



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



12 117314 00

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Radicación : 02117314 00000000

Folios. 46 acción

Fecha (M/D): 2002-12-30 18:01:30

Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC

Dependencia 2220 DIVISION DE MARCAS COMERCIALES

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 CORPORATION sociedad constituida y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América Dirección 3000 Continental Drive-North Mount Olive, New Jersey 07828-1234 Estados Unidos de América Domicilio Mount Olive, New Jersey Estados Unidos de América	IDENTIFICACION C C ☐ NIT ☐ C E ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre EMILIO FERRERO Dirección Carrera 4ª No 72-35 Teléfono 347 36 11 Fax 217 92 11 E-mail clientes@camvp.com Domicilio Bogotá Colombia	IDENTIFICACION C C ☒ NIT ☐ C E ☐ Otro ☐ Cual _____ Número <u>438.019</u> T.P. <u>31.929</u>
4 INVENTOR (ES) (72)	1- Otto M ILG 6 Westwood Road Asheville North Carolina 28803 Estados Unidos de América 2- Harry Y HU 15 Spring Cove Road Arden, North Carolina 28704 Estados Unidos de América 3- Scott R. BRANK Weaverville North Carolina 28704 Estados Unidos de América	
5 PCT (86) Solicitud Internacional No <u>PCT/EP01/06603</u> Fecha <u>12 de junio de 2001</u> Publicación Internacional No <u>WO 02/04561 62</u> Fecha <u>17 de enero de 2002</u>		
6 Título (54) <u>TRATAMIENTO DE POLIAMIDA CON ÁCIDO, ANHIDRIDO O AMINA DE FASE GASEOSA</u>		
7 Clasificación Internacional (51) <u>C08L 77/00</u> / <u>D06M 13/184</u>		

8	Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	SI ☒ NO ☐	US	10 de julio de 2000	09/613 042

9

Comprobante de pago No 02-84-752 Fecha 18 de diciembre de 2002

10

Anexos

☒

Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 378 000 oo

☐

Comprobante de pago por reivindicación de prioridad

☒

Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica

☒

Podemos 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-ld-107



CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

10 EAST 46TH STREET NUEVA YORK, NY 10017

TEL (212) 370-0004 FAX (212) 972-1725

LA SUSCRITA CONSUL DE COLOMBIA

VISTOS LOS DOCUMENTOS PRESENTADOS POR LOS INTERESADOS

C E R T I F I C A

Que ante el (la) Sr (a) **JOAN BRAMHALL**, County Clerk of Morris del estado de New Jersey, se encuentra registrado como notario (a) Publico (a) de y para el Estado de Nueva Jersey, Estados Unidos de America, el Sr(a) **KARIN A NORRMAN**, quien ejerce las funciones allí expresadas y que la firma y sello que aparece en el documento como suyos, son los que usa y acostumbra en sus actos oficiales,

Que quien firma el precedente documento Sr (a) **BRIAN W STEGMAN**, quien esta facultado (a) en su calidad de Representante legal de **BASF CORPORATION**, Compañia debidamente constituida y existente bajo las leyes del estado de Delaware, USA,

Que ha tenido a la vista los documentos probatorios de los hechos citados por el Notario Publico, los cuales forman parte integral del presente documento

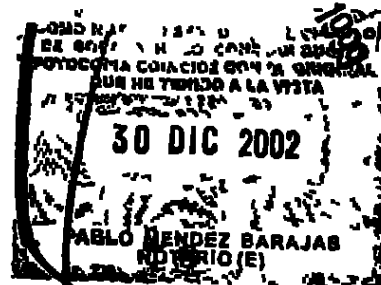
Se expide la anterior certificación de conformidad con el articulo 259 delCodigo de Procedimiento Civil y 480 del Código de Comercio y a solicitud del interesado a los 24 dias del mes de Junio de 1998

NO SE ASUME RESPONSABILIDAD POR EL CONTENIDO DEL DOCUMENTO ADJUNTO

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE Y DERECHOS CONSULARES

VALOR CINCUENTA Y SIETE DOLARES US\$57.00 RECIBO No. 206992 -2

MARTHA LYA CORDOBA R
Cónsul





MINISTERIO DE RRI ALIADO
EXTERIORIS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD POR TEXTO

99 JUL -8 PM 12:35

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFÉ DE BOGOTÁ

Martha Cardona
CALLE 111 N.º 111-111
BOGOTÁ D.C. 111-111
LUGAR DE FIRMAS INDICADAS

CONSEJO DE LA VIDA
DE BOGOTÁ D.C. 111-111
FOTOCOPIA DE LA ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
30 DIC 2002
PABLO MENDEZ PARAJAS
NOTARIO (C)

REPRESENTACION Y PODER

For patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, slogans.

Para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, lemas comerciales.

REPRESENTATION AND POWER OF ATTORNEY

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

of/domiciliado (s) en 3000 Continental Drive-
North Mount Olive, New Jersey 07828-1234,
United States of America,

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO tpa. 831, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (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 suplentes, 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, confiero (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, así como los tribunales de arbitramento en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales, el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, variedades vegetales y denominaciones de origen, su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria, y el registro de licencias de uso de esos derechos, b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos, acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistirse, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

In due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRER, tpa. 31929, GONZALO PERDOMO, tpa. 831, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4ª N° 72-35 Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad, and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case and the mere fact of its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above-named attorneys-at-law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs, the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, vegetal varieties and denominations of origin, its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights. b) Actions of unfair competition, protection of industrial property, oppositions or observations, administrative or judicial cancellation, nullity, infringement, and in general the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights and actions and suits instituted by the (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, renunciate, and ratify acts done by representatives without a Power of Attorney.

Given and signed this/Dado y firmado hoy _____

In/en _____

Signature

Firma

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los 2 días del mes de JUNIO de 19 99
ante mí Notario Público del Estado de New Jersey
compareció(eron) personalmente Brian W Stegman

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

Notario Público — Notary Public

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy, 2 de JUNIO de 19 99
compareció(eron) ante mí
Brian W Stegman

a quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este documen-
to en representación de la Sociedad/compañía
denominada BASF CORPORATION

Certifico

1 Que he visto los siguientes documentos *
Certificado de Constitución Delaware, Estados
Unidos de América, 11 de agosto, 1977
Consentimiento unánime por Escrito de la Junta
Directiva de Parsippany, New Jersey, EE.UU.,
20 de diciembre de 1991

* Que dichos documentos prueban lo siguiente:
QUE HE VISTO A LA VISTA

2.1 Que BASF CORPORATION
es una Sociedad/compañía legalmente constituida y existente
de acuerdo con las leyes de Delaware
PABLO MENDEZ BARRAJAS
NOTARIO (E)

2.2 Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es
3000 Continental Drive- North Mount Olive,
New Jersey 07828-1234, Estados Unidos de
América.

2.3 Que el objeto u objeto para los cuales se otorga el presente
poder están comprendidos dentro del objeto social de la
mencionada Sociedad/Compañía

2.4 Que el(los) Sr (Sres) Brian W Stegman

está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder

Ciudad Mt Olive
Estado New Jersey
Hoy 2 de junio de 19 99

Notario Público — Notary Public

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen.

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

On this 2 day of June 19 99
before me a Notary Public of the State of New Jersey
personally appeared Brian W Stegman

to me known, and known to me to be the person(s) who
executed that foregoing document, and who has(have) legal
capacity to execute it.

KARIN A. NORRMAN
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
My Commission Expires 7/2/2001
LICENSE NO 51744



NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this 2 day of June 19 99
appeared before me
Brian W Stegman

who(m) I know personally and who(m) signed this document as
representative(s) of the Corporation/Company
named BASF CORPORATION

I Certify

1 That I have seen the following documents *
Certificate of Incorporation Delaware,
United States of America, August 11, 1977
Unanimous Written Consent of Board of
Directors, Parsippany, New Jersey, U.S.A ,
December 20, 1991.

2. That the above documents duly prove the following

2.1 That BASF CORPORATION
is a Corporation/Company legally constituted and in existence
in accordance with the laws of Delaware

2.2 That the domicile of said Corporation/Company is
3000 Continental Drive- North Mount Olive,
New Jersey 07828-1234, United States of
America.

