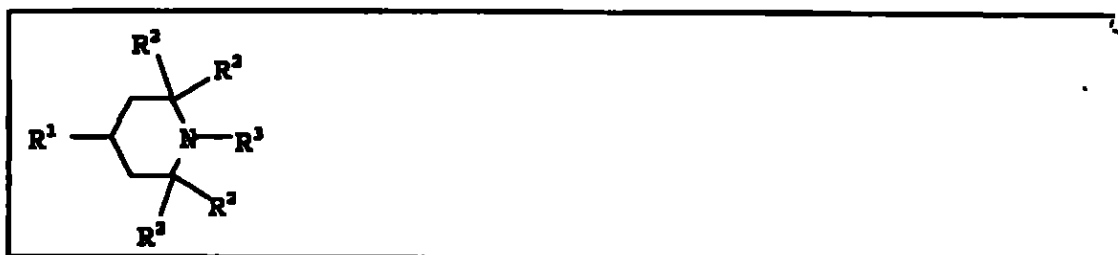
Los monómeros de inicio preferidos u oligómeros de inicio son aquellos en que se polimerizan para producir las poliamidas nylon 6, nylon 6,6, nylon 4,6, nylon 6,10, nylon 7, nylon 11, nylon 12 y los aramidos isoftalamida polimetafenileno o tereftalamida poliparafenileno, especialmente nylon 6 y nylon 6,6.

Sino se indica de otra manera, las proporciones en peso indicadas para los componentes (II), (III), (IV), (V) y

(VI) están basados en la cantidad del monómero (I), usado.

De acuerdo con la invención, la polimerización del monómero (I), es llevado en la presencia de un derivado de piperidina estéricamente impedido (II) el cual tiene un grupo capaz de la formación de amidas con respecto a la cadena principal polimérica de la poliamida (VIII), o las mezclas de esta.

Componentes apropiados (II) son preferiblemente aquellos de la formula



En la cual

R¹ Es un grupo funcional capaz de la formación de amida con respecto a la cadena principal polimérica de la poliamida (VIII),

Preferiblemente un grupo $-(NH)R^5$, en el cual R^5 es hidrógeno o C_1-C_8 alquilo o un grupo carboxílico, o un derivado de un carboxílico o un grupo $-(CH_2)_x (NH) R^5$, en el cual x es 1 a 6 y R^5 es hidrógeno o C_1-C_8 o un grupo $-(CH_2)_y COOH$, el cual y es 1 a 6, o un ácido derivado $-(CH_2)_y COOH$ en el cual y es 1 a 6,

especialmente un grupo $-NH_2$,

R^2 es un grupo alquilo, preferiblemente un grupo alquilo C_1-C_4 tal como metil, etil, n-propil, i-propil, n-butil, i-butil, o s-butil.

Especialmente un grupo metil, y

R^3 es hidrógeno, C_1-C_4 alquilo o $O-R^4$, el cual R^4 es hidrógeno o C_1-C_7 alquilo,

R^3 siendo hidrógeno en particular.

En tales componentes, el impedimento estérico usualmente previene que los grupos amino terciarios y

especialmente los grupos amino secundarios, de los sistemas de anillo de piperidina reaccionen.

Un compuesto preferido particularmente (II) es 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

De acuerdo con la invención, el compuesto (II) es usado en cantidades de por lo menos 0,01% en peso, preferiblemente de por lo menos 0,05% en peso y particularmente preferiblemente de por lo menos 0,1% en peso.

De acuerdo a la invención, el compuesto (II) es usado en cantidades hasta máximo 0,5% en peso, preferiblemente hasta 0,3% en peso y particularmente preferiblemente a lo sumo 0,2% en peso. De acuerdo a la invención, la polimerización del monómero (I) es llevado en la presencia de un componente (III) el cual tiene varios, tales como dos, tres o cuatro, preferiblemente dos, grupos aminos capaces de la formación de amidas con respecto a la cadena principal polimérica de la poliamida (VIII), o mezclas de estas.

Componentes apropiados (III) son provechosamente C_2 a C_{20} , preferiblemente C_2 a C_{12} , alquil diaminas tales como tetrametilenodiamina o, preferiblemente, hexametilenodiamina, C_6 a C_{20} , preferiblemente C_6 a C_{10} , diaminas aromáticas tales como m- o p-fenilenodiamina, o C_7 a C_{20} , preferiblemente C_8 a C_{18} , diaminas arilalifáticas tales como m- o p-xililenodiamina, o aquellos componentes los cuales son convencionalmente usados como reguladores de cadena en la polimerización del monómero (I). Hexametilenodiamina es particularmente preferido.

