



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PCT

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

043762

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. **EXPEDIENTE No.**

04-3762

54. **TÍTULO**

Mezcla polimérica que tiene propiedades reológicas mejoradas y comportamiento de encojimiento mejorado.

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL**

71. **SOLICITANTE**

BASF Aktiengesellschaft.

DOMICILIO

Ludwigshafen, República Federal de Alemania.

74. **APODERADO**

Emilio Ferrero
Código 1097

22. **BOGOTÁ, D. C.,**



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

04 003762 00



PETITORIO

1

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Radicación: 04083762 00322830

Folios: 1225n

Fecha (HCE): 2004-01-20 17:05:39

Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NDCI 411 PRESENTAR

Dependencia: EBCO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

1



Patente de Invención.

SOLICITUD DE:



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 APODERADO

Nombre: **EMILIO FERRERO**
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 38 11
Fax:: 217 92 11
E-mail: clientes@camvp.com.
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACION

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual _____

Número: 438.019 T.P. 31.929

4

INVENTOR (ES)
(72)

- | | |
|---|---|
| 1. Igor EMRI
Grampovcanova 17,
1125 Ljubljana,
Eslovenia | 2. Bernd-Steffen von BERNSTORFF
An der Altenbach 41,
67157 Wachenheim,
República Federal de Alemania |
| 3. Volker RAUSCHENBERGER
Schumannstr. 18,
67304 Eisenberg,
República Federal de Alemania | 4. Hans Christoph HORN
Römerstr. 22,
67245 Lamsbheim,
República Federal de Alemania |

5

PCT (88)

Solicitud Internacional No. PCT/EP02/06548Fecha: 14 de junio de 2002Publicación Internacional No. WO 03/000796 A1Fecha: 03 de enero de 2003

6

Título (54)

**MEZCLA POLIMÉRICA QUE TIENE PROPIEDADES REOLÓGICAS MEJORADAS Y
COMPORTAMIENTO DE ENCOGIMIENTO MEJORADO**

7

Clasificación Internacional (51) G08L 67/02

8

Prioridad

SI



NO



(33) País de Origen

DE

(32) Fecha

21 de junio de 2001

(31) Número de Solicitud

101 29 522.7

9

Comprobante de pago No.: 04 - 2,388Fecha: 13 de enero de 2004

10

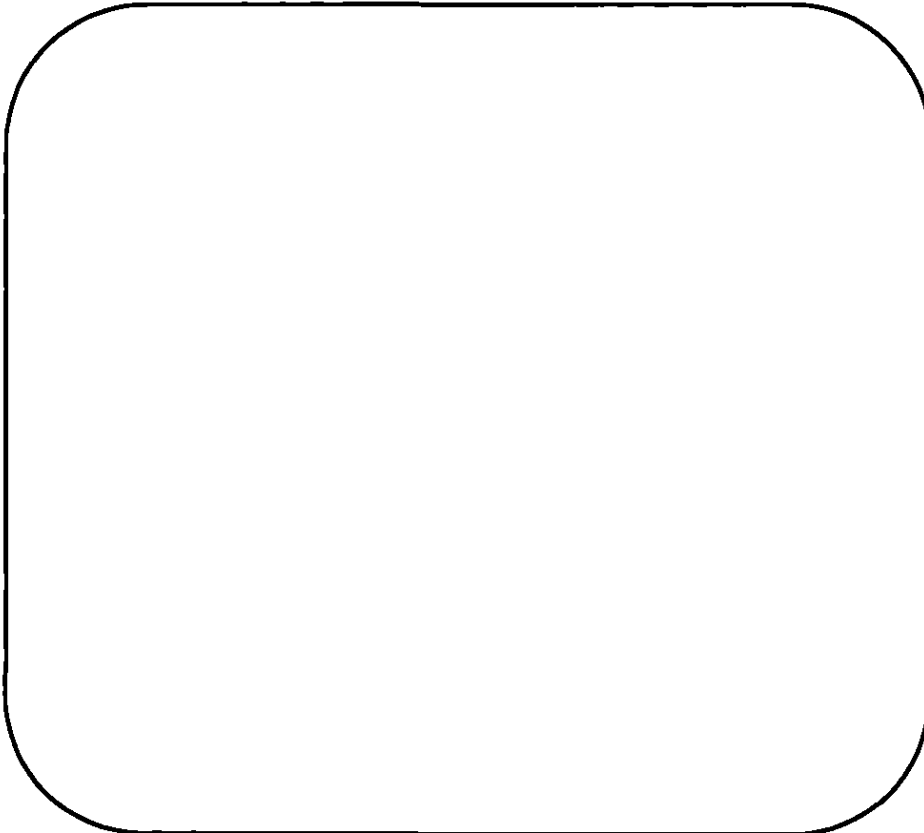
Anexos:

2

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 422.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☒ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otros

11

FIGURA CARACTERISTICA:



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA:

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

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. 11519; y **EMILIO FERRERO**, tpa. 31929; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 843 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 asunto 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 enseñanzas; 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, transgír, 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, República Federal de Alemania**

verleihen durch dieses Schreiben an **GERMAN CAVELIER**, tpa. 832; **GONZALO PERDOMO**, tpa. 831; **ERNESTO CAVELIER**, tpa. 11519; und **EMILIO FERRERO**, tpa. 31929; wohnhaft in der Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Kolumbien, um die Verfügung des Absatzes 1- im Artikel 843 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 Meldungen zu empfangen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte zu ernennen. Der erste Stellvertreter wird den Hauptvertreter ersetzen wegen zeitweiliger oder definitiver Abwesenheit oder Hindernisses des ersten. Dasselbe 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, mittels 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, besäßen, einer oder anderen, ordnungsgemäss werden die Vertretung ausüben und sie zu sich nehmen nur auf Grund sie ausüben, mit Aufhören zur Zeit der Ausübung der Vertretung durch den ersten, den zweiten oder den dritten Stellvertreter beziehungsweise.

Ausserdem, und unter denselben Regeln, wir verleihen den genannten Rechtsanwält die Vollmacht und um den Schutz meines (unseres) industriellen Eigentums zu erhalten, und gegen den unlauteren 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 Verwaltung, Justiz, Verwaltung, und juristischem Charakter, in allen Angelegenheiten besteht, die mit diesen Rechten verbunden sind, die wir vorantreiben oder die man uns vorantreibt und; c) damit sie in allen oben bestimmten Angelegenheiten dieses Mandat ersetzen, regeln, davon Abstand nehmen, annullieren, empfangen, verzichten, Meldungen annehmen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte ernennen, und die Handlungen der halbamtlichen Vertreter bestätigen.

Unterzeichnet heute am **17. März 1989**

in **D-6700 Ludwigshafen**

[Firma]
 ppa. Richters



U.R.Nr. 1407/89

Ich beglaube hiermit die Echtheit der vorst.
eigenhändig vor mir vollzogenen Unterschriften der für
die Firma BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein
handelnden Herren:

1. Dr. Gunther W e i 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



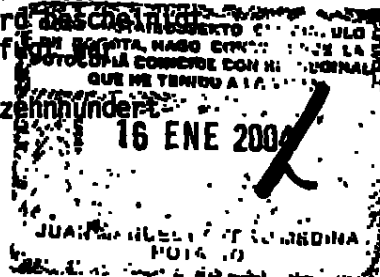
Th. Walter

Th. Walter
Notarassessor
als amtlich bestellter Vertreter
des Notars Dr. Siegfried Kohler

Die Echtheit vorstehender Unterschrift des Notarassessors
Thomas Walter

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

Frankenthal (Pfalz), den einundzwanzigsten März neunzehnhundert
neunundachtzig



LUZ ARRAGA DE HERBER
INSTRUMENTA E INTERVENIENCIA
16 ENE 2004
Recepción No. 899 Material

Präsident des Landgerichts

Franz Serfas

(Franz Serfas)



Kostenvermerk: Gebühr 20.-- DM



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

El Cónsul General no asume responsabilidad
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 APR 1989

COMO NOTARIO SEÑTO DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONCORDA CON LA ORIGINAL
POR SER UN DOCUMENTO AUTENTICO
16 ENE 2004
JUAN CARLOS
KON

11-0077

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

Por \$ 05.62 Ley 140 de 1960



Guillermo A. de la Cruz



MICHAEL E. HOSCOZO ACUNA
Jefe de Oficina General

Ministerio de Relaciones Exteriores
LEGALIZACIONES
No. 8506
HACE CONSTAR
Yo el Sr. Michael E. Hoscozo Acuna
cuyo firma aparece al pie del presente
documento, declaro que el
documento es auténtico.

COMO NOTARIO BERTO DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
16 ENE 2004

ESQUEMA GENERAL



6

CONSULADO GENERAL

CONSULADO GENERAL

COMO NOTARIO SECTO DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONCIERNE CON EL ORIGINAL
QUE ME TENGO A LA VISTA
16 ENE 200
JUAN MANUEL
R'DINA

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.



COMO NOTARIO SEXTO DEL CÍRCULO
DE BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

16 ENE 2004

L

TRADUCCION OFICIAL NO. 2056

de un documento escrito en Alemán, el cual para su identificación se sella con el sello de la traductora, lo mismo que la presente.-

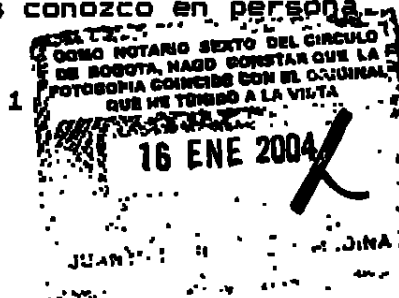
(A continuación del poder conferido a GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO, domiciliados en la Cra. 4 No. 72-35, Bogotá, el 17 de marzo de 1989, por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en Ludwigshafen, RFA:)

Protocolo notarial No. 1407/89

Certifico la autenticidad de las firmas anteriores puestas ante mí, por los señores:

1. Dr. Gunther W e l z e l , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein,
2. Dr. Peter R i c h t e r s , químico, domiciliado en Ludwigshafen am Rhein.

A los doctores Welzel y Richters los conozco en persona.