2.3 That the purpose or purposes for which the present Power
of Attorney is granted are comprised within the corporation
purposes set forth in the charter of the mentioned
Corporation/Company

2.4 That Mr (Messrs) Brian W Stegman

is(are) authorized to grant the present Power of Attorney

City Mt Olive
State New Jersey
This 2 day of June 19 99

KARIN A. NORRMAN
NOTARY PUBLIC OF NEW JERSEY
My Commission Expires 7/2/2001
LICENSE NO 51744

* Documents must be identified with date and origin



STATE OF NEW JERSEY
COUNTY OF MORRIS



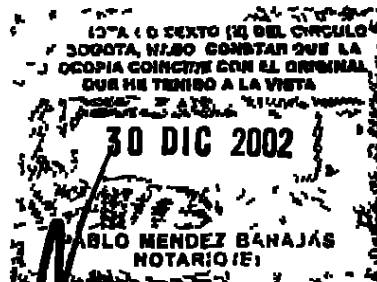
I Joan Bramhall, Clerk of the County of Morris holden in and for said County do hereby certify the notary herein set forth by whom the foregoing proof acknowledgment or affidavit taken and certified was at the time of taking such proof acknowledgment or affidavit a NOTARY PUBLIC duly commissioned sworn and residing in said County and State and was such officer of this State, authorized to take and certify said proof acknowledgment or affidavit as well as to take and certify proofs of acknowledgments of deeds for conveyance of lands, tenements or hereditaments and other instruments in Writing, to be recorded in said State and full faith credit are and ought to be given to his/her official acts and I am well acquainted with the handwriting of said Notary and believe the signature to the instrument to which the certificate is attached is his/her genuine signature

Karin A. Norman Notary

In Testimony Whereof I have set my hand and affixed the seal of said Court and County at Morristown

Dated 14 June 1999

Joan Bramhall County Clerk
Dorville Gerson Special Deputy Clerk



**CERTIFICACION NOTARIAL
Y AUTENTICACION CONSULAR**

1 Es necesaria la legalización con certificado notarial El Notario Público debe certificar

1 1 Que la compañía está legalmente constituida y actualmente existente

1 2 Su domicilio

1 3 Que el propósito del poder está incluido en el objeto social de la compañía

1 4 Que el poderdante está autorizado para dar el poder en nombre de la compañía

2 Los documentos que hay que mostrarle al Notario Publico para probar los puntos anteriores, deben estar expresados en el Certificado Notarial con fecha y origen

2 1 Respecto a los puntos 1 1, 1 2 y 1 3 sugerimos referirse a los artículos de constitución con fecha y lugar de otorgamiento, y

2 2 Para el punto 1 4 sugerimos mencionar la resolución de la Junta Directiva o los estatutos, según los cuales la persona que otorga el poder está autorizada para ello

3 Enseguida el Señor Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Publico

**NOTARIAL CERTIFICATION AND
CONSULAR AUTHENTICATION**

1 Notarial legalization is necessary The Notary Public must certify

1 1 That the company is legally constituted and presently existent

1.2. Its place of business

1 3 That the purpose of the Power-of-Attorney is included in the activities of the company

1 4 That the grantor is empowered to give the Power of Attorney in the name of the company he represents

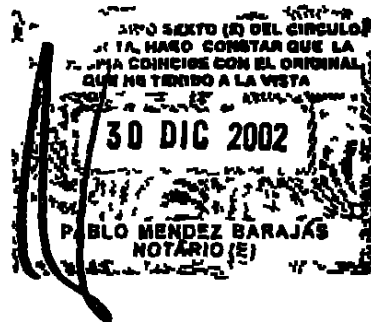
2 The documents which the Notary Public had before him to prove the above points must be listed by him in the Notarial Certificate with dated and origin

2 1 In connection with points 1 1, 1.2 and 1 3 we suggest referring to the articles of incorporation with date and place of execution

2 2 For point 1 4 we suggest to mention the resolution of the Board of Directors and/or the by-laws whereby the person who grants the Power of Attorney has been authorized to give it

3 Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL COLOMBIANO Según el artículo 259 del C de P C el Señor Cónsul debe autenticar la última precedente autenticación



82

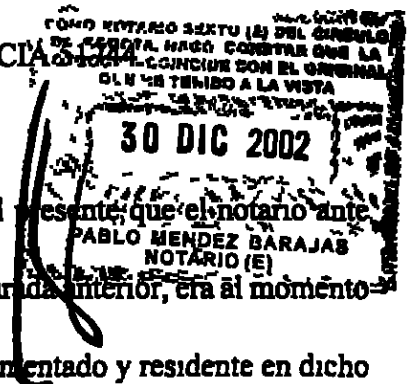
TRADUCCIÓN OFICIAL 078-99 REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA,
TRADUCTOR OFICIAL, AUTORIZADO POR RESOLUCION 541 DEL MINISTERIO DE
JUSTICIA DE FECHA 27 DE FEBRERO DE 1976 Y DEBIDAMENTE REGISTRADO ANTE
EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES DE COLOMBIA

DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL MEDIANTE EL CUAL BASF
CORPORATION, EMPRESA DOMICILIADA EN 3000 CONTINENTAL DRIVE- NORTH
MOUNT OLIVE, NEW JERSEY, 07828-1234, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA, OTORGA
PODER A EMILIO FERRERO, TPA 31929, GONZALO PERDOMO, TPA 831, LUZ
CLEMENCIA DE PAEZ, TPA 23555 Y A GERMAN CAVELIER, TPA 832 OTORGADO Y
FIRMADO FIRMA ILEGIBLE

CERTIFICADO NOTARIAL DE FECHA 2 DE JUNIO DE 1999 PARA CERTIFICAR LA
COMPARECENCIA PERSONAL DE BRIAN W STEGMAN PARA OTORGAR ESTE PODER.
FIRMADO B STEGMAN SELLO NOTARIO PUBLICO DE NUEVA JERSEY MI CARGO
VENCE EL 7/2/2001 LICENCIA 51744

CERTIFICADO NOTARIAL PARA CERTIFICAR LA EXISTENCIA LEGAL Y EL
DOMICILIO DE LA EMPRESA BASF CORPORATION COMO LA CAPACIDAD DE BRIAN
STEGMAN PARA OTORGAR EL PRESENTE PODER DADO EN MT OLIVE, NUEVA
JERSEY EL 2 DE JUNIO DE 1999 FIRMADO KARIN A NORRMAN, NOTARIO PUBLICO
DE NUEVA JERSEY MI CARGO VENCE EL 7/2/2001 LICENCIA 51744
ESTADO DE NUEVA JERSEY, CONDADO DE MORRIS

Yo, Joan Bramhall, escribano del condado Morris, certifico por el presente que el notario ante
quien se tomó y certifico la prueba, reconocimiento o declaración jurada anterior, era al momento
de tomar la misma un notario publico debidamente nombrado, juramentado y residente en dicho
condado y estado, y que en calidad de funcionario de este estado, estaba debidamente autorizado
para tomar y certificar dicho documento, así como también para certificar las pruebas de
reconocimientos de escrituras para transferencia de tierras, finca raíz o heredades y otros
documentos escritos que vayan a registrarse en dicho estado. Además que sus actos oficiales
merecen pleno crédito y fe y que conozco bien la caligrafía de dicho notario y además que opino



que la firma en el documento adjunto es su firma genuina Firmado Karin A Norman, notario

En testimonio de lo anterior, he firmado y fijado el sello de esta corte y condado en Morristown

Fechado 14 de junio de 1999 Firmado JB, escribano del condado Firmado Escribano especial suplente

Diligencia del 24 de junio de 1999 del Consulado General de Colombia en Nueva York, mediante la cual se certifica la firma y funciones de Joan Bramhall, escribano del condado de Morris y de Karin A Norrman, consul Ademas para certificar que Brian W Stegman esta facultado como representante legal de BASF CORPORATION para firmar el documento adjunto

Pagado impuesto de timbre y derechos consulares Firmado Martha Lya Cordoba R, consul

La firma y funciones de Martha Córdoba se encuentran autenticados mediante diligencia 277119 del 8 de julio de 1999 por el Ministerio de Relaciones Exteriores Firmado Jefe de legalizaciones Santafe de Bogota, D C

Es traduccion fiel y completa, de la cual se deja copia en nuestras oficinas para propósitos de comprobacion

COLO 11577-801-001-3

WPCL002G ID 743

Bogotá, 16 de julio de 1999

Eduardo Calado N

NO SE ASUME
RESPO: CATH IUDU DEL TEXTO
99 JUL 16 PM 12:25
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTA FE DE BOGOTA D C

UNO NOTARIO SEXTO (E) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
30 DIC 2002
PABLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO (E)

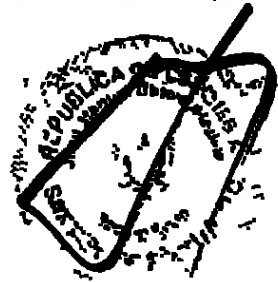
MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES
078836
LUNA FIRMADA AL 14-07-99
DOCUMENTO DESFOLDADO
13549514 S AL

COMUNICACION DEL
BOLETA, HAY QUE CONSTAR QUE LA

Edson de la Cruz
1094219

CONCORDAR CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL ELLOS, EN ESTA NOTAFIA
SANTAFÉ DE BOGOTÁ

16 JUL 1999



COMUNICACION DEL
BOLETA, HAY QUE CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON LA ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
30 DIC 2002
DIBO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO (E)

[Signature]

TRAMIENTO DE POLIAMIDA CON ÁCIDO, ANHIDRIDO O AMINA DE FASE GASEOSA

La presente invención se refiere a la obtención de fibras de poliamida para alfombrado resistente a las manchas o al colorante, reduciendo el contenido de grupos amino terminales de la poliamida. El presente invento se refiere, además, a la reducción del grado de regeneración monómera durante la extrusión de la poliamida, reduciendo el contenido de grupos terminales en la poliamida.

El término "fibra" usado en la presente incluye "fibras" de longitud extrema o indefinida (a saber, filamentos) y fibras de corta longitud (a saber, fibras cortadas). El término "hilos" usado en la presente significa una cuerda continua de fibras.

Los términos "manchas" y "manchado" usados en la presente con referencia a la poliamida significan la descoloración de tales fibras causada por atraer química o físicamente una sustancia tal como rojo alimentario. Los términos "resistente a las manchas" y "resistencia al manchado" usados en la presente con respecto a las fibras o alfombrado de poliamida se refieren a la capacidad de la fibra o de la alfombra de resistir el manchado.

El término "poliamida no modificada" usado en la presente se refiere a una poliamida típica, disponible en el comercio con un AEG por encima de 20 meq/kg, que son conocidos en el estado de la técnica, por ejemplo, bajo nylon 6 o nylon 6,6.