Tales componentes (III) pueden llevar sustitutos tales como halógenos, por ejemplo fluor, cloro o bromo, grupos de ácido sulfónico, o sales de este tales como litio, sodio o sales de potasio, o ellos pueden ser no sustituidos.

De acuerdo con la invención, el componente (III) es usado en cantidades de por lo menos 0,01% en peso, preferiblemente de por lo menos 0,05% en peso y particularmente preferiblemente de por lo menos 0.2% en peso.

De acuerdo a la invención, el componente (III)

Es usado en cantidades a lo sumo 0,5% en peso, preferiblemente a lo sumo 0,35% en peso y particularmente preferiblemente a lo sumo 0,25% en peso.

De acuerdo a la invención, la polimerización del monómero (I) es opcionalmente llevado en la presencia de un componente (IV) el cual tiene un grupo amino capaz de la formación de amidas con respecto a la cadena principal polimérica de la poliamida (VIII), o mezclas de esta.

Componentes apropiados (IV) son provechosamente C_2 a C_{20} , preferiblemente C_2 a C_{12} , alquilaminas tales como ciclohexilamina, C_6 a C_{20} , preferiblemente C_6 a C_{10} , monoaminas aromáticas tales como anilina, o C_7 a C_{18} , preferiblemente C_8 a C_{18} , monoaminas arilalifáticas tales como benzilamina, o aquellos componentes los cuales son convencionalmente usados como reguladores de cadenas en la polimerización del monómero (I).

Tales componentes (IV) pueden llevar sustitutos tales como halógenos, para por ejemplo fluor, cloro, bromo grupos ácidos sulfónicos, o sales de estas tales como litio, sodio o sales de potasio, o ellas pueden ser no sustituidas.

El componente (IV) puede ser provechosamente usado en cantidades de 0 a 0,5% en peso, preferiblemente de 0 a 0,35% en peso y particularmente preferiblemente de 0 a 0,25% en peso.

De acuerdo a la invención, la polimerización del monómero (I) es opcionalmente llevada en la presencia de un componente (V) el cual tiene un grupo de ácido carboxílico capaz de formación de amida con respecto a la cadena principal del polímero de la poliamida (VIII), o mezclas de estos.

Los compuestos adecuados (V) son ventajosamente C_2 a C_{20} , preferiblemente C_2 a C_{12} , preferiblemente C_7 a C_{11} , ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, o C_8 a C_{21} , preferiblemente C_9 a C_{19} , ácidos carboxílicos arilalifáticos, o aquellos compuestos que son convencionalmente utilizados por ejemplo, como reguladores de cadena en la polimerización del monómero (I).

Tales Componentes (V) pueden llevar sustitutos tales como halógenos, por ejemplo fluor, cloro, bromo grupos ácidos

sulfónicos, o sales de estas tales como litio, sodio o sales de potasio o ellas pueden ser no sustituidas.

El componente (V) puede ser provechosamente usado en cantidades de 0 a 0,5% en peso, preferiblemente de 0 a 0,35% en peso y particularmente preferiblemente de 0 a 0,25% en peso.

De acuerdo a la invención, la polimerización de el monómero (I) es opcionalmente llevada en la presencia de un componente (VI), diferente del monómero (I) el cual tiene varios, tales como dos, tres o cuatro, preferiblemente dos, grupos ácidos carboxílicos capaces de formación de amidas con respecto a la cadena principal polimérica de las poliamida (VIII), o mezclas de estas.

Componentes apropiados (VI) son provechosamente C2 a C20, preferiblemente C2 a C12, ácidos dicarboxílicos tales como ácido sebácico, ácido dodecanoico, ácido adípico, ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico o, preferiblemente, ácido adípico, C8 a C22, preferiblemente C8 a C12, ácidos aromáticos dicarboxílicos tales como ácidos benceno-y naftalenodicarboxílico, preferiblemente ácidos naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido isoftálico

ácido tereftálico, o C9 a C22, preferiblemente C9 a C20, ácidos arilalifáticos dicarboxílicos, o aquellos componentes los cuales son convencionalmente usados como reguladores de cadena en la polimerización del monómero (I). Ácido tereftálico y ácido isoftálico son particularmente preferidos.

Tales componentes (VI) pueden llevar sustitutos tales como halógenos, a por ejemplo fluor, cloro, bromo, grupos de ácidos sulfónicos, o sales tales como litio, sodio o sales de potasio, o ellas pueden ser no sustituidas.

Componentes preferidos (VI) son ácidos sulfonatados dicarboxílicos, especialmente ácidos sulfoisoftálico, y una de sus sales álcali metálicas, por ejemplo el litio, sodio o sales de potasio, preferiblemente sales de litio o sodio y particularmente preferiblemente la sal de litio.