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

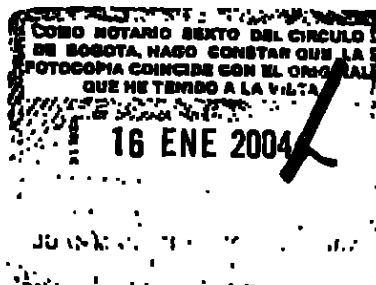
Notario de Ludwigshafen

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 DE HENRIQUEZ
MAJESTAD
Se al... e 594 M...
[Signature]

El Presidente del Tribunal Regional

Fdo.: 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

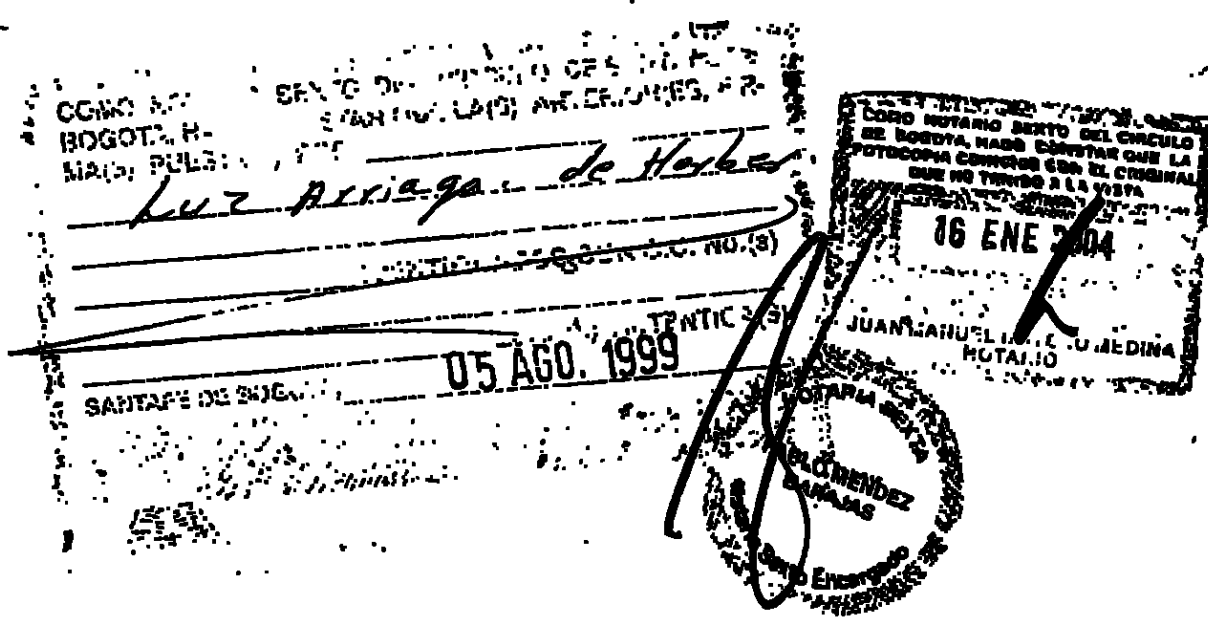
ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en
los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 26 de abril de 1989

LUZ ARRIAGA DE HERBER

TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Regulación No. 599 Ministerio



MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

Bogotá 28 ABR 1985 No. 89045

HACE CONECTAS

Que el señor WZ DE Herrera

cuya firma aparece al pie del presente documento, desempeña en esa fecha las funciones de representante.

Concepcion

Di. Cons. Consular

16 ENE 2004

JUAN MANUEL G. J. J. J. J.

881051599954

B C C 15
UNIVERSAL CORPORATIVA



DECLARACION Y PAGO DEL

IMPUESTO D

TIMBR
NACIONAL

16 013 01 000045 1

16 013 01 000045 1

DATOS GENERALES
CONCEPTO

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 D.V. ☒		④ Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 60 caracteres). CAVELIER ABOGADOS	
⑤ Documento de Identificación (marque X) C.C. o T.I. ☒ NIT. ☐ No. 19'301.629 D.V. ☐		⑥ Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 60 caracteres). FORERO ROCHA JAIME	
⑦ Dirección (de la persona o entidad identificada en la casilla 4) Cra. 4a. No. 72-35		Municipio BOGOTA	Departamento CUNDINAMARCA
⑧ Relación e(l/los) tipo(s) de documento(s), indicando número, fecha, valor y naturaleza de la transacción		⑨ Número documento tributario 1	

TIMBRE TRADUCCION OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 26 DE 1989

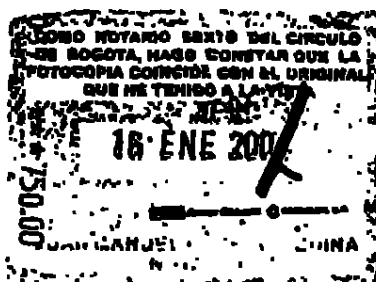
PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER

COLO 0361-52-218-8

REVISADO
SECCION DE NEGOCIOS GENERALES
ASUNTOS CONSULARES
RELACIONES EXTERNALES

FIRMA	Responsable del pago
	Nombre C.C. No. 19'301.629

1 VALOR DEL IMPUESTO A PAGAR	750
2 Sanciones	0
3 Impuesto de m...	0
4 TOTAL A PAGAR (impuestos 1 + 2 + 3)	750
Elegido ☒ No. ☐ Código ☐	



CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 4ª, No. 72-33
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL: CAVE

TELEFONO (57) (1) 2120100

CABLE: CAVELEYES

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, 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 sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil ya que los otros sustitutos faltan en este momento.

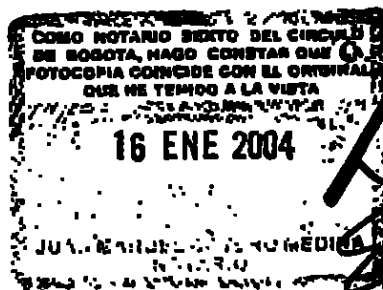
Señor Jefe,


GERMAN CAVELIER.

T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

Acepto:



EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén

DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1ro. del Decreto 2782 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de
Bogotá-c. mparecio, el Doctor SMILIO FERNANDEZ

quien exhibió la cédula de ciudadanía número 4729-91
expedida en VAQUERÍA y la tarjeta profesional
número 31.929 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: D. P. HUARTE (ASOCIADO)
y declaró que la firma que aparece en el documento es suya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

- 6 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTOPIZO LA ANTERIOR



DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

(Art. 1ro. del Decreto 2782 de 1989)

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de
Bogotá-c. mparecio, el Doctor SMILIO FERNANDEZ

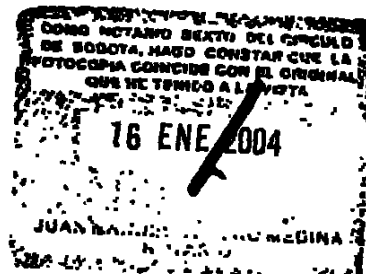
quien exhibió la cédula de ciudadanía número 2072724
expedida en BA y la tarjeta profesional
número 832 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: División Nuevos Creadores
y declaró que la firma que aparece en el documento es suya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

01 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



00301-241-018-1

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

Colombia

APP 12

0050/052585

CESION

ASSIGNMENT

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

I (we), the undersigned (*nosotros abajo firmantes*)

Igor Emri, Grampovčanova 17, 1125 Ljubljana, Slovenia
 Citizen of Slovenia

Bernd-Steffen von Bernstorff, An der Altenbach 41, 67157
Wachenheim, Germany (Alemania)
 Citizen of Germany (*ciudadano de Alemania*)

Volker Rauschenberger, Schumannstr. 18, 67304 Elsenberg
, Germany (Alemania)
 Citizen of Germany (*ciudadano de Alemania*)

Hans Christoph Horn, Römerstr. 22, 67245 Lambshelm,
Germany (Alemania)
 Citizen of Austria (*ciudadano de Alemania*)

domiciliado(s) en

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
 inventor(es) de la invención:

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
 invention:

Merela Polimera

Polymer mixture

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y
 transfiero(emos), sin limitación, a favor de la sociedad

state as well, that assign, without reservations or limitations
 in favour of

BASF Aktiengesellschaft

BASF Aktiengesellschaft

constituida y existente de conformidad con las leyes de

a corporation constituted and existing in conformity with
 the laws of

Alemania

Germany

domiciliada en

domiciled in

67056 Ludwigshafen, Alemania

67056 Ludwigshafen, Germany

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la
 citada Compañía queda facultada para solicitar en su
 nombre la patente correspondiente en la República de
 Colombia.

all rights inherent to said invention and that the above
 mentioned company hereby is enabled to apply, in its name,
 for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

Dado y firmado hoy

Given and signed this

20. März 2002 ;

13

Firma

Signature


Igor Emri


Bernd-Steffen Graf von Bernstorff


Volker Rauschenberger


Hans Christoph Horn

AUTENTICACION NOTARIAL (INDIVIDUO)**NOTARIAL AUTHENTICATION (INDIVIDUAL)**

A los días del mes de de 200

On this 20th day of MARCH, 2002

ante mí, Notario Público de

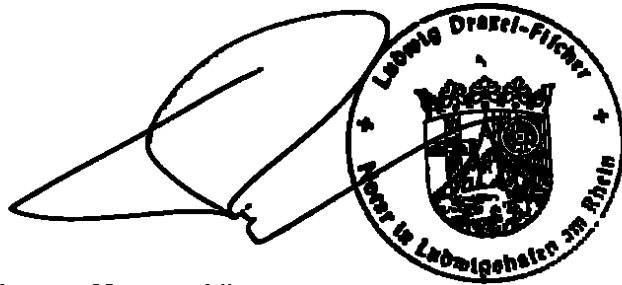
before me, a Notary Public at Ludwigshafen,
Federal Republic of Germany

compareció(eron) personalmente

personally appeared Prof. Igor Emri, Bernd-Steffen
von Bernstorff, Volker Rauschenberger and
Hans Christoph Horn

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.

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.



Notario Público

Notary Public

Notarization and legalized by means of Apostille

© CAVELIER ABOGADOS

WPPODERE-343

CO Assignment Form 01 11/98

15

Urk.R.Nr. 621/2002

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

1. Prof. Igor Emri, Professor for mechanics, born on May 22, 1952, residing at Grampovčanova 17, 1125 Ljubljana, Slovenia, personally known to me,
2. Mr. Bernd-Steffen von Bernstorff, residing at An der Altenbach 41, 67157 Wachenheim, Germany, personally known to me,
3. Mr. Volker Rauschenberger, residing at Schumannstraße 18, 67304 Eisenberg, Germany, personally known to me,
4. Mr. Hans Christoph Horn, residing at Römerstraße 22, 67245 Lamsheim, Germany, personally known to me,

are true and valid.

Ludwigshafen/Rhine, this 20th day of March, 2002


Notary Public

Wert: 5.112,92 Euro

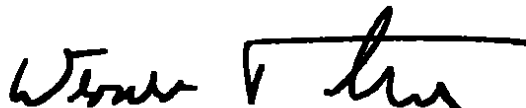
A P O S T I L L E

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

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

Bestätigt

5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 25. März 2002
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 282-289/02
9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift

.....
(Werner Tholey)Kostenvermerk:
Gebühr 12,00 €

17

TRADUCCION OFICIAL No. 9899

de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber, resolución del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

Traducción de las legalizaciones en alemán que se encuentran a continuación de un documento de cesión, escrito en español e inglés, por medio del cual los señores 1) Igor Emri, Grampovcanova 17, domiciliado en 1125 Ljubljana, Eslovenia, ciudadano esloveno, 2) Bern-Steffen von Bernstorff, domiciliado en An der Altenbach 41, 67157 Wachenheim, Alemania, 3) Volker Rauschenberger, domiciliado en Schumannstr. 18, 67304 Eisenberg, ciudadano alemán, 4) Hans-Christoph Horn, domiciliado en Römerstr. 22, 67245 Lambsheim, Alemania, ciudadano austriaco, declaran bajo juramento ser los únicos y verdaderos inventores de la invención MEZCLA POLIMERA y ceden sin limitación a la sociedad BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en D-67056 Ludwigshafen, Alemania, todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia. Hay 4 firmas ilegibles.