11

- Las fibras de poliamida son relativamente poco costosas y ofrecen una combinación de propiedades deseables, tales como durabilidad, comodidad y son fáciles de fabricar en una amplia gama de colores, diseños y texturas. Es por eso, que las
- 5 fibras de poliamida se usan ampliamente en la casa y la industria como alfombrado, cortinajes, colchonería y tapicería, y vestidos. Moquetas o alfombras hechas de fibras de poliamida son un recubrimiento popular para residencias y aplicaciones comerciales
- 10
- Las fibras de poliamida son fáciles de teñir con colorantes ácidos. Por consiguiente, las moquetas hechas de fibras de poliamida se manchan fácilmente cuando están expuestas a colorantes ácidos naturales o artificiales que están presentes
- 15 en algunos alimentos, bebidas, medicinas y otros productos de consumo. Las manchas resultantes no son fáciles de quitar bajo condiciones normales de limpieza. El severo manchado de moquetas es un mayor problema para los consumidores. En efecto, encuestas demuestran, que más moquetas son
- 20 reemplazadas por manchado que por uso. De modo, que es deseable proveer fibras de poliamida que resistan las manchas comunes domésticas, aumentando de este modo la vida útil de la moqueta
- 25 Un método para impedir el manchado consiste en aplicar tópicamente sobre la superficie de filamentos de poliamida materiales que funcionan como bloqueadores de manchado, impidiendo de este modo que las manchas ácidas coloreen permanentemente el hilo. Tratamientos tópicos pueden ser
- 30 materiales sulfonados que actúan como "tintas incoloras" y fijan los sitios de tintura de amina en el polímero de

- poliamida Productos sulfonados para una aplicacion topica de sustratos de poliamida se describen, por ejemplo, en la patente EE UU No 4,963,409 a favor de Liss et al , la patente EE UU No 5,223,340 a favor de de Moss, III et al, la
- 5 patente EE UU No 5,316,850 a favor de Sargent et al y la patente EE UU No 5,436,049 a favor de Hu Sin embargo, los tratamientos tópicos tienden a ser muy costosos y no son permanentes (se quitan lavando una o más veces con champues)
- 10 Otro método para hacer fibras de poliamida para moquetas resistentes a las manchas o a los colorantes consiste en reducir el número de grupos amino terminales en el hilo de poliamida Se han desarrollado métodos para reducir el contenido de grupos amino terminales en la fibra de poliamida,
- 15 adicionando bloqueadores de grupos amino terminales, tales como caprolactona y butirolactona a la extrusionadora durante la extrusión Bloqueando los grupos terminales durante la fabricación del polimero reduce substancialmente el grado de polimerización, y el nivel de grupos amino terminales obtenido
- 20 todavia sería demasiado alto para proporcionar una resistencia al manchado digna de mencionar

- Todavia existe la necesidad de proporcionar fibras de poliamida para moquetas resistentes a la manchas o a los
- 25 colorantes, que no presenten las limitaciones arriba discutidas, y de presentar un procedimiento más sencillo y económico para la fabricación de las mismas

- Además, durante la extrusion las poliamidas regeneran los
- 30 monómeros de partida por vía de los grupos terminales en la fusión Los monómeros regenerados se depositan en la boquilla

de la extrusionadora, produciendo humo y otros problemas de procesamiento. Los monómeros regenerados también aparecen en los productos acabados.

- 5 Por tanto, existe la necesidad de encontrar un método para reducir el grado de regeneración de los monómeros de partida durante la extrusión.

El presente invento tiene por objeto proveer fibras de
10 poliamida para moquetas resistentes a las manchas o a los colorantes.

Otro objeto del presente invento es la fabricación de un
polímero de poliamida que presente una bajo grado de
15 regeneración monómera durante la extrusión o refusión.

Se ha encontrado, ahora, que estos objetos se alcanzan,
reduciendo el número de grupos amino terminales de una
poliamida en estado sólido con un gas de ácido, anhídrido o
20 amina.

Estos y otros objetos, efectos, características y ventajas del
presente invento se pondrán de relieve en la descripción
detallada de las modalidades preferidas del mismo.

25 Para hacer más claros los principios del presente invento, se presentará, en lo sucesivo, una descripción detallada de modalidades específicas del invento y se usará un lenguaje específico para describirlas. Sin embargo, cabe destacar, que
30 este lenguaje específico no debe entenderse como limitación del ámbito del presente invento, sino que esta abarcará las

alteraciones modificaciones, equivalentes y otras aplicaciones de los principios de la invención discutidos, que se presentan en caso normal al perito en el campo al que el presente invento pertenece

5

De acuerdo con el presente invento, se provee un procedimiento para procesar una poliamida de estado solido, que comprende tratar esta poliamida con un ácido, anhídrido o amina de fase gaseosa

10

De acuerdo con el presente invento, también se provee un método para reducir el contenido en grupos amino terminades de la poliamida, tratando dicha poliamida con un ácido o anhídrido de fase gaseosa La poliamida tratada segun el

15

presente invento es particularmente ventajosa para fibras teñidas en solucion, reduciendo mayormente la tendencia al manchado de tales moquetas

Para reducir el numero de grupos amino terminales, se pueden
20 tratar las poliamidas sólidas con un gas portador inerte, tal como un ácido o anhídrido conteniendo nitrógeno o argón La poliamida reacciona en la fase sólida con el ácido o anhídrido en la fase gaseosa a temperaturas elevados de por encima de temperatura ambiente, reduciendo el número de grupos amino
25 terminales en la poliamida Como ácidos son apropiados el ácido acético, ácido fórmico y ácido propiónico Se prefieren el ácido acético y ácido formico Anhídridos apropiados son el anhídrido acético, anhídrido maleico y el anhídrido propiónico Se prefiere el anhídrido acético

30

Otro objeto del presente invento es un método para reducir el contenido en grupos carboxílicos terminales de la poliamida, tratando la poliamida con una amina de fase gaseosa. La reducción del contenido en grupos carboxílicos terminales disminuye tanto el grado de regeneración de monómeros durante la extrusión, como la cantidad de monómeros regenerados en el producto final.

Para reducir el número de grupos carboxílicos terminales, se puede tratar la poliamida sólida con aminas que se encuentran en la fase gaseosa. Más, específicamente, se trata la poliamida con una amina de fase gaseosa a temperaturas por encima de su punto de ebullición, de tal manera, que la amina reaccione con la poliamida, reduciendo el número de grupos carboxílicos terminales en la poliamida. Aminas apropiadas comprenden amoníaco, metilamina, dimetilamina, etilamina, propilamina, 2-propilamina, butilamina, sec -butilamina, terc -butilamina, pentilamina, 2-pentilamina, 2-pentilamina, hecilaína, 2-hexilamina, 3-hexilamina, heptilamina, 2-heptilamina, 3-heptilamina, 4-heptilamina, octilamina, 2-octilamina, 3-octilamina, ciclopropilamina, ciclobutilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina, ciclooctilamina, 1,1,3,3-tetrametilbutilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, dipentilamina, n-etilmetilamina, N-etilpropilamina, N-etilpropilamina, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,2-diaminobutano, 1,3-diaminobutano y 1,4-dibaminobutano. Aminas preferidas son el amoníaco, metilamina y dimetilamina.

Poliamidas apropiadas para ser usadas en el presente unvento se concen bajo el término generico "nylon" y estos son

polimeros sintéticos de cadena larga que contienen enlaces de amida (-CO-NH-) a lo largo de la cadena principal polímera. Ejemplos de tales poliamidas incluyen las homopoliamidas y copoliamidas que se obtienen por polimerización de lactama o ácido aminocapríónico, así como por copolimerización de productos a partir de mezclas de diaminas y ácidos dicarboxílicos o lactamas.

Poliamidas típicas incluyen el nylon 6 [poli(epsilon-caprolactama)], nylon 6/6 (polihexametilen-adipamida), nylon 6/9, nylon 6/10, nylon 6T, nylon 6/12, nylon 11, nylon 12, nylon 4/6, y copolimeros de mezclas de los mismos. Las poliamidas también pueden ser copolímeros de nylon 6 o nylon 6/6 y una sal de nylon obtenida por reacción de un componente de ácido dicarboxílico, como p ej ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido adipico o ácido sebácico con una diamina, como p ej hexametildiamina, metaxilenediamina, o 1,4-bisaminometilciclohexano. Poliamidas preferidas son nylon 6 y nylon 6/6. Se prefiere sobre todo el nylon 6.

20

La poliamida tratada según la presente invención puede ser conformada en diferentes artículos. Ejemplos no limitativos de tales artículos incluyen fibras, hilos, generos textiles y similares.