El componente (VI) puede provechosamente ser usada en cantidades de 0 a 0,5% en peso preferiblemente de 0 a 0,35% en peso y particularmente preferiblemente de 0 a 0,25% en peso.

XO

Particularmente provechosamente como el componente (VI) puede ser usado en cantidades tales como la cantidad molar de los grupos ácido carboxílicos del componente (VI) capaz de la formación de amidas con respecto a la cadena principal polimérica de la poliamida (VIII) es menor que la cantidad molar de los grupos amino del componente (III) capaz de la formación de amida con respecto a la cadena principal polimérica de la poliamida (VIII).

De acuerdo a la invención, las cantidades de (I), (II), (III), (IV), (V) Y (VI) añadidas hasta el 100%.

De acuerdo a la invención, los componentes (II) (III), (IV), (V) y (VI) están añadidas a la cadena polimérica vía uniones amidas.

De acuerdo a la invención, la suma de los grupos amino de los componentes (II), (III) y (IV) capaz de la formación de amidas con respecto a la cadena polimérica es mayor o igual a, preferiblemente mayor que, la suma de los grupos ácidos carboxílicos de los componentes (II),

(V) Y (VI) capaz de la formación de amidas con respecto a la cadena polimérica.

Los componentes de la formula (II), (III), (IV), (V), y (VI) pueden ser añadidos a los monómeros de inicio (I) o la mezcla de la reacción de polimerización y puede ser añadida a la cadena principal polimérica de la poliamida por una reacción de por lo menos uno de los grupos en formación de amidas.

El proceso de acuerdo a la invención produce poliamidas con las propiedades provechosa mencionadas En la definición.

La polimerización o policondensación de los monómeros de inicio (I) en la presencia de los componentes (II), (II), (iv), (v), Y (VI) es preferiblemente llevada por los procesos convencionales. Así la polimerización de caprolactano como el monómero (I) en la presencia de (II), (III), (IV), (V) y (VI) pueden ser llevadas a cabo por ejemplo por los procesos continuos o por lotes descritos en DE-A 14 95 198, DE-A 25 58 480, DE-A 44 13 177, procesos de polimerización, interciencia, New York, 1977, pp. 424-467, y Handbuch der

Technischen Polymerchemie (Handbook of Industrial Polymer Chemistry), VCH verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993, pp. 546-554. La polimerización de la sal AH como (I) en la presencia de (II), (III), (IV), (V), y (VI) pueden ser llevados a cabo por el proceso convencional a lotes (Cf.: Polymerization Processes, Interscience, New York 1977, pp. 424-467, especialmente 444-446) o por el proceso continuo, por ejemplo de acuerdo a EP-A129 196. En principio, (II), (III), (IV), (V), y (VI) y los monómeros de inicio (I) pueden ser alimentados en el reactor separadamente o como una mezcla.

En otra incorporación preferida, la polimerización o policondensación por el proceso de acuerdo a la invención es llevada a cabo en la presencia de por lo menos un pigmento. Pigmentos preferidos son el dióxido de titanio, preferiblemente en la forma de una modificación anatase, o compuestos que tinturan de una naturaleza orgánica o inorgánica. Los pigmentos son preferiblemente añadidos en una cantidad de 0 a 5 partes en peso, especialmente de 0,02 a 2 partes en peso, basados en cada caso en 100 partes en peso de poliamida. Los pigmentos pueden ser alimentados en el reactor con materiales de inicio o separadamente. El uso de (II), (III), (IV), (V), y (VI)

(incluyéndolo como un constituyente de regulador de cadena) marcadamente mejora las propiedades del polímero comparado con un polímero el cual contiene únicamente pigmento y no compuestos (II), (III), (IV), (V), y (VI), únicamente pigmento y una combinación de compuestos (II), (III), (IV), (V), y (VI) caen fuera del proceso de terminado en la definición.

Los poliamidas de acuerdo a la invención pueden provechosamente ser usados para la producción de hilos, fibras, hojas, tejido textil y patrones. Hilos obtenidos de poliamidas, especialmente policaprolactano, por una rotación rápida en su eje a velocidades de estirado de por lo menos 4 000 m/min son particularmente ventajosas. Los hilo, fibras, hojas, tejido textil y patrones obtenidos usándolas poliamidas de acuerdo a la invención pueden tener una variedad de usos, por ejemplo o fibras para tapetes.

Ejemplos

El acondicionamiento o patronamiento de calor fue llevado por un proceso de acondicionamiento de calor

Horauf-Suessen heat-set en una unidad de terminado de hilo GVA 5000 con los siguientes parámetros:

Número de hilos: 6

Temperatura: 190-200-C

Tiempo de residencia 40-60 segundos

Punto de rocío: 88-98-C

El índice APHA fue determinado de acuerdo al estándar europeo EN 1557 contra el estándar pt-Co.