Autenticación notarial en español e inglés de las firmas antecedentes, por el notario de Ludwigshafen, Draxel-Fischer, el 20 de marzo 2002.

Autenticación notarial en inglés solamente, de las firmas antecedentes por el notario de Ludwigshafen/Rhein, Draxel-Fischer, el 20 de marzo 2002, bajo el número 621/2002. (Hilo y oblea notarial en relieve.)

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
[Firma]
Resolución No. 599 del 6 de marzo 1978

Valor: 5.112,92 Euros

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania

Este documento público

2. Ha sido firmado por el notario Ludwig Draxel-Fischer

3. Actuando en calidad de notario público,

4. Lleva el sello oficial del notario de Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer

Certificado

5. en Frankenthal (Pfalz)

6. el 25 de marzo 2002

7. por el Presidente del Tribunal Regional

8. bajo el No 91 Eb - 282-289/02 ✓

9. Sello

Tribunal Regional

10. Firma

Fdo .: ilegible

(Werner Tholey)

Costas

Derechos 12,-- €

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

Bogotá, 27 de noviembre 2003

C 2070

LUZ ARRIAGA DE HERBEN
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
[Firma]
Resolución No. 888 Min. Justicia

COMO NOTARIO SEGO DEL CIRCULO DE SAN JUAN DE
 POROTA, HACI CONSTATAR QUE LA(S) FIRMA(S)
Ref. [Signature]
De [Signature]
 CONFORMAN LA FIRMA REGISTRADA POR
 EN ESTA NOTARIA
 SANTO DE [Signature]
 03 DIC. 2003



NO SE ASUME
 RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
 [Signature]
 03 DIC. 2003
 CIRCULO

[Signature]
 03 DIC. 2003
 CIRCULO

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 29.11/03a realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento de cesión por medio del cual:

Igor Emri, Grampovcanova, 17, 1125 Ljubljana, Eslovenia, ciudadano eslovaco, Bernd-Steffen von Bernstorff, An der Altenbach 41, 67157, Wachenheim, Alemania, ciudadano alemán, Volker Rauschenberger, Schumannstr. 18, 67304 Eisenberg, Alemania, ciudadano alemán, Hans Christoph Horn, Römerstr.22, 67245 Lamsheim, Alemania, ciudadano austriaco, declaran bajo juramento ser únicos y verdaderos inventores de la invención "mezcla polímera" y declaran así mismo que ceden y transfieren sin limitación a favor de la sociedad BASF Aktiengesellschaft constituida y existente de conformidad con las leyes de Alemania domiciliada en el 67056 Ludwigshafen, Alemania todos los derechos inherentes a dicha invención y que dicha Compañía queda facultada para solicitar a su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia.

Dado y firmado el 20 de marzo de 2002

Firma Ilegible

Igor Emri

Firma Ilegible

Bernd-Steffen von Bernstorff

Firma Ilegible

Volker Rauschenberger

Firma Ilegible

Hans Christoph Horn

20

AUTENTICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUO) del 20 de mayo de 2002 expedida por Ludwig Draxel-Fischer, Notario Público de Ludwigshafen, República Federal de Alemania certificando las firmas de Igor Emri Grampovcanova, Bernd-Steffen von Bernstorff, Volker Rauschenberger y Hans Christoph Horn en el anterior documento y su capacidad legal para otorgarlo.

Firma Ilegible

Sello Notarial

Urk.R. Nr. 621/2002

Yo, Ludwig Draxel-Fischer, Notario Público de Ludwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por el presente testifico y confirmo que las anteriores firmas de

1. El Profesor Igor Emri, profesor de mecánica, nacido el 22 de mayo de 1952, residente en Grampovcanova, 17, 1125 Ljubljana, Eslovenia, a quién conozco personalmente,
 2. El Señor Bernd-Steffen von Bernstorff, residente en An der Altenbach 41, 67157, Wachenheim, Alemania, a quién conozco personalmente,
 3. El Señor Volker Rauschenberger, residente en Schumannstraße 18, 67304 Eisenberg, Alemania, a quién conozco personalmente,
 4. El Señor Hans Christoph Horn, residente en Römerstraße 22, 67245 Lamshein, Alemania, a quién conozco personalmente,
- son auténticas y válidas.

Ludwigshafen/Rhine, hoy 20 de marzo de 2002

Sello de
Oblea

Firma Ilegible
Notario

(Anexo)

Sello de Apostille expedido en la República Federal de Alemania y certificada el 25 de marzo de 2002 con el Nr. 91 Eb-282-289/02.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ/ID-5071/WPCL002G/COLO 00361-841-018-0

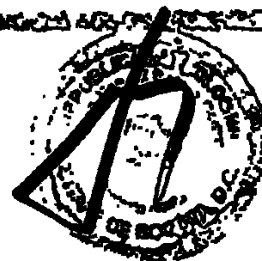
Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

MINISTERIO DE JUSTICIA
SECRETARIA DE JUSTICIA
7113851
Diego F. Vargas
Cedula Profesional de Traductor e Interpretes
Nº 7113851
LAS FUNCIONES DE LA SECRETARIA

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
DICIEMBRE 12 2002
SECRETARIA DE JUSTICIA

COLO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
Diego E. Vazquez

COINCIDE CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA
SANTAFE DE BOGOTA. 03 DIC. 2003



00361-841-018 -1

52585
060601

(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 2003 (03.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/000796 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08L 67/02, 77/00, 101/12

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EMRI, Igor [SI/SI]; Grampovcanova 17, 1125 Ljubljana (SI). VON BERNSTORFF, Bernd-Steffen [DE/DE]; An der Altenbach 41, 67157 Wachenheim (DE). RAUSCHENBERGER, Volker [DE/DE]; Schumannstrasse 18, 67304 Eisenberg (DE). HORN, Hans, Christoph [AT/DE]; Römerstrasse 22, 67245 Lambshheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06548

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Juni 2002 (14.06.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(74) Gemeldeter Vertreter: BASF AKTIENGESSELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 29 522.7 21. Juni 2001 (21.06.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): AB, 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, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMER MIXTURE HAVING IMPROVED RHEOLOGICAL PROPERTIES AND IMPROVED SHRINKING BEHAVIOUR

(54) Bezeichnung: POLYMERMISCHUNG MIT VERBESSERTEN RHEOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN SOWIE VERBES-
SERTEM SCHRUMPFVERHALTEN

(57) Abstract: The invention relates to a thermoplastic polymer mixture containing m, m representing a natural number higher than 1, polymers P_n wherein n represents a natural number between 1 and m, and at least one recurring functional group contained in the P_n polymer chain, said group(s) having the structure -(R¹)_x-C(O)-(R²)_y- wherein x and y independently represent 0 or 1, and x + y = 1, and R¹, R² independently represent oxygen or nitrogen linked into the main polymer chain. The polymers P_n differ in terms of at least one characteristic related to molecular weight. The polymer mixture has a number average molecular weight M_n(P)₁, a Z average molecular weight M_z(P)₁, a heterogeneity index M_w(P)₁/M_n(P)₁ and a molecular weight M_p(P)₁ defined according to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as an elution agent. After maintaining the polymer mixture at the melting point of the same, defined according to ISO 11357-1 and 11357-3, for five minutes, the polymer mixture has a number average molecular weight M_n(P)₂, a weight average molecular weight M_w(P)₂, a Z average molecular weight M_z(P)₂, a heterogeneity index M_w(P)₂/M_n(P)₂ and a molecular weight M_p(P)₂ defined according to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as an elution agent. The values M_n(P)₂, M_w(P)₂, M_z(P)₂, M_w(P)₂/M_n(P)₂ and M_p(P)₂ lie within the triple replication standard deviation sigma (r) in relation to M_n(P)₁, M_w(P)₁, M_z(P)₁, M_w(P)₁/M_n(P)₁ and M_p(P)₁ according to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as an elution agent.

(57) Zusammenfassung: Thermoplastische Polymermischung enthaltend m, wobei m eine natürliche Zahl grösser 1 ist, Polymere P_n, mit n eine natürliche Zahl von 1 bis m, mit jeweils einer oder mehreren in der Polymerkette von P_n enthaltenen wiederkehrenden funktionellen Gruppen der Struktur -(R¹)_x-C(O)-(R²)_y- mit x, y: unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei x + y = 1; R¹, R²: unabhängig voneinander in die Polymerhauptkette eingebundener Sauerstoff oder Stickstoff, wobei sich die Polymere P_n untereinander in einer oder mehreren molekulargewichtsbezogenen Eigenschaften unterscheiden und wobei die Polymermischung ein Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n(P)₁, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w(P)₁, ein z-Mittel des Molekulargewichts M_z(P)₁, einen Heterogenitätsindex M_w(P)₁/M_n(P)₁ und ein Molekulargewicht M_p(P)₁ bestimmt gemäss DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel aufweist, nach einer Lagerung der Polymermischung am Schmelzpunkt der Polymermischung, bestimmt gemäss ISO 11357-1 und 11357-3, über 5 Minuten ein Zahlenmittel des Molekulargewichts M_n(P)₂, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w(P)₂, ein z-Mittel des Molekulargewichts M_z(P)₂, einen Heterogenitätsindex M_w(P)₂/M_n(P)₂ und ein Molekulargewicht M_p(P)₂ bestimmt gemäss DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel aufweist und dabei die Werte M_n(P)₂, M_w(P)₂, M_z(P)₂, M_w(P)₂/M_n(P)₂ und M_p(P)₂ innerhalb des dreifachen der Wiederholungs-Standardabweichung sigma (r) bezogen auf M_n(P)₁, M_w(P)₁, M_z(P)₁, M_w(P)₁/M_n(P)₁ und M_p(P)₁ gemäss DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel liegen.

WO 03/000796 A1

1. 10



SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, 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, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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.