25

Las fibras pueden ser conformadas, sometiendo la poliamida modificada del presente invento a cualquier proceso de conformación de fibra convencional, como por ejemplo, aquél descrito en las patentes EE-UU Nos 4,983,448 en favor de Karageorgiou y 5,487,860 en favor de Kent et al, ambas de los

30

cuales están incorporadas por referencia

- Moquetas se pueden fabricar, valiéndose de las técnicas de fabricación de moqueta habituales, por ejemplo incorporando
- 5 las fibras por tejido o tufting en el material de fondo y ligando las fibras con el fondo por medio de látex u otros adhesivos. La moqueta puede ser de terciopelo, berber, de bucle desigual, bucle igual o de cualquier otro tipo, según la moda popular. En caso de deseárselo, la moqueta puede ser en
- 10 forma de baldosas, con o sin fondo espumado. Por ejemplo, tratándose de moqueta de terciopelo, el hilo se tuftea en el fondo primario y se corta en forma de terciopelo. El material de fondo primario puede ser un material de yute, nylon, poliéster, polipropileno, etc., tejido o no tejido. La
- 15 moqueta de terciopelo se tiñe en el matiz deseado. Luego se recubre el material de fondo con un material de látex apropiado, como p.ej. un látex de estireno-butadieno ("SB") convencional, polímero de cloruro de vinilideno o copolímero de cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno. Habitualmente, se
- 20 usan materiales de relleno, tales como carbonato de calcio para reducir los costos del látex. El paso final consiste en aplicar un fondo de moqueta secundario sobre el adhesivo a base de látex. El fondo secundario puede ser de yute, polipropileno, nylon, poliéster, etc. La moqueta puede
- 25 llevar un recubrimiento de espuma o no llevarlo. La moqueta del presente invento puede ser de una variedad de peso y estilo de felpa. Actualmente, no se conoce ningún límite en el estilo de la moqueta.
- 30 Adicionalmente, las fibras se pueden teñir o colorar, aplicando las técnicas de coloración habituales. Por ejemplo,

las fibras del presente invento pueden someterse a un baño de tintura ácido para alcanzar la coloración deseada

Alternativamente, se puede colorear la poliamida en estado fundido antes de la formación de fibra (a saber, tintura en
5 solución), usando los pigmentos convencionalmente empleados para este fin

La invención se describirá en más detalle con referencia a los ejemplos siguientes. Los ejemplos tienen carácter ilustrativo
10 y no deben entenderse como limitativos del ámbito del invento. Todos los porcentajes son en peso, salvo indicación en contrario. En los ejemplos siguientes se usan los procesos de ensayos descritos a continuación para medir las propiedades indicadas

15

Contenido de grupos amino terminales

El contenido de grupos amino terminales se determina disolviendo aprox 2,0 g del polímero en unos 60 ml de una
20 mezcla de fenol-metanol (68/32). Esta solución se tritura con HCl aprox 0,20 normal a aprox 25_ C mediante un método potenciométrico, en donde el punto final se determina por un pronunciado aumento potencial

25 Contenido en grupos carboxílicos terminales

El contenido en grupos carboxílicos terminales se determina, disolviendo 0,30 g del polímero en unos 40 ml de alcohol bencílico a 180_ C. La solución se tritura con hidróxido de
30 t-butilamonio aprox 0,03 normal a 80_ C a aprox 100_ C mediante un método potenciométrico, en donde el punto final se

determina por un pronunciado aumento potencial

Ejemplo 1

- 5 Aproximadamente 22,0 gramos de chip de nylon brillante (BS700F disponible de BASF Corporation, Mount Olive, New Jersey) con un contenido en grupos amino terminales de 36,5 meq/kg se coloca en una cámara de reacción. La cámara de reacción se sumerge en un baño de aceite de silicona a aproximadamente
- 10 165_C. Un gas de nitrógeno que contiene vapor de ácido acético precalentado a aproximadamente 165_C entra la cámara de reacción desde el fondo. El gas excesivo escapa de la cabeza de la cámara y entra en una trampa de agua. Después de aprox 16 horas de reacción, se purga la cámara con nitrógeno
- 15 puro a aproximadamente 165_C durante unas 4 horas. El contenido de grupos amino terminales asciende a 7,0 meq/kg.

Ejemplo 2

- 20 Aproximadamente 22,0 gramos de chip de nylon opaco (BS410F disponible de BASF Corporation, Mount Olive, New Jersey) con un contenido en grupos amino terminales de 29,7 meq/kg se coloca en una cámara de reacción. La cámara de reacción se sumerge en un baño de aceite de silicona a aproximadamente
- 25 165_C. Un gas de nitrógeno que contiene vapor de ácido acético precalentado a aproximadamente 165_C entra la cámara de reacción desde el fondo. El gas excesivo escapa desde la cabeza de la cámara en una trampa de agua. Después de aprox 24 horas de reacción, se purga la cámara con nitrógeno puro a
- 30 aproximadamente 165_C durante unas 4 horas. El contenido de

grupos amino terminales asciende a 6,4 meq/kg

Ejemplo 3

- 5 Aproximadamente 22,0 gramos de chip de nylon catiónico (BS600C disponible de BASF Corporation, Mount Olive, New Jersey) con un contenido en grupos amino terminales de 11,5 meq/kg se coloca en una cámara de reacción. La cámara de reacción se sumerge en un baño de aceite de silicona a aproximadamente
- 10 165_C. Un gas de nitrógeno que contiene vapor de ácido acético precalentado a aproximadamente 165_C entra la cámara de reacción desde el fondo. El gas excesivo escapa de la cabeza de la cámara y entra en una trampa de agua. Después de aprox. 24 horas de reacción, se purga la cámara con nitrógeno
- 15 puro a aproximadamente 165_C durante unas 4 horas. El contenido de grupos amino terminales asciende a 6,1 meq/kg.

Ejemplo 4

- 20 Aproximadamente 22,0 gramos de chip de nylon brillante (BS700F disponible en BASF Corporation, Mount Olive, New Jersey) con un contenido en grupos carboxílicos terminales de 59,0 meq/kg se coloca en una cámara de reacción. La cámara de reacción se sumerge en un baño de aceite de silicona a aproximadamente
- 25 165_C. Un gas de amoníaco precalentado a aproximadamente 165_C entra la cámara de reacción desde el fondo. El gas excesivo escapa de la cabeza de la cámara y entra en una trampa de agua. Después de aprox. 20 horas de reacción, se purga la cámara con nitrógeno puro a aproximadamente 165_C
- 30 durante unas 4 horas. El contenido en grupos carboxílicos

terminales asciende a 40,0 meq/kg

Ejemplo 5

5 Hilado de hilo de filamento de Bright 830 Denier/64

El polímero de nylon-6 se extrusiona a 255-270°C a través de una hilera de sección transversal trilobal. Los filamentos extrusionados se extinguen en el aire y se enrollan a una velocidad de 300 m/min. Los hilos se estiran en una máquina de estirado con una relación de estiraje de 3,0. Las propiedades químicas de los polímeros e hilos se encuentran resumidos en la tabla 1.

15 Tabla 1

Propiedades químicas de los polímeros e hilos

	Regular BS700F		AEG-bloqueado BS700F*	
	polímero	hilo	polímero	hilo
RV	2,75	2,70	2,74	2,45
AEG (meg/kg)	37,4	34,0	7,7	8,7
CEG (meg/kg)	58	53	68	62
extraíbles (%)	0,86	1,07	0,78	0,93
caprolactama (%)	0,26	0,34	0,23	0,20

20

* AEG-bloqueado BS700F se preparó aumentando en escala el Ejemplo 1

Este ejemplo muestra, que el nylon AEG-bloqueado tiene mucho menos componentes extraíbles e incrementos de caprolactama que

25

el nylon regular

Ejemplo 6

- 5 Tintura de los hilos de moqueta del Ejemplo 5 con colorantes ácidos

Se tiñen muestras en matices grises en matraces colocados en un Atlas Lauder-ómetro a un volumen igual a 20 veces el peso de la muestra. Un solución madre se prepara usando agua desionizada con 0,5% de Irgasol SW (disponible de Ciba Specialty Chemicals, Greensboro, NC), 0,5 gramos por litro de fosfato trisódico y 0,25 gramos por litro de Versene™ (ácido etilendiaminotetraacético, sal disódica, secuestrante) de Millinckrodt Specialty chemicals Co., 0,027 % Tectilon™ Blue 4R de Ciba. El pH del baño de tintura se regula a 5,8 con ácido acético. Muestras de hilo en madejas se calientan a 95°C durante 30 minutos y se mantienen a 95°C durante 30 minutos. Después de haber enjuagado los hilos con agua caliente y fría, se extraen y se secan en un secador (los colorantes Tectilon™ se obtienen en el comercio de Ciba Specialty Chemicals).

Ejemplo 7

- 25 Ensayo de manchado con C I Flood Red 17

Un color alimentario Sauer's Red Food Color (índice de color Food Red 17 or FD&C Red 40) de C F Sauer Company se prepara con una concentración de 2,5 gramos por litro y se regula con ácido cítrico a pH 2,8. Una muestra de género de punto tubular se coloca por 5 minutos a temperatura ambiente en un baño de

- Food Red 17 de una relación de baño de 10 a 1. Luego se saca del baño y se exprime ligeramente. Después de haber secado la muestra se seca durante por lo menos 16 horas sobre rejillas, se enjuaga bajo agua fría corriente de grifo hasta haber
- 5 eliminado todo el color. Se centrifuga la muestra y se seca en tambor. Los resultados del ensayo figuran en la Tabla 2.

Tabla 2

- 10 Comparación de nylon AEG-bloqueado con nylon regular en el ensayo de manchado.

	Descoloración (Delta E)	
	Regular BS700F hilo	AEG-bloqueado BS700F hilo
Food Red-17	18,17	6,46

- 15 Habiendo descrito el invento con respecto a lo que actualmente se considera la modalidad mas práctica y preferida, se hace constar, que la invención no ha de limitarse a las modalidades divulgadas, sino, por el contrario, debe comprender varias modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas dentro
- 20 del espíritu y ámbito de las reivindicaciones adjuntadas.