La viscosidad relativa fue determinada pesando 500

Mg de una muestra en un frasco graduado de 50 ml y llenándolo hasta la marca de 50 ml con 96% en peso de ácido sulfúrico. La muestra fue disuelta para dar una solución homogénea.

En un discometro Ubbelohde No. II, el tiempo de flujo entre la calibración máxima y mínima fue

XJ

determinada en $25^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$. Las medidas fueron repetidas hasta que tres mediciones sucesivas cayeron entre 0.3 segundos de rango. El tiempo de flujo fue determinado por el solvente en la misma manera. La viscosidad relativa (RV) fue determinada de acuerdo

$$Rv = T / T_0$$

Donde: T: tiempo de flujo de la solución [segundos]

T_0 : tiempo de flujo del solvente [segundos]

Las cantidades indicadas en los ejemplos para los componentes TAD, HMD y TPA son en % en peso basados en (I).

Ejemplos De comparación 1-2, Ejemplo 1

Los hilos fueron preparados de caprolactano como el monómero (I) con las composiciones mostradas en la tabla 1 y los valores APHA fueron determinados antes y después de la calibración del calor.

	TAD HMD	TPA	APHA Antes de la calibración	APHA Después de la calibración	RV Antes de la calibración	RV Después de la calibración
Compuesto Ejemplo 1	0,12 --	0,33	11	66	2,84	2,75
Compuesto Ejemplo 2	-- 0,32	--	27	45	2,75	2,72
Ejemplo 1	0,16 0,22	--	13	27	2,79	2,79

Tabla 1

TAD: 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina

HMD: hexametenodiamina

TPA: ácido tereftálico

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de poliamidas (VII) obtenible de monómeros (I) seleccionados de un grupo consistente de lactanos, ácidos ω -aminocarboxílicos, nitrilos ácidos ω -aminocarboxílicos, ω -aminocarboxamidas, sales ácidas ω -aminocarboxílicos, esteres ácidos ω -saminocarboxílicos, mezclas equimolares de diaminas y ácidos dicarboxílicos, sales ácidas /diamina dicarboxílicas, dinitrilos y diaminas, o mezclas de tales monómeros, donde la olimerización de los monómeros (I) es llevado a cabo en la presencia de

(II) 0,01 a 0,5% en peso de un derivado de piperidina estéricamente impedido el cual tiene un grupo funcional capaz de la formación de amidas con respecto a la cadena principal polimérica del poliamida (VII),

(III) 0,01 a 0,5% en peso de un componente el cual tiene varios grupos amino capaces de la formación de amidas con respecto a la cadena principal polimérica de la poliamida (VII),

y opcionalmente un compuesto seleccionado del grupo consistente de

un compuesto (IV) el cual tiene un grupo amino capaz de la formación de amidas con respecto a la cadena principal polimérica de la poliamida (VIII),

un compuesto (V) el cual tiene un grupo ácido carboxílico capaz de la formación amida con respecto a la cadena principal polimérica de la poliamida (VII),

y un compuesto (VI) diferente del monómero (I), el cual tiene varios grupos ácido carboxílicos capaces de la formación amida con respecto a la cadena principal polimérica de la poliamida (VII),

o mezclas de estas,

las cantidades de (I), (II), (III), (IV), (V), y (VI) añadidas hasta el 100%, los componentes (II), (II), (III), (IV), (V), y (VI) siendo pegados a la cadena polimérica vía uniones amidas, y la suma de los grupos amino de los componentes (II), (II), (IV) capaces de la formación amida con respecto a la cadena polimérica siendo mayores

o iguales a la suma de los grupos ácido carboxílicos de los componentes (II), (V) (VI) capaces de la formación de amidas con respecto a la cadena polimérica .

2. Un proceso como se reivindicó en la reivindicación 1 donde el componente (III) tiene dos grupos aminos capaces de la formación con respecto a la poliamida (VIII).

3. Un proceso como se reivindicó en la reivindicación 1 o 2 donde hexametileno de amina es usado como un componente (III).

4. Un proceso como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina es usada como un componente (II).

5. Un proceso como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde el componente (VI) tiene dos grupos ácido carboxílicos capaces de la formación amida con respecto a la poliamida (VIII).

6. Un proceso como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 donde un ácido dicarboxílico sulfanatado es usado como el componente (VI).

7. Un proceso como se reivindicó en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde el ácido sulfoisoftálico o una de sus sales es usada como un componente (VI).

8. Una poliamida (VIII) obtenible por un proceso como reivindicación en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. El uso de una poliamida (VIII) como una reivindicación en la reivindicación 8 para la producción de fibras, tejidos textiles y patrones.