**POLYMERMISCHUNG MIT VERBESSERTEN RHEOLOGISCHEN
EIGENSCHAFTEN
SOWIE VERBESSERTEM SCHRUMPFVERHALTEN**

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Polymermischung enthaltend n , wobei n eine natürliche Zahl größer 1 ist, Polymere P_n , mit

- 10 a) jeweils einer oder mehreren in der Polymerkette von P_n enthaltenen wiederkehrenden funktionellen Gruppen der Struktur



15

mit

x, y : unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei $x + y = 1$

R^1, R^2 : unabhängig voneinander in die Polymerhauptkette eingebundener Sauerstoff oder Stickstoff

- 20 b) jeweils einem Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_n(P_n)$ gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel,

- c) jeweils einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts $M_w(P_n)$ gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel,

25

- d) jeweils einem z -Mittel des Molekulargewichts $M_z(P_n)$ gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel,

- 30 e) jeweils einem Heterogenitätsindex $M_w(P_n)/M_n(P_n)$ gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel,

- f) jeweils einem Molekulargewicht $M_p(P_n)$ gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel,

- 35 wobei sich die Polymere P_n untereinander in 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 der Eigenschaften a), b), c), d), e) und f) unterscheiden,

wobei die Polymermischung

- 40 ein Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_n(P)_1$, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts $M_w(P)_1$, ein z -Mittel des Molekulargewichts $M_z(P)_1$, einen Heterogenitätsindex $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ und ein Molekulargewicht $M_p(P)_1$ bestimmt gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel aufweist,

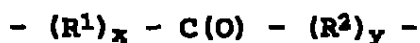
45

nach einer Lagerung der Polymermischung am Schmelzpunkt der Polymermischung, bestimmt gemäß ISO 11357-1 und 11357-3, über 5 Minuten ein Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_n(P)_2$, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts $M_w(P)_2$, ein z-Mittel des Molekulargewichts $M_z(P)_2$, einen Heterogenitätsindex $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ und ein Molekulargewicht $M_p(P)_2$ bestimmt gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel aufweist und

dabei die Werte $M_n(P)_2$, $M_w(P)_2$, $M_z(P)_2$, $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ und $M_p(P)_2$ innerhalb des dreifachen der Wiederholungs-Standardabweichung $\sigma(r)$ bezogen auf $M_n(P)_1$, $M_w(P)_1$, $M_z(P)_1$, $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ und $M_p(P)_1$ gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel liegen.

15 Ferner betrifft sie Verfahren zur Herstellung einer solchen Polymermischung, sowie Fasern, Flächengebilde und Formkörper, erhältlich unter Verwendung einer solchen Polymermischung.

Thermoplastische Polymere P_n , mit jeweils einer oder mehreren in der Polymerkette von P_n enthaltenen wiederkehrenden funktionellen Gruppen der Struktur



25 mit

x, y : unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei $x + y = 1$

R^1, R^2 : unabhängig voneinander in die Polymerhauptkette eingebundener Sauerstoff oder Stickstoff

30 wie Polyamide, Polyester oder Polyesteramide, und die Herstellung von Fasern, Flächengebilde und Formkörper unter Verwendung solcher Polymere sind allgemein bekannt.

Üblicherweise werden dem Polymer bei der Herstellung von Fasern, Flächengebilde und Formkörper Feststoffe beigemischt, beispielsweise im Falle der Fasern Pigmente, wie Titandioxid, oder im Falle der Formkörper Glaspartikel, wie Glasfasern oder Glaskugeln. Diese Mischungen werden dann üblicherweise in geschmolzenem Zustand mittels Spinnköpfe zu Fasern oder Flächengebilden oder 40 mittels des Spritzgußverfahrens zu Formkörpern verarbeitet.

Nachteilig bei solchen Mischungen ist, daß sich die rheologischen Eigenschaften der Mischungen mit zunehmendem Feststoffgehalt deutlich verschlechtern. So erhöht sich die Viskosität der 45 Schmelze, die sich als Verringerung der Fließfähigkeit gemäß EN ISO 1133 bestimmen läßt. Die Erhöhung der Viskosität führt aber zu einem unerwünschten Druckaufbau in den Apparaturen, die die

3

Mischung zu den Spinn­düsen oder Spritzgußformen fördern, und zu einer schlechteren Ausfüllung insbesondere feingliedriger Spritzgußformen.

- 5 Um diese unerwünschten Verarbeitungseigenschaften der Mischung abzumildern kann ein Polymer mit einer geringeren Schmelzviskosität, wie dies beispielsweise durch ein geringeres Molekulargewicht erreichbar ist, eingesetzt werden. Mit abnehmendem Molekulargewicht nimmt aber üblicherweise auch die mechanische
- 10 Festigkeit, wie sie beispielsweise gemäß ISO 527-1 und 527-2 bestimmt werden kann, ab.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein thermoplastisches Polymer bereitzustellen, das gegenüber einem Polymer

15 gemäß Stand der Technik mit gleicher relativer Viskosität, bestimmt in 1 gew.-%iger Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gegen konzentrierte Schwefelsäure, und gleicher Fadenfestigkeit, bestimmt nach DIN EN ISO 2062, verbesserte rheologische Eigenschaften, bestimmt als geringerer Druck beim Verspinnen vor der

20 Spinnplatte, und besseres Schrumpfverhalten, bestimmt nach DIN 53866, aufweist.

Demgemäß wurde die eingangs definierte Polymermischung gefunden.

- 25 Erfindungsgemäß enthält die thermoplastische Polymermischung m, wobei m eine natürliche Zahl größer 1 ist, Polymere P_n , mit n eine natürliche Zahl von 1 bis m, mit jeweils einer oder mehrere in der Polymerkette von P_n enthaltenen wiederkehrende funktionelle Gruppen.

30

Grundsätzlich sind hinsichtlich der Zahl m keine oberen Begrenzungen bekannt. Aus Gründen der technischen und wirtschaftlichen Zweckmäßigkeit sollte m ausgewählt sein unter 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, vorzugsweise 2,

35 3, 4, 5, 6, 7, 8, besonders bevorzugt 2, 3, 4, 5, insbesondere 2.

Die Polymere P_n enthalten jeweils eine oder mehrere in der Polymerkette von P_n wiederkehrende funktionelle Gruppen.

- 40 Als wiederkehrende funktionelle Gruppen kommen erfindungsgemäß gemäß Eigenschaft a) von Anspruch 1 eine oder mehrere der Struktur



mit

x, y: unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei $x + y = 1$

R^1 , R^2 : unabhängig voneinander in die Polymerhauptkette eingebundener Sauerstoff oder Stickstoff, wobei vorteilhaft zwei

- 5 Bindungen des Stickstoffs mit der Polymerkette verknüpft sein und die dritte Bindung einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, vorzugsweise $C_1 - C_{10}$ -Alkyl, insbesondere $C_1 - C_4$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, Aryl, Heteroaryl oder $-C(O)-$ sein können, wobei die Gruppe $-C(O)-$ eine weitere Polymerkette, Alkyl, vorzugsweise $C_1 - C_{10}$ -Alkyl, insbesondere $C_1 - C_4$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, Aryl, Heteroaryl tragen kann, in Betracht, wie $-N-C(O)-$, $-C(O)-N-$, $-O-C(O)-$ oder $-C(O)-O-$.

15

- Neben solchen funktionellen Gruppen können ein oder mehrere Polymere P_n eine oder mehrere weitere funktionelle Gruppen in der Polymerkette tragen. Dabei kommen vorteilhaft solche in Betracht, die die Thermoplastizität der erfindungsgemäßen Polymermischung nicht verhindern, vorzugsweise Ether-, Amino-, Keto-, Sulfid-, Sulfon-, Imid-, Carbonat-, Urethan- oder Harnstoff-Gruppe.

Besonders bevorzugt sind als Polymere P_n Polyamide, Polyester oder Polyesteramide.

25

- 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 7 (Polyanthrolactam), 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).

- 40 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

5

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.

- 10 Die Polymerisation aus Lactamen als Ausgangsmonomeren oder Ausgangsoligomeren bezeichnet man üblicherweise als Polyaddition. Solche Polyamide können nach an sich bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in DE-A-14 95 198, DE-A-25 58 480, EP-A-129 196 oder in: Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, 15 S. 424-467, insbesondere S. 444-446, beschrieben sind, erhalten werden aus Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lactamen, omega-Aminocarbonsäuren, omega-Aminocarbonsäurenitrilen, omega-Aminocarbonsäureamiden, omega-Aminocarbonsäuresalze, omega-Aminocarbonsäureester, äquimolaren Mischungen aus Diaminen und 20 Dicarbonsäuren, Dicarbonsäure/Diamin-Salzen, Dinitrilen und Diaminen oder Gemischen solcher Monomere.

Als Monomere kommen

- 25 Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} - vorzugsweise C_2 - bis C_{18} - arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams, wie ϵ -Caprolactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam,
- 30 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 Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze,
- 35 C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminocarbonsäurenitrilen, wie 6-Aminocapronitril, 11-Aminoundecansäurenitril, Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} - Aminosäureamiden, wie 6-Aminocapronsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid sowie deren Di- 40 mere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 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-Amino- 45 capronsäureester, beispielsweise 6-Aminocapronsäuremethylester,

6

11-Aminoundecansäureester, beispielsweise 11-Aminoundecansäuremethylester,

- Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin, mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,
- 10 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, 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, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

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

- 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 Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

- 35 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 Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder 40 Terephthalsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

- Monomere oder Oligomere eines C_6 - bis C_{20} - vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin, mit 45 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,
- Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ -
5 bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,
mit einer C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - aliphatischen
Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure,
Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredi-
nitril oder Adipodinitril,
- 10 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ -
bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,
mit einer C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen
15 Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie
2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder
Terephthalsäure,
sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 20 Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ -
bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,
mit einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphati-
schen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride,
wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,
- 25 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- sowie Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen sol-
cher Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere in Betracht.
- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Lactam Capro-
lactam, als Diamin Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin oder
deren Gemische und als Dicarbonsäure Adipinsäure, Sebacinsäure,
Dodecandisäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure oder deren Gemi-
sche ein. Besonders bevorzugt ist als Lactam Caprolactam, als
35 Diamin Hexamethyldiamin und als Dicarbonsäure Adipinsäure oder
Terephthalsäure oder deren Gemische.
- Besonders bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmonomere oder Aus-
gangsoligomere, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Ny-
40 lon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 6,12, Nylon 7, Ny-
lon 11, Nylon 12 oder den Aramiden Poly-metaphenyleneisophthala-
mid oder Poly-paraphenylene-terephthalamid, insbesondere zu Nylon
6 oder Nylon 66, führen.
- 45 In einer bevorzugten Ausführungsform kann man bei der Herstellung
der Polyamide mit einem oder mehreren Kettenreglern einsetzen.
Als Kettenregler kommen vorteilhaft Verbindungen in Betracht, die

mehrere, wie zwei, drei oder vier, vorzugsweise zwei bei der Polyamidbildung reaktive Amino-Gruppen oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, vorzugsweise zwei bei der Polyamidbildung reaktive Carboxyl-Gruppen aufweisen.

5

Als Kettenregler können vorteilhaft Dicarbonsäuren, wie C₄-C₁₀-Alkandicarbonsäure, beispielsweise Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, C₅-C₈-Cycloalkandicarbonsäuren, beispielsweise Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, Benzol- oder

10 Naphthalindicarbonsäure, beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, oder Diamine, wie C₄-C₁₀-Alkandiamine, beispielsweise Hexamethyldiamin, eingesetzt werden.

15 Solche Kettenregler können Substituenten tragen, wie Halogene, beispielsweise Fluor, Chlor oder Brom, Sulfonsäuregruppen oder deren Salze, wie Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze, oder unsubstituiert sein.

20 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.