Reivindicaciones

- 1 Un método para el procesamiento de poliamida de estado
sólido, que comprende tratar dicha poliamida con ácido,
5 anhídrido o amina de fase gaseosa
- 2 El método según la reivindicación 1, en donde el ácido se
selecciona del grupo que comprende ácido acético, ácido
fórmico y ácido propiónico
10
- 3 El método según la reivindicación 2, en donde el ácido es
ácido acético
- 4 El método según la reivindicación 2, en donde el ácido es
15 ácido fórmico
- 5 El método según la reivindicación 1, en donde el
anhídrido se selecciona del grupo que comprende anhídrido
acético, anhídrido fórmico, anhídrido propionico y
20 anhídrido maleico
- 6 El método según la reivindicación 5, en donde el
anhídrido es anhídrido acético
- 25 7 El método según la reivindicación 1, en donde la amina se
selecciona del grupo que comprende amoníaco, metilamina,
dimetilamina, etilamina, propilamina, 2-propilamina,
butilamina, sec-butilamina, terc-butilamina, pentilamina,
2-pentilamina, 3-pentilamina, hexilamina, 2-hexilamina,
30 3-hexilamine, heptilamina, 2-heptilamina, 3-heptilamina,
4-heptilamina, octilamina, 2-octilamina, 3-octilamina,

- ciclopropilamina, ciclobutilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina, ciclooctilamina, 1,1,3,3-tetrametilbutilamina, dietilamina, diproilamina, dibutilamina, di-sec-butilamina, dipetilamina, N-etilmetilamina, N-etilpropilamina, N-etilpropilamina, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,2-diaminobutano, 1,3-diaminobutano, and 1,4-diaminobutano
- 5
- 10 8 El método según la reivindicación 7, en donde la amina es amoníaco
- 9 El método según la reivindicación 1, en donde la poliamida se trata con un gas portador inerte que
- 15 contiene ácido, anhídrido o amina
- 10 El método según la reivindicación 9, en donde el gas portador es nitrógeno o argón
- 20 11 Un método para reducir el contenido en grupos amino terminales de poliamida que comprende tratar dicha poliamida con ácido o anhídrido de fase gaseosa
- 12 El método según la reivindicación 11, en donde el ácido
- 25 se selecciona del grupo que comprende ácido acético, ácido fórmico y ácido propiónico
- 13 El método según la reivindicación 12, en donde el ácido es ácido acético

- 14 El método segun la reivindicación 12, en donde el ácido
es ácido fórmico
- 5 15 El método segun la reivindicacion 11, en donde el
anhídrido se selcciona del grupo que comprende anhídrido
acético, anhídrido fórmico, anhídrido propiónico y
anhídrido maleico
- 10 16 El método según la reivindicación 12, en donde el
anhídrido es anhídrido acético
- 15 17 Un método para reducir el contenido en grupos
carboxílicos terminales que comprende tratar dicha
poliamida con amina de fase gaseosa
- 20 18 El método segun la reivindicacion 17, en donde la amina
se selcciona del grupo que comprende amoniaco,
metilamina, dimetilamina, etilamina propilamina 2-
propilamina, butilamina, sec-butilamina, terc-butilamina,
pentilamina, 2-pentilamina, 3-pentilamina, hexilamina, 2-
hexilamina, 3-hexilamine, heptilamina, 2-heptilamina, 3-
heptilamina, 4-heptilamina, octilamina, 2-octilamina, 3-
octilamina, ciclopropilamina, ciclobutilamina,
ciclohexilamina, cicloheptilamina, ciclooctilamina,
25 1,1,3,3-tetrametilbutilamina, dietilamina,
dipropilamina, dibutilamina, di-sec-butilamina,
dipetilamina, N-etilmetilamina, N-etilpropilamina, N-
etilpropilamina, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano,
1,2-diaminobutano, 1,3-diaminobutano, 1,4-diaminobutano
- 30

- 19 El método según la reivindicación 18, en donde la amina es amoníaco
- 5 20 Un método para procesar poliamida de estado sólido, que comprende poner dicha poliamida en contacto con un ácido, anhídrido o amina de fase gaseosa durante un tiempo suficiente, para reducir el grado de regeneración monómera de la poliamida
- 10 21 Una fibra conformada a partir de una poliamida con un contenido reducido en grupos terminales, en donde el contenido en grupos terminales se reduce, tratando la poliamida en estado sólido con el ácido, anhídrido la amina de fase gaseosa
- 15 22 Una fibra de poliamida para moqueta resistente al manchado o a los colorantes que comprende una poliamida, que contiene un contenido reducido en grupos terminales, en donde el contenido en grupos terminales se reduce,
- 20 tratando la poliamida en estado sólido con ácido, anhídrido o amina de fase gaseosa

TRAMIENTO DE POLIAMIDA CON ACIDO, ANHIDRIDO O AMINA DE FASE
GASEOSA

Resumen

5

El contenido en grupos terminales de poliamida en estado
sólido se puede reducir, tratando la poliamida con ácido,
anhidrido o amina de fase gaseosa. Fibras de poliamida
resistentes al manchado o a los colorantes se pueden obtener,
10 reduciendo el número de grupos amino terminales. La reducción
de los grupos carboxílicos terminales reduce el grado de
regeneración de los monómeros de partida durante la extrusión.

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
17 January 2002 (17 01 2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/004561 A3(51) International Patent Classification⁷ D06M 137/184
13/25 C08G 69/48 D06M 13/188 13/192 11/60 C08J
7/12 D01F 6/60(81) Designated States (*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
GI 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

(21) International Application Number PCT/EP01/06603

(22) International Filing Date 12 June 2001 (12 06 2001)

(23) Filing Language English

(26) Publication Language English

(30) Priority Data
09/611,142 10 July 2000 (10 07 2000) US(71) Applicant (*for all designated States except US*)
BASF CORPORATION [US] Continental
Drive North Mount Olive NJ 07828 1234 (US)

(72) Inventors and

(75) Inventors/Applicants (*for US only*) OTTO M Ilg
[DE/US] 6 Westwood Road Asheville NC 28803
(US) HU Harris V [US/US] 108 Birch River Road
Greenville SC 29611 (US) BRANK Scott R [US/US]
Weaverville NC 28787 (US)(74) Agents CIMVIAK Thomas et al BASF Aktiengesellschaft
Patent Department ZD\ C6 67056 Lud-
wigshafen (DE)(84) Designated States (*regional*) ARIPO patent (GH GM
KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG ZW) Eurasian
patent (AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM) European
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)

Published

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(88) Date of publication of the international search report
11 July 2002

For two-letter codes and other abbreviations refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette

(54) Title TREATMENT OF POLYAMIDE WITH GAS PHASE OR ACID ANHYDRIDE OR AMINE

(57) Abstract The end group content of polyamide in the solid state may be reduced by treating the polyamide with gas phase acid anhydride or amine. Stain- or dye-resistant polyamide fibers can be made by reducing the number of amino end groups. Reduction in the number of carboxylic end groups reduces the rate of regeneration of starting monomers during extrusion.

WO 02/004561 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 01/06603

A CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 7	D06M13/184	D06M13/325	C08G69/48	D06M13/188	D06M13/192
	D06M11/60	C08J7/12	D01F6/60	D01F11/08	

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 D06M C08G C08J D01F

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)

WPI Data PAJ, EPO-Internal

C DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 393 111 A (ERWIN HOFMANN ET AL) 16 July 1968 (1968-07-16) column 2 line 36 - line 69 claims	1,2,4,22
X	DATABASE WPI Section Ch Week 199619 Derwent Publications Ltd, London, GB, Class A23 AN 1996-185463 XP002198063 & JP 08 060541 A (TORAY IND INC), 5 March 1996 (1996-03-05) abstract	1,5,6, 11,15, 16,20-22
A	EP 0 802 215 A (HERCULES INC) 22 October 1997 (1997-10-22) page 3 line 15 - line 32	1-8, 11-20
-/--		

☒ 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	T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention
E earlier document but published on or after the international filing date	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
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or enter special reason (as specified)	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
O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	Z document member of the same patent family
P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 3 May 2002	Date of mailing of the international search report 16/05/2002
---	--

Name and mailing address of the ISA European Patent Office P B 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040 Tx 31 851 epo nl Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Blas, V
---	-----------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. national Application No

PCT/EP 01/06603

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 16 94 095 A (BAYER AG) 26 August 1971 (1971-08-26) the whole document	1-22
A	--- "POLYAMIDE WITH REDUCED AMINO END GROUPS AND PROCESS FOR SAID POLYAMIDE" RESEARCH DISCLOSURE, KENNETH MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, no 358, 1 February 1994 (1994-02-01), page 67 XP000439792 ISSN 0374-4353 the whole document	1, 5 6, 11, 15, 16, 20-22
A	--- US 3 749 698 A (LEHMANN G ET AL) 31 July 1973 (1973-07-31) the whole document -----	1, 2, 4, 20

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 2063/006281		FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No PCT/EP01/06603	International filing date (day/month/year) 12/06/2001	Priority date (day/month/year) 10/07/2000	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC D06M13/184			
Applicant BASF CORPORATION et al			
1 This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36 2 This REPORT consists of a total of 4 sheets including this cover sheet ☒ This report is also accompanied by ANNEXES i.e. sheets of the description claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70 16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT) These annexes consist of a total of 2 sheets			
3 This report contains indications relating to the following items - I ☒ Basis of the report - II ☐ Priority - III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty inventive step and industrial applicability - IV ☐ Lack of unity of invention - V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty inventive step or industrial applicability citations and explanations supporting such statement - VI ☐ Certain documents cited - VII ☐ Certain defects in the international application - VIII ☐ Certain observations on the international application			
Date of submission of the demand 07/02/2002		Date of completion of this report 20 09 2002	
Name and mailing address of the International preliminary examining authority  European Patent Office D-80298 Munich Tel +49 89 2399 0 Tx 523656 eprnu d Fax +49 89 2399 4465		Authorized officer Heslop P Telephone No +49 89 2399 8676 	