10. Una fibra obtenible de una poliamida (VIII) es reivindicada en la reivindicación 8.

11. Un tejido textil obtenible de una poliamida (VIII) como se reivindicó en la reivindicación 8.

12. Un patrón obtenible de una poliamida (VIII) como se reivindicó en la reivindicación 8.

RESUMEN

Un proceso para la preparación de poliamidas nuevas, el uso de tales poliamidas para la producción de fibras, hojas y patrones, y fibras hojas y patrones obtenibles de tales poliamidas, son suministradas.

BOGOTÁ - COLOMBIA

REPRESENTACION Y PODER

Yo (nosotros), abajo firmado (s)

BASF Aktiengesellschaft

domiciliado(s) en Ludwigshafen, República
Federal de Alemania

por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11518; y EMILIO FERRERO, tpa. 31929; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el párrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como nuestros representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, y bajo las mismas reglas, conferimos poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas y de servicios; el depósito de nombres comerciales y enseñas; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de oposición, cancelación, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y juicios que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, desistír, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos hechos por agentes oficiales.

Dado y firmado hoy 17 de marzo de 1989

en D-6700 Ludwigshafen

BASF Aktiengesellschaft

Firma
ppa. Welzel

(Für Patente, Modelle und Zeichnungen; Warenzeichen und Servicezeichen; Handelsnamen und -zeichen).

VERTRETUNG UND VOLLMACHT

Ich (wir) unten Unterzeichnender (de)

BASF Aktiengesellschaft

wohnhaft in Ludwigshafen, Republica Federal de Alemania

verleihen durch dieses Schreiben an GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11518; und EMILIO FERRERO, tpa. 31929; wohnhaft in der Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Kolumbien, um die Verfügung des Absatzes 1 im Artikel 543 des Handelsgesetzbuch zu beachten, der erste als Hauptvertreter und die übrigen als Stellvertreter, beziehungsweise, als unsere Vertreter in allen was sich auf das industrielle Eigentum bezieht, berechtigt Malungen zu empfangen und gerichtliche und ausssergerichtliche Bevollmächtigte zu ernennen. Der erste Stellvertreter wird den Hauptvertreter ersetzen wegen zeitweiligen oder definitiven Abwesenheit oder Hindernisses des ersten. Dieselbe Regel wird angewandt werden wenn der zweite Stellvertreter den ersten ersetzen muss, oder der dritte den zweiten. In solchen Fälle der Hauptvertreter, oder der erste oder der zweite Stellvertreter, beziehungsweise, oder beide, werden ihre Absicht aussprechen um nicht die Vertretung ausüben mittelst Aussage notariell beglaubigt in Kolumbien, oder vor Notar oder vor einem anderen öffentlichen Beamten, oder Kolumbianischen Konsul im Auslande; und wenn es ein Hindernis sei, mittelst der betreffenden Beglaubigung. Wenn einer der Genannten immerfort abwesend wäre, der Folgende wird ihn ersetzen. Im Falle dass die Abwesenheit oder das Hindernis des Hauptvertreters, oder diejenigen seines ersten, zweiten oder dritten Vertreters, beziehungsweise, beendet, einer oder anderen, ordnungsgemäss werden die Vertretung ausüben und sie zu sich nehmen nur auf Grund sie auszuüben, mit Aufhören zur Zeit der Ausübung der Vertretung durch den ersten, den zweiten oder den dritten Stellvertreter beziehungsweise.

Ausserdem, und unter diesen Regeln, wir verleihen den genannten Rechtsanwalte die Vollmacht, und um den Schutz meines (unseres) industriellen Eigentum zu erhalten, und gegen den unlauteeren Wettbewerb; zu diesem Zweck Ich (wir) die genannten Bevollmächtigten ernenne(n), damit sie uns vor beliebigen Institutionen oder Personen, die die Rechtsprechung ausüben oder nicht, vor allem vor denen mit Verwaltungs, streitigem Verwaltungs, und juristischem Charakter, in allen was sich auf folgende Angelegenheiten bezieht, zu vertreten: a) Erlangung von Patenten, Modellen und Zeichnungen; Registrierung von Waren-, Sammel-, Defensive- und Servicezeichen; Aufbewahrung von Handelsnamen und -zeichen; ihre Erneuerung und Übertragung, Namen und Wohnstandsänderung, freiwillige Annullierung und die Registrierung von Vertraglizenzen; b) Die Oppositionsklagen, Annullierung, Ungültigkeit, Vorsichtmassnahmen, Lizenzen und im allgemeinen die Zivil-, Straf-, Verwaltungs- oder streitigen Verwaltungsprozesse, die mit diesen Rechten verbunden sind, Aktionen und Verhandlungen, die wir vorantreiben werden; c) damit sie in allen als Notar, Konsul, oder öffentlichen Beamten dieses Mandat erstellen, ratifizieren, transigieren, annullieren, empfangen, empfangen, empfangen, empfangen und gerichtliche Bevollmächtigte ernennen, und die Handlungen der öffentlichen Vertreter bestätigen.