25 Vorteilhaft kann man einen Kettenregler in Mengen von mindestens 0,01 Mol-%, vorzugsweise mindestens 0,05 Mol-%, insbesondere mindestens 0,2 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

30 Vorteilhaft kann man einen Kettenregler in Mengen von höchstens 1,0 Mol-%, vorzugsweise höchstens 0,6 Mol-%, insbesondere höchstens 0,5 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

35 Unter Polyestern werden Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen von synthetischen langkettigen Polyestern verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Ester-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Bevorzugte Polyester sind Ester einer aromatischen Dicarbonsäure mit einer aliphatischen

40 Dihydroverbindung, sogenannte Polyalkylenarylate, wie Polyethylenterephthalat (PET) oder Polybutylenterephthalat (PBT).

Derartige Polyalkylenarylate sind erhältlich, indem man eine aromatische Dicarbonsäure oder deren Ester bzw. esterbildende

45 Derivate mit einem molaren Überschuß, einer aliphatischen Dihydroxyverbindung verestert bzw. umestert und das erhaltene

9

Umesterungs- bzw. Veresterungsprodukt in bekannter Weise polykondensiert.

Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind 2,6-Naphthalindicarbonsäure 5 und Terephthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 30 mol-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

10

Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,3-Propan- diol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 5-Methyl-1,5-Pentandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandi- 15 methanol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.

Als besonders bevorzugte Polyester (A) sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden ins- 20 besondere Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen bevorzugt.

Weiterhin bevorzugt sind Polyethylenterephthalate und Polybutylenterephthalate, welche bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf A), 25 vorzugsweise bis zu 0,75 Gew.-% 1,6-Hexandiol und/oder 5-Methyl-1,5-Pentandiol als weitere Monomereinheiten enthalten.

Derartige Polyalkylenterephthalate sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring 30 in der Hauptkette, der von der aromatischen Dicarbonsäure stammt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. t-Butylgruppen.

35

Für die Umsetzung wird üblicherweise ein molarer Überschuß von Diol eingesetzt, um das Estergleichgewicht in der gewünschten Form zu beeinflussen. Die Molverhältnisse Dicarbonsäure bzw. Dicarbonsäureester : Diol betragen üblicherweise 1:1,1 bis 1:3,5 40 vorzugsweise 1:1,2 bis 1:2,2. Ganz besonders bevorzugt sind Molverhältnisse Dicarbonsäure:Diol von 1:1,5 bis 1:2, sowie Diester:Diol von 1:1,2 bis 1,5.

45

10

Es ist jedoch auch möglich mit einem geringeren Überschuß an Diol in der ersten Zone die Esterreaktion durchzuführen und entsprechend in den weiteren Temperaturzonen weitere Mengen Diol zuzugeben.

5

Die Umsetzung kann vorteilhaft in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt werden. Bevorzugte Katalysatoren sind Titanverbindungen und Zinnverbindungen wie sie u.a. aus den US 39 36 421, US 43 29 444 Patentschriften bekannt sind. Als bevorzugte Verbindungen seien Tetrabutylorthotitanat und Triisopropyltitanat sowie Zinn-di-octoat genannt.

Unter Polyesteramiden werden Copolymere aus Polyamiden und Polyestern verstanden, die nach an sich bekannten Verfahren in Anlehnung an die für die Herstellung von Polyamiden und Polyestern beschriebenen Verfahren erhältlich sind.

Die Herstellung von Polymeren P_n kann weiterhin in allgemeiner Form beispielsweise aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., VCH Weinheim (Deutschland), Vol. A21, 1992, S. 179-205 und 227-251 entnommen werden.

Ein Teil der Polymere P_n können thermoplastisch sein.

Alle der Polymere P_n können thermoplastisch sein.

25 In einer vorteilhaften Ausführungsform kommen dabei solche Polymermischungen in Betracht, die mindestens 2, wie 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 der Polymere P_n thermoplastische Polymere sind mit der Maßgabe, daß die Zahl der thermoplastischen Polymere maximal m ist.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Anzahl mindestens einer Spezies reaktiver Endgruppen (EG) der Polymerhauptketten, bezogen auf die Summe aller dieser Spezies reaktiver Endgruppen der Polymerhauptketten aller Polymere P_n , die Ungleichung

35

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_1) \text{ [meq/kg]}$$

mit

log: Logarithmus zur Basis 10

40 M_w : gewichtsmittleres Molekulargewicht gemäß DIN 55672-2

E_1 : 20, bevorzugt 28, insbesondere 32

erfüllen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Anzahl mindestens einer Spezies reaktiver Endgruppen (EG) der Polymerhauptketten mindestens eines Polymers P_n , bezogen auf die Summe aller dieser

45

11

Spezies reaktiver Endgruppen der Polymerhauptketten des Polymers P_n , die Ungleichung

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_2) \text{ [meq/kg]}$$

5

mit

log: Logarithmus zur Basis 10

M_w : gewichtsmittleres Molekulargewicht gemäß DIN 55672-2

E_2 : 20, bevorzugt 28, insbesondere 32

10 erfüllen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Anzahl mindestens einer Spezies reaktiver Endgruppen (EG) der Polymerhauptketten jedes der Polymere P_n , bezogen auf die Summe aller dieser Spezies reaktiver Endgruppen der Polymerhauptketten jedes der Polymere P_n , die Ungleichung

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_3) \text{ [meq/kg]}$$

20 mit

log: Logarithmus zur Basis 10

M_w : gewichtsmittleres Molekulargewicht gemäß DIN 55672-2

E_3 : 20, bevorzugt 28, insbesondere 32

erfüllen.

25

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden unter einer Spezies reaktiver Endgruppen solche Gruppen verstanden, die unter Ausbildung einer funktionellen Gruppe im Sinne von Anspruch 1 durch Reaktion mit in einer oder mehreren weiteren chemischen

30 Verbindungen vorhandenen bestimmten Art von Gruppe eine Verlängerung der Polymerhauptkette bewirken können.

Die Bestimmung von Amino-Endgruppen als Spezies reaktiver Endgruppen, beispielsweise in Polyamiden, kann als acidimetrische Titration durchgeführt werden, indem man die Amino-Endgruppen in einer Lösung in Phenol/Methanol 70:30 (Gewichtsteile) mit Perchlorsäure titriert.

Die Bestimmung von Carboxyl-Endgruppen als Spezies reaktiver Endgruppen, beispielsweise in Polyamiden, kann als acidimetrische Titration durchgeführt werden, indem man die Carboxyl-Endgruppen in einer Lösung in Benzylalkohol mit Kalilauge titriert.

Die Regulierung der Zahl der Anzahl einer Spezies reaktiver Endgruppen kann vorteilhaft dadurch erfolgen, daß ein Teil oder alle dieser Spezies reaktiver Endgruppen einen Rest Z tragen, wobei unter Rest Z ein bestimmter Rest oder ein Gemisch solcher Reste

verstanden wird, der eine Umsetzung mit der genannten, in einer oder mehreren weiteren chemischen Verbindungen vorhandenen bestimmten Art von Gruppen und damit eine Verlängerung der Polymerhauptkette blockiert.

5

Die Einführung von Resten Z ist an sich bekannt, beispielsweise aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., VCH Weinheim (Deutschland), Vol. A21, 1992, S. 179-205 und 227-251 oder aus F.Fourné, Synthetische Fasern, Carl Hanser Verlag München Wien, 1995, S. 39 und 70. Allgemein kommen zum Abblocken solche Verbindungen in Betracht, in denen ein Rest Z, der keine zur Bildung einer Verknüpfung mit der Polymerhauptkette geeignete funktionelle Gruppe aufzuweist, die unter Ausbildung einer funktionellen Gruppe im Sinne von Anspruch 1 durch Reaktion mit einer oder mehreren weiteren chemischen Verbindungen eine Verlängerung der Polymerhauptkette bewirkt, mit einer zur Bildung einer Verknüpfung mit der Polymerhauptkette geeignete funktionelle Gruppe verbunden ist, die unter Ausbildung einer funktionellen Gruppe im Sinne von Anspruch 1 durch Reaktion mit einer oder mehreren weiteren chemischen Verbindungen eine Verlängerung der Polymerhauptkette bewirkt.

25

Als solche funktionelle Gruppen kommen vorzugsweise die Hydroxylgruppe, die Aminogruppe oder die Carboxylgruppe in Betracht.

Vorzugsweise kommt als Verknüpfung von Z mit der Polymerhauptkette von P_n eine funktionelle Gruppe der Struktur



30

mit

a, b: unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei $a + b = 1$ oder 2
 R^3 , R^4 : unabhängig voneinander in die Polymerhauptkette eingebundener Sauerstoff oder Stickstoff, wobei vorteilhaft eine der drei Bindungen des Stickstoffs mit der Polymerkette und eine mit Z verknüpft sein und die dritte Bindung einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, vorzugsweise $C_1 - C_{10}$ -Alkyl, insbesondere $C_1 - C_4$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, Aryl, Heteroaryl oder $-C(O)-$ sein können, wobei die Gruppe $-C(O)-$ eine weitere Polymerkette, Alkyl, vorzugsweise $C_1 - C_{10}$ -Alkyl, insbesondere $C_1 - C_4$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, Aryl, Heteroaryl tragen kann, in Betracht, wie $-N-C(O)-$, $-C(O)-N-$, $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-O-C(O)-O-$, $-N-C(O)-O-$, $-O-C(O)-N-$, $-N-C(O)-N-$.

13

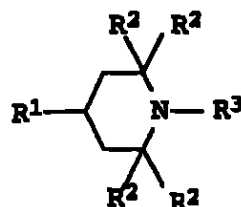
Besonders bevorzugt ist eine solche funktionelle Gruppe mit a, b unabhängig voneinander 0 oder 1 und gleichzeitig $a + b = 1$, wie $-N-C(O)-$, $-C(O)-N-$, $-O-C(O)-$ oder $-C(O)-O-$.

- 5 Die Reste Z können innerhalb eines Polymers P_n einheitlich oder unterschiedlich sein.
 Die Reste Z können für einen Teil der Polymere P_n gleich oder unterschiedlich sein.
 Die Reste Z können für alle der Polymere P_n gleich oder unterschiedlich sein.

Als Rest Z einschließlich der zur Verknüpfung mit der Polymer-Hauptkette erforderlichen funktionellen Gruppe können vorteilhaft Monocarbonsäuren, wie Alkancarbonsäuren, beispielsweise Essigsäure, Propionsäure, wie Benzol- oder Naphthalinmonocarbonsäure, beispielsweise Benzoesäure, C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkylamine, wie Cyclohexylamin, C_6 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatische Monoamine, wie Anilin, oder C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatische Monoamine, wie Benzylamin oder Gemische solcher Monocarbonsäuren und solcher Monoamine, oder die oben genannten Kettenregler, oder Gemische solcher Kettenregler mit Monocarbonsäuren oder Monoaminen eingesetzt werden.

- 25 Als bevorzugter Rest Z einschließlich der zur Verknüpfung mit der Polymer-Hauptkette erforderlichen funktionellen Gruppe kommen, vorzugsweise im Falle von Polyamiden, insbesondere im Falle von mit Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure, geregelten Polyamiden, solche der Formel

30



35

wobei

- 40 R^1 für eine funktionelle Gruppe steht, die zur Amidbildung gegenüber der Polymerhauptkette fähig ist, vorzugsweise eine Gruppe $-(NH)R^5$, wobei R^5 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -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 R^5 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht, oder eine Gruppe $-(CH_2)_yCOOH$, wobei y für 1 bis 6 steht, oder ein $-(CH_2)_yCOOH$.