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No PCT/EP01/06603

I Basis of the report

1 With regard to the elements of the international application (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70 16 and 70 17)*):
Description, pages

1-8 as originally filed

Claims, No

1 15 as received on 10/07/2002 with letter of 09/07/2002

2 With regard to the language all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed unless otherwise indicated under this item

These elements were available or furnished to this Authority in the following language which is

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23 1(b))
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48 3(b))
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55 2 and/or 55 3)

3 With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing

- ☐ contained in the international application in written form
- ☐ filed together with the international application in computer readable form
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished

4 The amendments have resulted in the cancellation of

- ☐ the description, pages
- ☐ the claims Nos
- ☐ the drawings sheets

5 ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70 2(c))

INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

International application No PCT/EP01/06603

(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report)

6 Additional observations if necessary

V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement

1 Statement

Novelty (N)	Yes	Claims	
	No	Claims	1 2 3 5 6,7,13 14
Inventive step (IS)	Yes	Claims	
	No	Claims	4 8 12,15
Industrial applicability (IA)	Yes	Claims	1 15
	No	Claims	

2 Citations and explanations
see separate sheet

Closest prior art

D1 = US-A-3 393 111

D2 = JP-A-8 060 541 (Abstract)

Novelty

D1 discloses a process for the treatment of polyamide fibres by contacting said fibres with formic acid vapour

D2 discloses a process for the treatment of polyamide fibres by contacting said fibres with acid anhydride vapour, particularly acetic anhydride

Therefore, the subject-matter of claims 1, 2, 3, 5, 6, 7, 13, and 14 is not novel

Inventive step

The lack of novelty of the claimed subject-matter is so manifest that it is not possible to determine what problem could have been solved by the subject-matter of any particular dependent claim in an unexpected way

Therefore, the subject-matter of claims 4, 8-12 and 15 does not involve an inventive step

ANNEX

9

We claim

- 1 A method of processing solid-state polyamide comprising treating said polyamide with gas-phase acid, anhydride, or amine
- 2 A method of claim 1 comprising reducing the amino end group content of polyamide comprising treating said polyamide with gas-phase acid or anhydride
- 3 The method of claim 1 or 2, wherein the acid is selected from the group consisting of acetic acid, formic acid, and propionic acid
- 4 The method of claim 3, wherein the acid is acetic acid
- 5 The method of claim 3, wherein the acid is formic acid
- 6 The method of claim 1 or 2, wherein the anhydride is selected from the group consisting of acetic anhydride, propionic anhydride, and maleic anhydride
- 7 The method of claim 6, wherein the anhydride is acetic anhydride
- 8 A method of claim 1 comprising reducing the carboxylic end group content of polyamide comprising treating said polyamide with gas-phase amine
- 9 The method of claim 1 or 8, wherein the amine is selected from the group consisting of ammonia, methyl amine, dimethyl amine, ethyl amine, propylamine, 2-propylamine, butylamine, sec-butylamine, tert-butylamine, pentylamine, 2-pentylamine, 3-pentylamine, hexylamine, 2-hexylamine, 3-hexylamine, neptylamine, 2-heptylamine, 3-heptylamine, 4-neptylamine, octylamine, 2-octylamine, 3-octylamine, cyclopropylamine, cyclobutylamine, cyclonexylamine, cycloheptylamine, cyclooctylamine, 1,1,3,3-tetramethylbutylamine, diethylamine, dipropylamine, diisobutylamine, di-sec-butylamine, dipentylamine, N-ethylmethylamine, N-ethylpropylamine, N-ethylisopropylamine, 1,2-diaminopropane, 1,3-diaminopropane, 1,2-diaminobutane, 1,3-diaminobutane, and 1,4-diaminobutane
- 10 The method of claim 9, wherein the amine is ammonia
- APPENDED SHEET

10-07-2002

36

10

- 11 The method of any of claims 1 to 10, wherein the polyamide is treated with an inert carrier gas containing the acid, anhydride, or amine
- 5 12 The method of claim 11, wherein the carrier gas is nitrogen or argon
- 13 A method of any of claims 1 to 12 comprising bringing said polyamide into contact with a gas-phase acid, anhydride or amine for a time sufficient to reduce monomer regeneration rate of the polyamide
- 10 14 A fiber formed from a polyamide obtained by a method of any of claims 1 to 13
- 15 15 A stain- or dye-resistant polyamide carpet fiber comprising a polyamide obtained by a method of any of claims 1 to 13

20

25

30

35

40

45

UNDEED SHEET

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis 1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

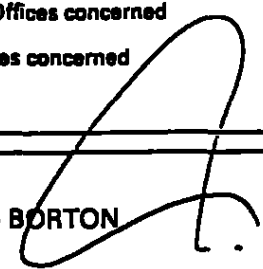
To

CIMNIAK, Thomas
BASF Aktiengesellschaft
Patent Department, ZDX-C6
67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Patente, 17. 06. 01. 2002

27 M7Z 2002

Date of mailing (day/month/year) 20 March 2002 (20 03 02)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 2063/006281	
International application No. PCT/EP01/06603	International filing date (day/month/year) 12 June 2001 (12 06 01)

1 The following indications appeared on record concerning		
☒ the applicant	☒ the inventor	☐ the agent ☐ the common representative
Name and Address HU, Harry, Y 15 Spring Cove Road Arden, NC 28704 United States of America	State of Nationality US	State of Residence US
	Telephone No	
	Facsimile No	
	Teleprinter No	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning		
☐ the person	☐ the name	☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence
Name and Address HU, Harry, Y 108 Birch River Road Greenville, SC 29611 United States of America	State of Nationality US	State of Residence US
	Telephone No	
	Facsimile No	
	Teleprinter No.	
3. Further observations if necessary		
4. A copy of this notification has been sent to		
☒ the receiving Office	☐ the designated Offices concerned	
☐ the International Searching Authority	☒ the elected Offices concerned	
☒ the International Preliminary Examining Authority	☐ other	
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20 Switzerland	Authorized officer Claudio BORTON	
Facsimile No (41 22) 740 14.35	Telephone No (41 22) 338.83.38	

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

(43) International Publication Date
17 January 2002 (17 01 2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/04561 A2

(51) International Patent Classification⁷ C08L 77/00

(21) International Application Number PCT/EP01/06603

(22) International Filing Date 12 June 2001 (12 06 2001)

(25) Filing Language English

(26) Publication Language English

(30) Priority Data
09/613 042 10 July 2000 (10 07 2000) US

(71) Applicant (for all designated States except US)
BASF CORPORATION [US/US] 3000 Continental
Drive North Mount Olive NJ 07828 1234 (US)

(72) Inventors, and
(75) Inventors/Applicants (for US only) OTTO M Ilg
[DE/US] 6 Westwood Road, Asheville NC 28803 (US)
HU, Harry, Y [US/US] 15 Spring Cove Road, Arden NC
28704 (US). BRANK, Scott, R. [US/US] Weaverville,
NC 28787 (US)

(74) Agents CIMNIAK, Thomas et al BASF Aktiengesellschaft,
Patent Department ZDX C6, 67056 Ludwigshafen (DE)

(81) Designated States (national) AC AG AL AM AT AU
AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU
CZ DE DK DM DZ EC EL 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

(84) Designated States (regional) ARIPO patent (GH GM
KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG ZW) Eurasian
patent (AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM) European
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 CL CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG)

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

For two-letter codes and other abbreviations refer to the "Guidance
Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning
of each regular issue of the PCT Gazette

2063/06281
060202

WO 02/04561 A2

(54) Title TREATMENT OF POLYAMIDE WITH GAS PHASE OR ACID ANHYDRIDE OR AMINE

(57) Abstract The end group content of polyamide in the solid state may be reduced by treating the polyamide with gas phase acid anhydride or amine. Stain or dye resistant polyamide fibers can be made by reducing the number of amino end groups. Reduction in the number of carboxylic end groups reduces the rate of regeneration of starting monomers during extrusion.

C

TREATMENT OF POLYAMIDE WITH GAS PHASE OF ACID, ANHYDRIDE OR AMINE

5 Description

The present invention relates to making stain- or dye-resistant polyamide carpet fibers by reducing the amino end group content of the polyamide. The present invention also relates to reducing the rate of monomer regeneration during extrusion of the polyamide by reducing the amount of end groups in the polyamide.

As used herein, the term "fiber" includes fibers of extreme or indefinite length (i.e., filaments) and fibers of short length (i.e., staple fibers). The term "yarn" as used herein means a continuous strand of fibers.

The terms "stain" and "staining" as used herein with reference to polyamide fibers mean discoloration of such fibers caused by a chemical or physical attraction thereof with a substance such as, for example, food red. The terms "stain-resistant" and "stain resistance" as used herein with respect to polyamide fibers or carpets refers to the ability of the fiber or carpet to resist staining.

25

As used herein, "unmodified polyamide" refers to a typical commercially available polyamide with an AEG above 20 meq/kg that is known in the art such as, for example, nylon 6 or nylon 6,6.