Unterzeichnet heute am 17. März 1989

in D-6700 Ludwigshafen

PABLO GONZALEZ BARAJAS
NOTARIO (E)

Unterschrift
ppa. Richters



U R Nr 1407/89

Ich beglaubige hiermit die Echtheit der vorstehend
eigenhändig vor mir vollzogenen Unterschriften der für
die Firma BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein
handelnden Herren

- 1 Dr Gunther W e l z e l , Chemiker in
Ludwigshafen am Rhein,
- 2 Dr Peter R i c h t e r s , Chemiker in
Ludwigshafen am Rhein

Die Herren Dr Welzel und Dr Richters sind mir persönlich
bekannt

Aufgrund heutiger Einsichtnahme in das Handelsregister
beim Amtsgericht Ludwigshafen am Rhein HR B 3000 be-
scheinige ich, daß die Herren Dr Welzel und Dr Richters
als Prokuristen gemeinschaftlich zur Vertretung und
Zeichnung der Firma BASF Aktiengesellschaft mit dem
Sitz in Ludwigshafen am Rhein berechtigt sind

Ludwigshafen am Rhein, den 17 März 1989



17. 3. 89
am 07. 17. 89
CSB 17. 3. 89

Die Echtheit vorstehender Unterschrift des Notarassessors

Thomas W a l t e r

als amtlich bestellter Vertreter des Notars Justizrat Dr Kohler
in Ludwigshafen am Rhein und die Echtheit des beigedruckten
Dienststempels werden hiermit bestätigt. Zugleich wird bescheinigt,
daß der Vorgenannte zur Vornahme der Amtshandlung befugt war

Frankenthal (Pfalz), den einundzwanzigsten März neunzehnhundert-
neunundachtzig

Präsident des Landgerichts

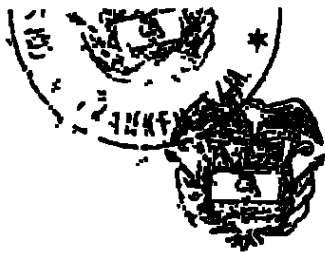
(Franz Serfas)



Kostenvermerk Gebühr 20 -- DM

LUZ APWALA NEUTHER
17. 3. 89
17. 3. 89
17. 3. 89





CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

Nº-0077

El suscrito Cónsul General de Colombia en Frankfurt
am Main, República Federal de Alemania, vistos los
documentos presentados por los interesados,

C E R T I F I C A -

Que el señor Thomas Walter-----
quien como Notario en Ludwigshafen am Rhein-----
autenticó la(s) firma(s) del(os) signatario(s) del
Poder precedente, ejercía las funciones indicadas y
su firma corresponde a la registrada ante el Tribunal Re-
gional de Frankenthal (Pfalz)-----
que la compañía PASF Aktiengesellschaft-----
es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes
de la República Federal de Alemania y cumple su objeto
conforme a las mismas, que el(los) señor(es) Dr Gunther
WELZEL y el Dr Peter RICHTERS-----
quien(es) en sus carácter(es) de apoderados-----
----- y cuya(s) firma(s) fué
(fueron) autenticada(s) ante el Notario Thomas Walter----

----- su(s) representan-
te(s) legal(es) en este país.

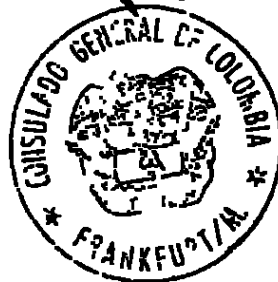
El Cónsul General no asume responsabilidad por el con-
tenido del documento.

Esta Certificación se expide en Frankfurt am Main,
el seis de Abril de mil novecientos ochenta y nueve

Frankfurt a M 06 ABR 1989

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

Por 403 6 - de Ley 88 N.º



Nº-0077

Martha N. de Sandoz
Cónsul General de Colombia

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

Boletín No. 856

12 JUN 1964

Martha Nino

SECRETARÍA DE RELACIONES EXTERIORES

BOGOTÁ, D. C.

[Signature]

BOGOTÁ, D. C.