14

Säurederivat, wobei Y für 1 bis 6 steht,
insbesondere für eine Gruppe $-NH_2$ steht,

R^2 für eine Alkylgruppe steht, vorzugsweise eine C1-C4-Alkyl-
5 gruppe, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl,
s-Butyl, s-Butyl,
insbesondere eine Methylgruppe,

R^3 für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder O- R^4 steht, wobei R^4 für Was-
10 serstoff oder C₁-C₇ Alkyl steht,
insbesondere R^3 für Wasserstoff steht,

in Betracht.

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

Besonders bevorzugt ist 4-Amino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin.

20

Als bevorzugter Rest Z einschließlich der zur Verknüpfung mit der
Polymer-Hauptkette erforderlichen funktionellen Gruppe kommen,
vorzugsweise im Falle von Polyestern, eine Alkalimetallverbindung
oder Erdalkalimetallverbindung, bevorzugt Natriumcarbonat,

25 Natriumacetat, vorteilhaft Natriumalkoholate, insbesondere
Natriummethanolat, in Betracht. Derartige Verbindungen werden in
der DE-A 43 33 930 vorgeschlagen.

Die Anlagerung solcher Reste Z an Polyester kann beispielsweise
30 in Anlehnung an DE-A 44 01 055 und an Polyamide beispielsweise in
Anlehnung an EP-A 759953 erfolgen.

Gemäß Eigenschaft b) weist jedes Polymer P_n jeweils ein Zahlen-
mittel des Molekulargewichts $M_n(P_n)$ gemäß DIN 55672-2 in Hexafluor-
35 risopropanol als Elutionsmittel auf.

Gemäß Eigenschaft c) weist jedes Polymer P_n jeweils ein Gewichts-
mittel des Molekulargewichts $M_w(P_n)$ gemäß DIN 55672-2 in Hexafluor-
risopropanol als Elutionsmittel auf.

40

Gemäß Eigenschaft d) weist jedes Polymer P_n jeweils einem z-Mittel
des Molekulargewichts $M_z(P_n)$ gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopro-
panol als Elutionsmittel auf.

45

15

Gemäß Eigenschaft e) weist jedes Polymer P_n jeweils einen Heterogenitätsindex $M_w(P_n)/M_n(P_n)$ gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel auf.

- 5 Gemäß Eigenschaft e) weist jedes Polymer P_n jeweils ein Molekulargewicht $M_p(P_n)$ gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform sollte der Quotient aus der
10 höchsten Masse, die einem Maximum in der differentiellen Verteilungskurve $W(M)$ zugeordnet ist, zu der kleinsten Masse, die einem Maximum in der differentiellen Verteilungskurve $W(M)$ zugeordnet ist, mindestens 2, vorzugsweise mindestens 5, insbesondere mindestens 10 betragen.

15

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sollte der Quotient aus der höchsten Masse, die einem Maximum in der differentiellen Verteilungskurve $W(M)$ zugeordnet ist, zu der kleinsten Masse, die einem Maximum in der differentiellen Verteilungskurve $W(M)$ zugeordnet ist, höchstens 100, vorzugsweise höchstens 50 betragen.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sollte die höchsten Masse, die einem Maximum in der differentiellen Verteilungskurve $W(M)$ zugeordnet ist, höchstens 200000, bevorzugt höchstens 150000, insbesondere höchstens 100000 betragen.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sollte die niedrigste Masse, die einem Maximum in der differentiellen Verteilungskurve $W(M)$ zugeordnet ist, mindestens 500, vorzugsweise mindestens 1000, besonders bevorzugt mindestens 2500, insbesondere
30 mindestens 5000 betragen.

Die Messungen gemäß DIN 55672-2 sind dabei im Sinne der vorliegenden Erfindung mit einem UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 230 nm durchzuführen.

35

Erfindungsgemäß unterscheiden sich die Polymere P_n untereinander in 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 der Eigenschaften a), b), c), d), e) und f).

- 40 In einer vorteilhaften Ausführungsform sind die Polymere P_n hinsichtlich einer oder mehrerer der in der Polymerkette von P_n enthaltenen wiederkehrenden funktionellen Gruppen gemäß Eigenschaft a) gleich und gleichzeitig unterscheiden sich die Polymere P_n untereinander in 1, 2, 3, 4 oder 5 der Eigenschaften b), c), d), e)
45 und f).

Erfindungsgemäß weist die Polymermischung

ein Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_n(P)_1$, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts $M_w(P)_1$, ein z-Mittel des Molekulargewichts $M_z(P)_1$, einen Heterogenitätsindex $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ und ein Molekulargewicht $M_p(P)_1$ bestimmt gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel auf,

nach einer Lagerung der Polymermischung am Schmelzpunkt der
10 Polymermischung, bestimmt gemäß ISO 11357-1 und 11357-3, über mindestens 5 Minuten, vorzugsweise mindestens 7 Minuten, insbesondere 10 bis 30 Minuten, ein Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_n(P)_2$, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts $M_w(P)_2$, ein z-Mittel des Molekulargewichts $M_z(P)_2$, einen Heterogenitätsindex $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ und ein Molekulargewicht $M_p(P)_2$ bestimmt gemäß
15 DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel auf,

wobei die Werte $M_n(P)_2$, $M_w(P)_2$, $M_z(P)_2$, $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ und $M_p(P)_2$ innerhalb des dreifachen der Wiederholungs-Standardabweichung
20 $\sigma(r)$ bezogen auf $M_n(P)_1$, $M_w(P)_1$, $M_z(P)_1$, $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ und $M_p(P)_1$ gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel liegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die erfindungsgemäße
25 Polymermischung in an sich bekannter Weise Zusatzstoffe enthalten, wie organische oder anorganische, farbige oder nichtfarbige Additive, wie Pigmente oder Formkörper.

Bevorzugte Pigmente sind anorganische Pigmente, insbesondere
30 Titandioxid, wobei Titandioxid vorzugsweise in der Anatas-Modifikation vorliegt, oder farbgebende Verbindungen anorganischer oder organischer Natur vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gewichtsteile, insbesondere 0,02 bis 2 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Polymermischung. Die Pigmente können bei der
35 Herstellung der Polymere P_n einem, einem Teil oder allen dieser Polymere P_n oder der Polymermischung bei der Herstellung zugegeben werden.

Bevorzugte Formkörper sind Fasern oder Kugeln aus mineralischem
40 Material, wie Glas, Siliziumdioxid, Silikaten oder Carbonaten, vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 65 Gewichtsteile, insbesondere 1 bis 45 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile Polymermischung. Die Formkörper können bei der Herstellung der Polymere P_n einem, einem Teil oder allen dieser Polymere P_n oder
45 der Polymermischung bei der Herstellung zugegeben werden.

17

Die erfindungsgemäße Polymermischung kann nach für die Herstellung von Polymermischungen an sich bekannten Verfahren erhalten werden.

- 5 Nach einem vorteilhaften Verfahren kann man ein Gemisch, enthaltend Polymere P_n in fester Form, aufschmelzen, mischen und erstarren lassen.

- Nach einem vorteilhaften Verfahren kann man zu einem Teil der
10 Polymere P_n in geschmolzener Form den anderen Teil der Polymere P_n in geschmolzener oder fester Form zugeben, in der Schmelze mischen und erstarren lassen.

- Das Erstarrenlassen kann dabei in an sich beliebiger Form erfolgen, beispielsweise in Form von Granulat, Fasern, Flächengebilden
15 oder Formkörpern, die aus der Schmelze nach an sich bekannten Verfahren erhalten werden können.

- Ebenso sind Fasern, Flächengebilde und Formkörper erhältlich
20 unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Polymermischung, beispielsweise durch Aufschmelzen der Polymermischung und Ausformung nach an sich bekannten Verfahren.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Thermoplastische Polymermischung enthaltend m, wobei m eine
 5 natürliche Zahl größer 1 ist, Polymere P_n , mit n natürliche
 Zahl von 1 bis n, mit
- a) jeweils einer oder mehreren in der Polymerkette von P_n
 10 enthaltenen wiederkehrenden funktionellen Gruppen der
 Struktur
- $$- (R^1)_x - C(O) - (R^2)_y -$$
- mit
- 15 x, y: unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei $x + y = 1$
 R^1 , R^2 : unabhängig voneinander in die Polymerhauptkette
 eingebundener Sauerstoff oder Stickstoff,
- b) jeweils einem Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_n(P_n)$
 20 gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutions-
 mittel,
- c) jeweils einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts $M_w(P_n)$
 25 gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutions-
 mittel,
- d) jeweils einem z-Mittel des Molekulargewichts $M_z(P_n)$ gemäß
 DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel,
- 30 e) jeweils einem Heterogenitätsindex $M_w(P_n)/M_n(P_n)$ gemäß DIN
 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel,
- f) jeweils einem Molekulargewicht $M_p(P_n)$ gemäß DIN 55672-2
 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel,
- 35 wobei sich die Polymere P_n untereinander in 1, 2, 3, 4, 5
 oder 6 der Eigenschaften a), b), c), d), e) und f) unter-
 scheiden,
- 40 wobei die Polymermischung
- ein Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_n(P)_1$, ein Gewichts-
 mittel des Molekulargewichts $M_w(P)_1$, ein z-Mittel des Moleku-
 largewichts $M_z(P)_1$, einen Heterogenitätsindex $M_w(P)_1/M_n(P)_1$
 45 und ein Molekulargewicht $M_p(P)_1$ bestimmt gemäß DIN 55672-2 in
 Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel aufweist, -

19

- nach einer Lagerung der Polymermischung am Schmelzpunkt der Polymermischung, bestimmt gemäß ISO 11357-1 und 11357-3, über 5 Minuten ein Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_n(P)_2$, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts $M_w(P)_2$, ein z-Mittel des Molekulargewichts $M_z(P)_2$, einen Heterogenitätsindex $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ und ein Molekulargewicht $M_p(P)_2$ bestimmt gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel aufweist und
- 10 dabei die Werte $M_n(P)_2$, $M_w(P)_2$, $M_z(P)_2$, $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ und $M_p(P)_2$ innerhalb des dreifachen der Wiederholungs-Standardabweichung $\sigma(r)$ bezogen auf $M_n(P)_1$, $M_w(P)_1$, $M_z(P)_1$, $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ und $M_p(P)_1$ gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel liegen.
- 15 2. Polymermischung nach den Anspruch 1, wobei mindestens zwei der Polymere P_n thermoplastische Polymere sind.
3. Polymermischung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Polymere P_n hinsichtlich einer oder mehrerer der in der Polymerkette von P_n enthaltenen wiederkehrenden funktionellen Gruppen gemäß Eigenschaft a) gleich sind und gleichzeitig sich die Polymere P_n untereinander in 1, 2, 3, 4 oder 5 der Eigenschaften b), c), d), e) und f) unterscheiden.
- 20 4. Polymermischung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Anzahl mindestens einer Spezies reaktiver Endgruppen (EG) der Polymerhauptketten, bezogen auf die Summe aller dieser Spezies reaktiver Endgruppen der Polymerhauptketten aller Polymere P_n , die Ungleichung
- 25
$$EG < (12 + \log(M_w) - E_1) \text{ [meq/kg]}$$
- mit
- 35 M_w : gewichtsmittleres Molekulargewicht gemäß DIN 55672-2
 E_1 : 20
- erfüllt.
- 40 5. Polymermischung nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Anzahl mindestens einer Spezies reaktiver Endgruppen (EG) der Polymerhauptketten mindestens eines Polymers P_n , bezogen auf die Summe aller dieser Spezies reaktiver Endgruppen der Polymerhauptketten des Polymers P_n , die Ungleichung
- 45
$$EG < (12 + \log(M_w) - E_2) \text{ [meq/kg]}$$

mit

M_w : gewichtsmittleres Molekulargewicht gemäß DIN 55672-2

E_2 : 20

5 erfüllt.