Polyamide fibers are relatively inexpensive and offer a desirable combination of qualities such as durability, comfort, and ease of manufacture into a broad range of colors, patterns, and textures. As a result, polyamide fibers are widely used in the home and industry as carpets, drapery material, upholstery, and clothing. Carpets made from polyamide fibers are a popular floor covering for residential and commercial applications.

Polyamide fibers dye easily with acid dyes. Consequently, carpets made from polyamide fibers stain easily when exposed to natural or artificial acid dyes that exist in some foods, drinks, medicines, and other consumer products. The resulting stains cannot be easily removed under ordinary cleaning conditions. The severe staining of carpeting is a major problem for consumers. In fact, surveys show that more carpets are replaced because of staining than because of wear. Accordingly, it is desirable to

It has now been found that these objects may be achieved by reducing the number of end groups of solid state polyamide with an acid, anhydride, or amine gas

- 5 The above and other objects, effects, features, and advantages of the present invention will become more apparent from the following detailed description of the preferred embodiments thereof

To promote an understanding of the principles of the present invention, descriptions of specific embodiments of the invention follow, and specific language is used to describe the same. It will nevertheless be understood that no limitation of the scope of the invention is intended by the use of this specific language and that alterations, modifications, equivalents, and further applications of the principles of the invention discussed are contemplated as would normally occur to one of ordinary skill in the art to which the invention pertains

According to the present invention there is provided a method of processing solid-state polyamide comprising treating said polyamide with gas-phase acid, anhydride, or amine

According to the present invention there is also provided a method of reducing the amino end group content of polyamide comprising treating said polyamide with gas-phase acid or anhydride. The polyamide treated in accordance with the present invention is particularly advantageous for solution-dyed fibers, greatly reducing the staining propensity of such carpets

To reduce the number of amino end groups, solid state polyamide may be treated with an inert carrier gas such as nitrogen or argon containing acid or anhydride at temperatures above the boiling point of the acid or anhydride. The polyamide reacts in the solid state with the acid or anhydride in the gas phase at temperatures elevated above room temperature to reduce the number of amino end groups in the polyamide. Suitable acids include acetic acid, formic acid, and propionic acid. Acetic acid is the preferred acid. Suitable anhydrides include acetic anhydride, maleic anhydride, and propionic anhydride. Acetic anhydride is the preferred anhydride

Further according to the present invention there is provided a method of reducing the carboxylic end group content of polyamide comprising treating said polyamide with gas-phase amine. Reducing the carboxylic end group content reduces both the rate of

monomer regeneration during extrusion and the amount of regenerated monomers in the finished products

To reduce the number of carboxylic end groups, solid state poly-
5 amide may be treated with amines that are in the gas phase. More particularly, the polyamide is treated with a gas phase amine at temperatures above its boiling point such that the amine reacts with the polyamide to reduce the number of carboxylic end groups in the polyamide. Suitable amines include ammonia, methyl
10 amine, dimethyl amine, ethyl amine, propylamine, 2-propylamine, butylamine, sec-butylamine, tert-butylamine, pentylamine, 2-pentylamine, 3-pentylamine, hexylamine, 2-hexylamine, 3-hexylamine, heptylamine, 2-heptylamine, 3-heptylamine, 4-heptylamine; octylamine, 2-octylamine, 3-octylamine, cyclopropylamine, cyclobutylamine, cyclohexylamine, cycloheptylamine, cyclooctylamine,
15 1,1,3,3-tetramethylbutylamine, diethylamine, dipropylamine, dibutylamine, di-sec-butylamine, dipentylamine, N-ethylmethylamine, N-ethylpropylamine, N-ethylpropylamine, 1,2-diaminopropane, 1,3-diaminopropane, 1,2-diaminobutane, 1,3-diaminobutane, and
20 1,4-diaminobutane. Preferred amines are ammonia, methyl amine, and dimethyl amine.

Polyamides suitable for use in the invention are those that are generically known by the term "nylon" and that are long chain
25 synthetic polymers containing amide (-CO-NH-) linkages along the main polymer chain. Examples of such polyamides include homopolyamides and copolyamides that are obtained by the polymerization of lactam or aminocaproic acid, as well as a copolymerization product from mixtures of diamines and dicarboxylic acids or lac-
30 tams.

Typical polyamides include nylon 6 [poly(epsilon-caprolactam)], nylon 6/6 (polyhexamethylene adipamide), nylon 6/9, nylon 6/10, nylon 6T, nylon 6/12, nylon 11, nylon 12, nylon 4/6, and
35 copolymers or mixtures thereof. Polyamides can also be copolymers of nylon 6 or nylon 6/6 and a nylon salt obtained by reacting a dicarboxylic acid component such as terephthalic acid, isophthalic acid, adipic acid, or sebacic acid with a diamine such as hexamethylene diamine, methaxylene diamine, or 1,4-bisaminomethylcyclohexane. Preferred polyamides are nylon 6 and nylon 6/6. Nylon 6 is most preferred.
40

The polyamide treated according to the present invention may be formed into various articles. Non-limiting examples of such articles include fibers, yarns, textile fabrics, and the like.
45

Fibers may be formed by subjecting the modified polyamide of the present invention to any conventional fiber-forming process such as, for example, that disclosed in U S Patents Numbers 4,983,448 to Karageorgiou and 5,487,860 to Kent et al , both of which are 5 incorporated herein by reference

Carpet may be made using conventional carpet-making techniques such as weaving or tufting the fibers into a backing material and binding the fibers to the backing with latex or other adhesives 10 The carpet may be cut-pile, berber, unlevel loop, level loop, or any other style according to the popular fashion If desired, the carpet may be in the form of carpet tiles, with or without foam backing By way of example, in the case of cut-pile carpeting, the yarn is tufted into a primary backing and cut to form 15 cut-pile carpeting The primary backing material may be woven or nonwoven jute, nylon, polyester, polypropylene, etc The cut-pile carpeting is dyed to the desired shade The primary backing is then coated with a suitable latex material such as a conventional styrene-butadiene ("SB") latex, vinylidene chloride polymer, or vinyl chloride-vinylidene chloride copolymers It is 20 common practice to use fillers such as calcium carbonate to reduce latex costs The final step is to apply a secondary carpet backing to the latex-based adhesive The secondary backing may be jute, polypropylene, nylon, polyester, etc The carpet may be 25 foam backed or not The carpet of the present invention can be a variety of pile weights, pile heights, and styles There is not currently believed to be any limitation on the carpet style

Additionally, the fibers may be dyed or colored utilizing conventional fiber-coloring techniques For example, the fibers of 30 this invention may be subjected to an acid dye bath to achieve desired fiber coloration Alternatively, the polyamide may be colored in the melt prior to fiber formation (i.e., solution dyed) using conventional pigments for such purpose

35 The invention will be further described by reference to the following detailed examples The examples are set forth by way of illustration and are not intended to limit the scope of the invention All percentages are percentages by weight unless otherwise 40 noted In the following examples, the test procedures described below are used to measure the stated properties

Amino End Group Content

45 The amino end group content is determined by dissolving about 2.0 g of the polymer in about 60 ml of a phenol-methanol mixture (68:32) This solution is titrated with about 0.20 normal HCl at

about 25° C by a potentiometric method, wherein the endpoint is determined by a steep potential increase

Carboxylic End Group Content

5

The carboxylic end group content is determined by dissolving 0.30 g of the polymer in about 40 ml of benzyl alcohol at 180° C. The solution is titrated with about 0.03 normal t-butyl ammonium hydroxide at 80° C to about 100° C by a potentiometric method, wherein the endpoint is determined by a steep potential increase

EXAMPLE 1

About 22.0 grams of bright nylon chip (BS700F available from BASF Corporation, Mount Olive, New Jersey) having an amino end group content of 36.5 meq/kg is placed in a reaction chamber. The reaction chamber is immersed in a silicone oil bath at about 165° C. A preheated nitrogen gas containing acetic acid vapor at about 165° C enters the reaction chamber from the bottom. The excess gas escapes from the top of the chamber into a water trap. After about 16 hours of reaction, the chamber is purged with pure nitrogen at about 165° C for about 4 hours. The content of amino end groups is 7.0 meq/kg

25 EXAMPLE 2

About 22.0 grams of dull nylon chip (BS410F available from BASF Corporation, Mount Olive, New Jersey) having an amino end group content of 29.7 meq/kg is placed in a reaction chamber. The reaction chamber is immersed in a silicone oil bath at about 165° C. A preheated nitrogen gas containing acetic acid vapor at about 165° C enters the reaction chamber from the bottom. The excess gas escapes from the top of the chamber into a water trap. After about 24 hours of reaction, the chamber is purged with pure nitrogen at about 165° C for about 4 hours. The content of amino end groups is 6.4 meq/kg

EXAMPLE 3

40 About 22.0 grams of cationic nylon chip (BS600C available from BASF Corporation, Mount Olive, New Jersey) having an amino end group content of 11.5 meq/kg is placed in a reaction chamber. The reaction chamber is immersed in a silicone oil bath at about 165° C. A preheated nitrogen gas containing acetic acid vapor at about 165° C enters the reaction chamber from the bottom. The excess gas escapes from the top of the chamber into a water trap. After about 24 hours of reaction, the chamber is purged with pure

nitrogen at about 165° C for about 4 hours The content of amino end groups is 6.1 meq/kg

EXAMPLE 4

5

About 22.0 grams of bright nylon chip (BS700F available from BASF Corporation, Mount Olive, New Jersey) having a carboxylic end group content of 59.0 meq/kg is placed in a reaction chamber. The reaction chamber is immersed in a silicone oil bath at about 10 165° C. A preheated ammonia gas at about 165° C enters the reaction chamber from the bottom. The excess gas escapes from the top of the chamber into a water trap. After about 20 hours of reaction, the chamber is purged with pure nitrogen at about 165° C for about 4 hours. The content of carboxylic end groups is 15 40.0 meq/kg.