12 JUN 1964

COMO NOTARIO SEXTO (E) DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA

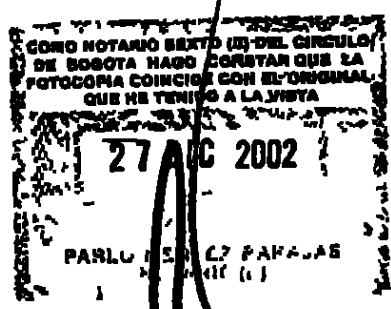
27 DIC 2002

PABLO MENDEZ BARAJAS

NOTARIO (E)

11/11/11

11/11/11



Die konsularische Legalisierung ist notwendig

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL COLOMBIANO Según los artículos 65 del C de P C y 480 del C de Co, si el poderdante es una sociedad, el señor Cónsul debe certificar que tuvo a la vista las pruebas de su existencia, que ejerce su objeto social, que quien confiere el poder es su representante y puede otorgar poder, seguidamente autenticar la firma de éste



CON EL SEÑALADO EN EL
CON EL SEÑALADO SEXTO (E) DEL CIRCULO
DE LA FOLIA, MODO CONSTAR QUE LA
ESTE COMO CANCELE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
27 DEC 2002
PABLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO (F)

את



SECRET

Certifico, por haber tenido a la vista el registro de comercio HR B 3000, del juzgado de Ludwigshafen, que los doctores Wlzel y Richters, en su calidad de apoderados, están facultados para representar conjuntamente y firmar por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, con sede en Ludwigshafen

Ludwigshafen am Rhein, 17 de marzo de 1989

(sello redondo.)

Dr Siegfried Kohler

Fdo firma ilegible

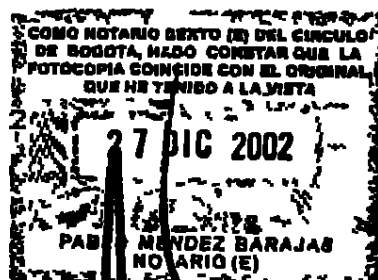
Notario de Ludwigshafen

Th Walter

Asesor del notario como representante oficialmente designado del notario Dr Siegfried Kohler

Se certifica la autenticidad de la firma anterior del asesor del notario, consejero de justicia Dr Kohler, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein, y la del sello oficial que la acompaña. Al mismo tiempo se certifica que el mencionado notario estaba facultado para realizar ese acto oficial

Frankenthal (Pfalz), veintiuno de marzo de mil novecientos ochenta y nueve



LUZ ARRIAGA U=100/100
TRADUCCION
Notar el día 5 de marzo de 1989

El Presidente del Tribunal Regional

Fdn • firma ilegible (sello redondo)

(Franz Serfas)

El Presidente del Tribunal Regional
de Frankenthal (Pfalz)

Nota: Derrechos 20,-- DM

EN ESPAÑOL: La legalización de las firmas anteriores por el
Consulado de General de Colombia en Frankfurt, bajo el No
0077 (Certificación consular) del 6 de abril de 1989 y del
Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el No
85061 del 24 de abril de 1989

Pagado impuesto de timbre US\$ 6,00

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en
los archivos de estas oficinas para su confrontación

Bogotá, 26 de abril de 1989

LUZ ARRIAGA DE HERSEN
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
Bogotá clón No 559 Profesional

CCM...
LOCOT...
12 S 2012

Luz Arriaga de Hersen

05 AGO 1999

SANTAFÉ DE BOGOTÁ

NOTARIO MENDEZ BAHAJAS

27 DIC 2002

PABLO MENDEZ BAHAJAS
NOTARIO (E)

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

Bogetia 28 APR 1985 No. 8801

JOSE ORTIZ

Qui el señor
LUZ DE HEREDIA
 cuya firma aparece al pie del presente
 documento, declare que en esa fecha
 las firmas son las verdaderas.

Secretaría de Relaciones Exteriores
 Dirección Consular
 Encargado

NOTARIO SECTO (N) DEL CIRCULO
 EL DOCTOR PABLO CONZAR QUE LA
 FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
 QUE SE TENIO A LA VISTA

27 DIC 2002

PABLO MC NEZ BARAJAS
 NOTARIO (E)

881051599954



DECLARACION Y PAGO DEL IMPUESTO D TIMBR NACIONAL

16 013 01 000045 1

16 013 01 000045 1

DATOS GENERALES	① Administración de Impuestos de BOGOTA		Código 0,3	② Teléfono 2120100
	③ Documento de identificación (marque X) C.C. o T.I. ☐ NIT ☒ No. 860041367		④ Apellidos y Nombre o Razón Social de las partes (máximo 80 caracteres). CAVELIER ABOGADOS	
	⑤ Documento de identificación (marque X) C.C. o T.I. ☒ NIT ☐ No. 19'301.629		⑥ Apellidos y Nombre o Razón Social de las partes (máximo 80 caracteres). FORERO ROCHA JAIME	
	⑦ Dirección (de la persona o entidad identificada en la celda 4) Cra 4a. No. 72-35		Municipio BOGOTA	Departamento CUNDINAMARCA
CONCEPTO	⑩ Relación oficial tipo(a) de documento(s), indicando número, fecha, valor y naturaleza de la transacción. TIMBRE TRADUCCION OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 26 DE 1989 PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER COLO 0361-52-218-8			
	REVISADO SECCION DE NEGOCIOS GENERALES BOGOTA			