6. Polymermischung nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei die Anzahl mindestens einer Spezies reaktiver Endgruppen (EG) der Polymerhauptketten jedes der Polymere P_n , bezogen auf die Summe aller dieser Spezies reaktiver Endgruppen der Polymerhauptketten jedes der Polymere P_n , die Ungleichung

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_2) \text{ [meq/kg]}$$

15 mit

M_w : gewichtsmittleres Molekulargewicht gemäß DIN 55672-2

E_3 : 20

erfüllt.

20

7. Polymermischung nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei ein Teil oder alle mindestens einer Spezies reaktiver Endgruppen einen Rest Z tragen und Z mit der Polymerhauptkette von P_n über eine funktionelle Gruppe der Struktur

25



mit

a, b: unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei $a + b = 1$ oder 2

30 R^3, R^4 : unabhängig voneinander in die Polymerhauptkette eingebundener Sauerstoff oder Stickstoff

verknüpft ist.

- 35 8. Polymermischung nach den Ansprüchen 1 bis 7, enthaltend zusätzlich ein Pigment oder einen Formkörper.

9. Verfahren zur Herstellung einer Polymermischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch, enthaltend Polymere P_n in fester Form, aufschmilzt, mischt und erstarren läßt.

40

10. Verfahren zur Herstellung einer Polymermischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einem Teil der Polymere P_n in geschmolzener Form den anderen Teil

45

WO 03/000796

PCT/EP02/06548

21

der Polymere P_n in geschmolzener oder fester Form zugibt, in der Schmelze mischt und erstarren läßt.

11. Fasern, Flächengebilde und Formkörper erhältlich unter
5 Verwendung einer Polymermischung gemäß den Ansprüchen 1 bis
8.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/06548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L67/02 C08L77/00 C08L101/12

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 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 369 057 A (TWILLEY IAN C) 13 February 1968 (1968-02-13) example 1 table I column 2, line 62 - line 65	1-11
X	WO 99 46436 A (DU PONT) 16 September 1999 (1999-09-16) page 3, line 15 - line 32	1-11
E	WO 02 051921 A (MCSHEEHY BRENDAN FRANCIS JR ;PRISMA FIBERS INC (US); STUOHOLME MAT) 4 July 2002 (2002-07-04) page 1, line 9 - line 15 page 9, line 17 page 9, line 23 - line 24	1-11

☐ 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 (see specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 October 2002

Date of mailing of the international search report

22/10/2002

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. 91 661 epo nl,
Fax (+31-70) 340-2016

Authorized officer

Müller, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Correction on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/06548

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3369057	A	13-02-1968	BE 661784 A	29-09-1965
			CH 463099 A	30-09-1968
			DE 1494546 A1	22-05-1969
			FR 1438503 A	13-05-1966
			GB 1103475 A	14-02-1968
			LU 48287 A	31-05-1965
			NL 6504089 A	19-11-1965
WO 9946436	A	16-09-1999	US 6090494 A	18-07-2000
			AU 750850 B2	01-08-2002
			AU 3293699 A	27-09-1999
			CA 2319608 A1	16-09-1999
			EP 1062385 A1	27-12-2000
			JP 2002506146 T	26-02-2002
			WO 9946436 A1	16-09-1999
WO 02051921	A	04-07-2002	US 2002123576 A1	05-09-2002
			WO 02051921 A1	04-07-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkommen
PCT/EP 02/06548

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7 C08L67/02 C08L77/00 C08L101/12		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHERTE GEBIETE		
Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 C08L		
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)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	US 3 369 057 A (TWILLEY IAN C) 13. Februar 1968 (1968-02-13) Beispiel 1 Tabelle I Spalte 2, Zeile 62 - Zeile 65	1-11
X	WO 99 46436 A (DU PONT) 16. September 1999 (1999-09-16) Seite 3, Zeile 15 - Zeile 32	1-11
E	WO 02 051921 A (MCSHEEHY BRENDAN FRANCIS JR ;PRISMA FIBERS INC (US); STUDHOLME MAT) 4. Juli 2002 (2002-07-04) Seite 1, Zeile 9 - Zeile 15 Seite 9, Zeile 17 Seite 9, Zeile 23 - Zeile 24	1-11
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfälle		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders beachtlich 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		Abgabedatum des internationalen Recherchenberichts
7. Oktober 2002		22/10/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.O. Box 1618 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Müller, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 02/06548

im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3369057	A	13-02-1968	BE 661784 A	29-09-1965
			CH 463099 A	30-09-1968
			DE 1494546 A1	22-05-1969
			FR 1438503 A	13-05-1966
			GB 1103475 A	14-02-1968
			LU 48287 A	31-05-1965
			NL 6504089 A	19-11-1965
WO 9946436	A	16-09-1999	US 6090494 A	18-07-2000
			AU 750850 B2	01-08-2002
			AU 3293699 A	27-09-1999
			CA 2319608 A1	16-09-1999
			EP 1062385 A1	27-12-2000
			JP 2002506146 T	26-02-2002
			WO 9946436 A1	16-09-1999
WO 02051921	A	04-07-2002	US 2002123576 A1	05-09-2002
			WO 02051921 A1	04-07-2002

0050/52585

Polymer mixture

The present invention relates to a thermoplastic polymer mixture
 5 comprising m polymers P_n , where m is a natural number greater than
 1, and where each of the polymers has

a) one or more functional groups of the structure

10 $-(R^1)_x - C(O) - (R^2)_y -$

present as repeat units in the polymer chain of P_n

where

x and y , independently of one another, are 0 or 1, and $x + y$
 15 $= 1$

R^1 and R^2 , independently of one another, are oxygen or
 nitrogen bonded into the main polymer chain,

b) a number-average molecular weight $M_n(P_n)$ to DIN 55672-2 in
 20 hexafluoroisopropanol as eluent,

c) a weight-average molecular weight $M_w(P_n)$ to DIN 55672-2 in
 hexafluoroisopropanol as eluent,

25 d) a z-average molecular weight $M_z(P_n)$ to DIN 55672-2 in
 hexafluoroisopropanol as eluent,

e) a heterogeneity index $M_w(P_n)/M_n(P_n)$ to DIN 55672-2 in
 hexafluoroisopropanol as eluent, and

30 f) a molecular weight $M_p(P_n)$ to DIN 55672-2 in
 hexafluoroisopropanol as eluent,

and the polymers P_n differ from one another in 1, 2, 3, 4, 5, or 6
 35 of the properties a), b), c), d), e), and f),

and where the polymer mixture

has a number-average molecular weight $M_n(P)_1$, a weight-average
 40 molecular weight $M_w(P)_1$, a z-average molecular weight $M_z(P)_1$, a
 heterogeneity index $M_w(P)_1/M_n(P)_1$, and a molecular weight $M_p(P)_1$
 determined to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent,

and after aging of the polymer mixture at the melting point of
 45 the polymer mixture determined to ISO 11357-1 and 11357-3 for
 5 minutes has a number-average molecular weight $M_n(P)_2$, a
 weight-average molecular weight $M_w(P)_2$, a z-average molecular

0050/52585

2

weight $M_z(P)_2$, a heterogeneity index $M_w(P)_2/M_n(P)_2$, and a molecular weight $M_p(P)_2$ determined to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent, and

5 these values $M_n(P)_2$, $M_w(P)_2$, $M_z(P)_2$, $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ and $M_p(P)_2$ lie within the value of three times the recurrent standard deviation in $\sigma(r)$ based on $M_n(P)_1$, $M_w(P)_1$, $M_z(P)_1$, $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ and $M_p(P)_1$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent.

10 The invention further relates to a process for preparing a polymer mixture of this type, and also to fibers, sheets, and moldings obtainable using this polymer mixture.

There are well known thermoplastic polymers P_n , where each of the
15 polymers has one or more functional groups of the structure



present as repeat units in the polymer chain of P_n

20

where

x and y, independently of one another, are 0 or 1, and $x + y = 1$
 R^1 and R^2 , independently of one another, are oxygen or nitrogen
 bonded into the main polymer chain,

25

for example polyamides, polyesters, and polyesteramides. The
 production of fibers, sheets and moldings using these polymers is
 also well known.

30 During the production of fibers, sheets, or moldings it is usual
 for solids to be admixed with the polymer, for example pigments
 such as titanium dioxide in the case of the fibers, or glass
 particles, such as glass fibers or glass beads in the case of the
 moldings. These mixtures are then usually processed in the melt
 35 using spinning dies to give fibers, or to give sheets, or by
 injection molding to give moldings.

A disadvantage with mixtures of this type is that increasing
 solids content markedly impairs the rheological properties of the
 40 mixtures. For example, the viscosity of the melt increases, and
 this can be observed as a reduction in flowability to EN ISO
 1133. The increase in the viscosity causes undesirable pressure
 build-up in the apparatus conveying the mixture to the spinning
 dies or injection molds and impairs completion of filling, in
 45 particular of filigree injection molds.

0050/52585

3

These undesirable processing properties of the mixture may be mitigated by using a polymer of low melt viscosity, this being achievable via relatively low molecular weight, for example. However, reducing molecular weight usually also reduces
5 mechanical strength, as determined to ISO 527-1 and 527-2, for example.

It is an object of the present invention to provide a thermoplastic polymer which, when compared with a polymer of the
10 prior art with the same relative viscosity determined in 1% strength by weight solution in concentrated sulfuric acid against concentrated sulfuric acid, and with the same yarn strength, determined to DIN EN ISO 2062, has improved rheological properties, observed as a lower pressure during spinning upstream
15 of the spinning plate, and better shrinkage performance, determined to DIN 53866.

We have found that this object is achieved by means of the polymer mixture defined at the outset.

20

According to the invention, the thermoplastic polymer mixture comprises m polymers P_n , where m is a natural number greater than 1 and n is a natural number from 1 to m , and where each of the polymers has one or more functional groups present as repeat
25 units in the polymer chain of P_n .