EXAMPLE 5

Spinning of Bright 830 Denier/64 Filament Yarn

20

The nylon-6 polymer is extruded at 255-270°C through a spinneret with a trilobal cross section. The extruded filaments are quenched in air and taken up at speed of 300 m/min. The yarns are drawn on a drawing machine at a draw ratio of 3.0. The chemical 25 properties of polymers and yarns are summarized in the table 1.

Table 1

Chemical Properties of Polymers and Yarns

30

	Regular BS700F		AEG-Blocked BS700F*	
	Polymer	Yarn	Polymer	Yarn
RV	2.75	2.70	2.74	2.45
35 AEG (meq/kg)	37.4	34.0	7.7	8.7
CEG (meq/kg)	58	53	68	62
Extractables (%)	0.86	1.07	0.78	0.93
Caprolactam (%)	0.26	0.34	0.23	0.20

40 * AEG-Blocked BS700F was prepared from a scale-up of Example 1

This example shows that AEG-blocked nylon has much less extractables and caprolactam increases than regular nylon

45 EXAMPLE 6

Dyeing Carpet Yarns of Example 5 with Acid Dyes

Samples are dyed into Gray shade in beakers placed in an Atlas Launder-Ometer at a volume equal to 20 times the weight of the sample. A stock solution is prepared using deionized water with 0.5 % Irgasol SW (available from Ciba Specialty Chemicals, Greensboro, NC), 0.5 grams per liter of trisodium phosphate, and 0.25 grams per liter of Versene™ (Ethylenediaminetetraacetic acid, disodium salt, sequestering agent) from Millinckrodt Specialty chemicals Co., 0.027 % Tectilon™ Blue 4R from Ciba. The dye bath pH is adjusted to 5.8 with acetic acid. Yarn samples in beakers are heated to 95°C over 30 minutes and held at 95°C for 30 minutes. After the yarns are rinsed with warm and cold water, the yarns are extracted and dried in a dryer. (Tectilon™ dyes are commercially available from Ciba Specialty Chemicals.)

EXAMPLE 7

Stain Test with C.I. Flood Red 17

A Sauer's Red Food Color (Color Index Food Red 17 or FD&C Red 40) from C.F. Sauer Company is prepared at 2.5 grams per liter concentration and adjusted to pH 2.8 with citric acid. Knitted tube sample is placed in a 10 to 1 bath ratio of Food Red 17 for 5 minutes at room temperature. Then the sample is removed from the bath and squeezed slightly. After the sample is dried on screens for at least 16 hours, it is rinsed under running faucet of cold water until no more that is removed. The sample is centrifuged and tumble dried. The test results are listed in Table 2.

Table 2

Comparison of AEG-Blocked Nylon with Regular Nylon in Stain Test

	Discoloration (Delta E)	
	Regular BS700F Yarn	AEG-Blocked BS700F Yarn
Food Red-17	18.17	6.46

While the invention has been described in connection with what is presently considered to be the most practical and preferred embodiment, it is to be understood that the invention is not to be limited to the disclosed embodiment, but on the contrary, is intended to cover various modifications and equivalents arrangements included within the spirit and scope of the appended claims.

We claim

- 1 A method of processing solid-state polyamide comprising treating said polyamide with gas-phase acid, anhydride, or amine
5
- 2 The method of claim 1, wherein the acid is selected from the group consisting of acetic acid, formic acid, and propionic acid
10
- 3 The method of claim 2, wherein the acid is acetic acid
- 4 The method of claim 2, wherein the acid is formic acid
- 15 5 The method of claim 1, wherein the anhydride is selected from the group consisting of acetic anhydride, propionic anhydride, and maleic anhydride
- 6 The method of claim 5, wherein the anhydride is acetic anhydride
20
- 7 The method of claim 1, wherein the amine is selected from the group consisting of ammonia, methyl amine, dimethyl amine, ethyl amine, propylamine, 2-propylamine, butylamine, sec-butylamine, tert-butylamine, pentylamine, 2-pentylamine, 3-pentylamine, hexylamine, 2-hexylamine, 3-hexylamine, heptylamine, 2-heptylamine, 3-heptylamine, 4-heptylamine, octylamine, 2-octylamine, 3-octylamine, cyclopropylamine, cyclobutylamine, cyclohexylamine, cycloheptylamine, cyclooctylamine, 1,1,3,3-tetramethylbutylamine, diethylamine, dipropylamine, di-
25 bytamine, di-sec-butylamine, dipentylamine, N-ethylmethylamine, N-ethylpropylamine, N-ethylpropylamine, 1,2-diaminopropane, 1,3-diaminopropane, 1,2-diaminobutane, 1,3-diaminobutane and 1,4-diaminobutane
30
- 8 The method of claim 7, wherein the amine is ammonia
35
- 9 The method of claim 1, wherein the polyamide is treated with an inert carrier gas containing the acid, anhydride, or
40 amine
- 10 The method of claim 9, wherein the carrier gas is nitrogen or argon
45

10

- 11 A method of reducing the amino end group content of polyamide comprising treating said polyamide with gas-phase acid or anhydride
- 5 12 The method of claim 11, wherein the acid is selected from the group consisting of acetic acid, formic acid, and propionic acid
- 13 The method of claim 12, wherein the acid is acetic acid
- 10 14 The method of claim 12, wherein the acid is formic acid
- 15 15 The method of claim 11, wherein the anhydride is selected from the group consisting of acetic anhydride, propionic anhydride, and maleic anhydride
- 16 The method of claim 12, wherein the anhydride is acetic anhydride
- 20 17 A method of reducing the carboxylic end group content of polyamide comprising treating said polyamide with gas-phase amine
- 18 The method of claim 17, wherein the amine is selected from
- 25 the group consisting of ammonia, methyl amine, dimethyl amine, ethyl amine, propylamine, 2-propylamine, butylamine, sec-butylamine, tert-butylamine, pentylamine, 2-pentylamine, 3-pentylamine, hexylamine, 2-hexylamine, 3-hexylamine, heptylamine, 2-heptylamine, 3-heptylamine, 4-heptylamine, octylamine, 2-octylamine, 3-octylamine, cyclopropylamine, cyclobutylamine, cyclohexylamine, cycloheptylamine, cyclooctylamine, 1,1,3,3-tetramethylbutylamine, diethylamine, dipropylamine, di-
- 30 bytamine, di-sec-butylamine, dipentylamine, N-ethylmethylamine, N-ethylpropylamine, N-ethylpropylamine, 1,2-diaminopropane, 1,3-diaminopropane, 1,2-diaminobutane, 1,3-diaminobutane, 1,4-diaminobutane
- 35 19 The method of claim 18, wherein the amine is ammonia
- 40 20 A method of processing solid-state polyamide comprising bringing said polyamide into contact with a gas-phase acid, anhydride or amine for a time sufficient to reduce monomer regeneration rate of the polyamide

45

✓y

11

- 21 A fiber formed from a polyamide having reduced end group content, wherein the end group content is reduced by treating the polyamide in the solid state with the gas phase of acid, anhydride, or amine

5

- 22 A stain- or dye-resistant polyamide carpet fiber comprising a polyamide having reduced end group content, wherein the end group content is reduced by treating the polyamide in the solid state with the gas phase of acid, anhydride, or amine

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/06603

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3393111	A	16-07-1968	FR 1387478 A GB 1008628 A NL 302870 A	29-01-1965 03-11-1965
JP 8060541	A	05-03-1996	JP 3269326 B2	25-03-2002
EP 0802215	A	22-10-1997	US 5786429 A AU 730617 B2 AU 1894297 A BR 9701851 A CA 2202419 A1 EP 0802215 A1 US 5902862 A	28-07-1998 08-03-2001 23-10-1997 29-09-1998 18-10-1997 22-10-1997 11-05-1999
DE 1694095	A	26-08-1971	DE 1694095 A1	26-08-1971
US 3749698	A	31-07-1973	DE 2022026 A1 AT 301180 B BE 753549 A1 CH 528561 A DK 130414 B FR 2098530 A5 GB 1255120 A JP 51023952 B NL 7012120 A NO 128659 B SE 374929 B	02-12-1971 15-07-1972 31-12-1970 30-09-1972 17-02-1975 10-03-1972 24-11-1971 20-07-1976 09-11-1971 27-12-1973 24-03-1975

Qto 03440-841-001-4

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. 		

Radicación: SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO 02117314 6226522
Fecha (AMD): 2002-12-30 10 01:50
Tramite: 011 PCT-PATENT 379 FASE INCI 411 PRESENTAC
Observaciones: PARA OTORGACION DE NUEVAS CREACIONES



2020
Bogotá, D C ,

Doctor
EMILIO FERRERO
Apoderado
BASF CORPORATION

Oficio N° 06383

ASUNTO-	Radicación N°	02-117314
	Solicitud internacional	PCT/EP2001/006603
	Fecha inicio fase nacional	10/02/2003
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Folios	001

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

- ☐ La solicitud no contiene la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar internacional (Art. 36.2.b) del tratado PCT)
- ☐ La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante (Art. 26-k) Decisión 486)
- ☐

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

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


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 7.3 AGO 2003