FIRMA	Responsable del pago		1 VALOR DEL IMPUESTO A PAGAR VP 750	
	Nombre		2 Sanciones VS -	
	C.C. No. 19301629		3 Impuesto de mora IM -	
			4 TOTAL A PAGAR (sumar celdas 2 + 3) TP 750	
		Cheque ☐ No. ☐		Código Banco ☐
		COMO NOT... FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A VISTA 27 DIC 2002 PABLO NEHEC DARAJAS NOTARIO		1 037 444 750 00
		CONTRIBUYENTE		CON PAGO

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 4ª No 72 35
BOGOTA 8 COLOMBIA

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL CAVE

TELEFONO (57) (1) 2120100

CABLES CAVELEYES

TELEFAX (1) 2308550
TELEX (23) 7467
A C UC

Señor Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E S D

Poderdante BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Poder conferido el 17-03-89

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, atentamente manifiesto a Usted que sustituyo el poder conferido en el doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No 31 929, con todas las facultades que me fueron conferidas

Hago la anterior sustitucion conforme al articulo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento

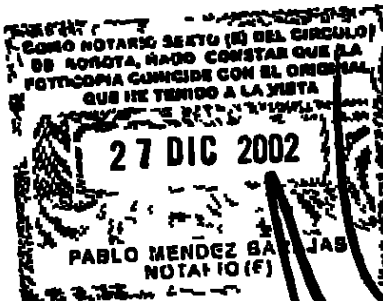
Señor Jefe,

GERMAN CAVELIER

T P A No 832

C C No 2 877 924 de Bogota

Acepto



EMILIO FERRERO

T P A No 31 929

C C No 438 019 de Usaquen

2e-780-2

DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1ro. del Decreto 2282 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de Bogotá, compareció, el Doctor SM/11/10 F. GARCIA

quien exhibió la cédula de ciudadanía número 6739.91
expedida en USAQUIN y la tarjeta profesional
número 31.929 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: P. P. MUÑOZ (Apariente)
y declaró que la firma que aparece en el documento es suya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

- 6 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1ro. del Decreto 2282 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de Bogotá, compareció, el Doctor Garcia

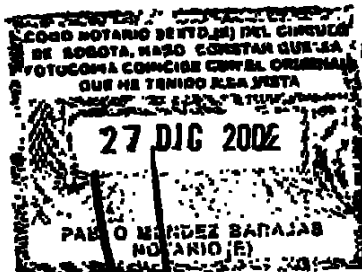
quien exhibió la cédula de ciudadanía número 2072924
expedida en BK y la tarjeta profesional
número 632 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: División Nueva Creación
y declaró que la firma que aparece en el documento es suya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

01 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



H



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

REGISTRO PATENTAL DE MARCA : 02 - 01781
FECHA : 01/01/2002

Superintendencia de Industria y Comercio
Radicacion : 02116952 60000000
Fecha (MD): 2022-12-27 17:46:36
Folios: 66

Tramite : 011 FCT-PATENT 379 FASE MARCI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

REPRESENTANTE	TIPO MARCA	PAIS	CUENTA	NO. MARCA	FECHA MARCA	NO. MARCA
BRUNO MARCA	COMERCIALIZACION	BRUNO MARCA	050-00110-6	3177777	2011/01/01	20,578,000.00

00000 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0

DATA	DESCRIPCION	MONEDA	TOTAL MONEDA
1	00000-01-01 000000000	1	TRAMITE DE SOL. DE PATENTE DE IN
			TOTAL :

CON: TERCEROS DE TERCERA Y CUARTA MARCA

RESPONSABLE : 

RECIBO DE MARCA RECIBIDO AL EXCELENTE AL

010 00361-041-003-3 Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 350 5220
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

		USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION	MODELO DE UTILIDAD	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.		()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.		()	()
- Descripción de la invención.		()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes.		()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.		()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()			
- Indicación de que se solicita el registro de 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 ()			
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.		()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.		()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado		()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.		()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()

Firma Responsable:

SUPERINDUSTRIA Y CIENCIA

Folios: 60

Fec/Radicación: 02116352 00000000

Fecha (RECIBO): 2002-12-27 17:46:36

Trámite: 011 PCT-PATENT 379 FASE NUCI 411 PRESENTAC

Dependencia: ECEN DIVISION DE NUEVAS CREACIONES