In principle, there are no upper limits on the number m . For reasons of technical and economic expediency, m should be selected from 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16,
30 17, 18, 19, 20, preferably 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, particularly preferably 2, 3, 4, 5, and is in particular 2.

Each of the polymers P_n contains one or more functional groups present as repeat units in the polymer chain of P_n .

35

According to the invention, functional groups present as repeat units as in property a) of claim 1 may be one or more groups of the structure



where

x and y , independently of one another, are 0 or 1, and $x + y = 1$
 R^1 and R^2 , independently of one another, are oxygen or nitrogen
45 bonded into the main polymer chain, where there are advantageously two bonds linking the nitrogen to the polymer chain and the third bond may bear a substituent selected from the

0050/52585

4

group consisting of hydrogen, alkyl, preferably $C_1 - C_{10}$ -alkyl, in particular $C_1 - C_4$ -alkyl, such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, aryl, heteroaryl, or $-C(O)-$, and the $-C(O)-$ group may bear another polymer chain or
 5 may bear an alkyl radical, preferably $C_1 - C_{10}$ -alkyl, in particular $C_1 - C_4$ -alkyl, e.g. methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, or sec-butyl, or may bear an aryl or heteroaryl radical,
 examples being $-N-C(O)-$, $-C(O)-N-$, $-O-C(O)-$ or $-C(O)-O-$.

10

Besides these functional groups, there may be one or more other functional groups in the polymer chain of one or more polymers P_n . Groups which may be advantageously used here are those which do not impair the thermoplasticity of the polymer mixture of the
 15 invention, preferably the ether, amino, keto, sulfide, sulfone, imide, carbonate, urethane, or urea group.

Particularly preferred polymers P_n are polyamides, polyesters, and polyesteramides.

20

For the purposes of the present invention, polyamides are homopolymers, copolymers, mixtures, and grafts of synthetic long-chain polyamides which have repeat amide groups as a substantial constituent in the main polymer chain. Examples of
 25 these polyamides are nylon-6 (polycaprolactam), nylon-6,6 (polyhexamethylenedipamide), nylon-4,6 (polytetramethylenedipamide), nylon-6,10 (polyhexamethylenesebacamide), nylon-7 (polyenantholactam), nylon-11 (polyundecanolactam), nylon-12 (polydodecanolactam).
 30 Nylon is the known generic name for these polyamides. For the purposes of the present invention, polyamides also include those known as aramids (aromatic polyamides), such as poly-meta-phenyleneisophthalamide (NOMEX[®] fiber, US-A-3,287,324) or poly-para-phenyleneterephthalamide (KEVLAR[®] fiber,
 35 US-A-3,671,542).

In principle, there are two processes for preparing polyamides.

Polymerization starting from dicarboxylic acids and diamines,
 40 like polymerization starting from amino acids or from their derivatives, such as amino carbonitriles, amino carboxamides, amino carboxylic esters, or amino carboxylate salts, reacts the amino end groups and carboxy end groups of the starting monomers or starting oligomers with one another to form an amide group and
 45 water. The water may then be removed from the polymer material. Polymerization starting from carboxamides reacts the amino and amide end groups of the starting monomers or starting oligomers

0050/52585

5

with one another to form an amide group and ammonia. The ammonia can then be removed from the polymer material. This polymerization reaction is usually termed polycondensation.

- 5 Polymerization using lactams as starting monomers or starting oligomers is usually termed polyaddition.
- These polyamides may be obtained by processes known per se, for example those described in DE-A-14 95 198, DE-A-25 58 480, EP-A-129 196 or in: Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, pp. 424-467, in particular pp. 444-446, from monomers selected from the group consisting of lactams, omega-amino carboxylic acids, omega-amino carbonitriles, omega-amino carboxamides, omega-amino carboxylate salts, omega-amino carboxylic esters, or from equimolar mixtures of diamines and dicarboxylic acids, dicarboxylic acid/diamine salts, dinitriles and diamines, or a mixture of monomers of this type.

Monomers which may be used are

- 20 monomers or oligomers of a $C_2 - C_{20}$, preferably $C_2 - C_{18}$, arylaliphatic, or preferably aliphatic, lactam, such as enantholactam, undecanolactam, dodecanolactam, or caprolactam,
- monomers or oligomers of $C_2 - C_{20}$, preferably $C_3 - C_{18}$, amino carboxylic acids, such as 6-aminocaproic acid or 11-aminoundecanoic acid, or else dimers, trimers, tetramers, pentamers, or hexamers thereof, or else salts thereof, such as alkali metal salts, e.g. lithium salts, sodium salts, potassium salts,
- 30 $C_2 - C_{20}$, preferably $C_3 - C_{18}$, amino carbonitriles, such as 6-aminocapronitrile or 11-aminoundecanonitrile, or monomers or oligomers of $C_2 - C_{20}$ aminoamides, such as 6-aminocaproamide, 11-aminoundecanamide, and also dimers, trimers, tetramers, pentamers, and hexamers thereof,
- esters, preferably $C_1 - C_4$ -alkyl esters, such as methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, or sec-butyl esters of $C_2 - C_{20}$, preferably $C_3 - C_{18}$, amino carboxylic acids, for example 40 6-aminocaproic esters, such as methyl 6-aminocaproate, or 11-aminoundecanoic esters, such as methyl 11-aminoundecanoate,
- monomers or oligomers of a $C_2 - C_{20}$, preferably $C_2 - C_{12}$, alkyldiamine, such as tetramethylenediamine or preferably hexamethylenediamine, 45 with a $C_2 - C_{20}$, preferably $C_2 - C_{14}$, aliphatic dicarboxylic acid or mono- or dinitriles thereof, for example sebacic acid, dodecanedioic acid, adipic acid, sebaconitrile, the dinitrile of

0050/52585

6

decanedioic acid, or adiponitrile,
and also dimers, trimers, tetramers, pentamers, and hexamers of
these,

5 monomers or oligomers of a C_2-C_{20} , preferably C_2-C_{12} , alkyldiamine,
such as tetramethylenediamine or preferably hexamethylenediamine,
with a C_8-C_{20} , preferably C_8-C_{12} , aromatic dicarboxylic acid or
derivatives thereof, such as chlorides, e.g. 2,6-naphthalene-
dicarboxylic acid, and preferably isophthalic acid or
10 terephthalic acid,
and also dimers, trimers, tetramers, pentamers, and hexamers
thereof,

monomers or oligomers of a C_2-C_{20} , preferably C_2-C_{12} , alkyldiamine,
15 such as tetramethylenediamine or preferably hexamethylenediamine,
with a C_9-C_{20} , preferably C_9-C_{18} , arylaliphatic dicarboxylic acid
or derivatives thereof, such as chlorides, e.g. o-, m-, or
p-phenylenediacetic acid,
and also dimers, trimers, tetramers, pentamers, and hexamers
20 thereof,

monomers or oligomers of a C_6-C_{20} , preferably C_6-C_{10} , aromatic
diamine, such as m- or p-phenylenediamine, with a C_2-C_{20} ,
preferably C_2-C_{14} , aliphatic dicarboxylic acid or its mono- or
25 dinitriles, e.g. sebacic acid, dodecanedioic acid, adipic acid,
sebaconitrile, the dinitrile of decanedioic acid, or
adiponitrile,
and also dimers, trimers, tetramers, pentamers, or hexamers of
these,

30 monomers or oligomers of a C_6-C_{20} , preferably C_6-C_{10} , aromatic
diamine, such as m- or p-phenylenediamine, with a C_8-C_{20} ,
preferably C_8-C_{12} , aromatic dicarboxylic acid or derivatives
thereof, such as chlorides, e.g. 2,6-naphthalenedicarboxylic
35 acid, and preferably isophthalic acid or terephthalic acid,
and also dimers, trimers, tetramers, pentamers, and hexamers
thereof,

monomers or oligomers of a C_6-C_{20} , preferably C_6-C_{10} , aromatic
40 diamine, such as m- or p-phenylenediamine, with a C_9-C_{20} ,
preferably C_9-C_{18} , arylaliphatic dicarboxylic acid or derivatives
thereof, such as chlorides, e.g. o-, m-, or p-phenylenediacetic
acid,
and also dimers, trimers, tetramers, pentamers, and hexamers
45 thereof,

0050/52585

7

monomers or oligomers of a C₇-C₂₀, preferably C₈-C₁₈, arylaliphatic diamine, such as m- or p-xylylenediamine, with a C₂-C₂₀, preferably C₂-C₁₄, aliphatic dicarboxylic acid or mono- or dinitriles thereof, for example sebacic acid, dodecanedioic acid, 5 adipic acid, sebaconitrile, the dinitrile of decanedioic acid, or adiponitrile, and also dimers, trimers, tetramers, pentamers, and hexamers of these,

- 10 monomers or oligomers of a C₇-C₂₀, preferably C₈-C₁₈, arylaliphatic diamine, such as m- or p-xylylenediamine, with a C₆-C₂₀, preferably C₆-C₁₀, aromatic dicarboxylic acid or derivatives thereof, such as chlorides, e.g. 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, and preferably isophthalic acid or terephthalic acid, 15 and also dimers, trimers, tetramers, pentamers, and hexamers thereof,

- monomers or oligomers of a C₇-C₂₀, preferably C₈-C₁₈, arylaliphatic diamine, such as m- or p-xylylenediamine, with a C₉-C₂₀, 20 preferably C₉-C₁₈, arylaliphatic dicarboxylic acid or derivatives thereof, such as chlorides, e.g. o-, m-, or p-phenylenediacetic acid, and also dimers, trimers, tetramers, pentamers, and hexamers thereof, 25 and also homopolymers, copolymers, mixtures, and grafts of such starting monomers or starting oligomers.

- In one preferred embodiment, the lactam used comprises 30 caprolactam, the diamine used comprises tetramethylenediamine, hexamethylenediamine, or a mixture of these, and the dicarboxylic acid used comprises adipic acid, sebacic acid, dodecanedioic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, or a mixture of these. Particularly preferred lactam is caprolactam, particularly 35 preferred diamine is hexamethylene diamine, and particularly preferred dicarboxylic acid is adipic acid or terephthalic acid or a mixture of these.

- Particular preference is given here to those starting monomers or 40 starting oligomers which on polymerization give the polyamides nylon-6, nylon-6,6, nylon-4,6, nylon-6,10, nylon-6,12, nylon-7, nylon-11, nylon-12, or the aramids poly-meta-phenyleneisophthalamide or poly-para-phenyleneterephthalamide, in particular those which 45 give nylon-6 or nylon-6,6.

0050/52585

8

In one preferred embodiment, one or more chain regulators may be used during the preparation of the polyamides. Chain regulators which may advantageously be used are compounds which have two or more, for example two, three or four, preferably two, amino
5 groups reactive in polyamide formation, or have two or more, for example two, three, or four, preferably two, carboxy groups reactive in polyamide formation.

Chain regulators which may be used with advantage are
10 dicarboxylic acids, such as C_4 - C_{10} alkanedicarboxylic acid, e.g. adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, dodecanedioic acid, or C_5 - C_8 cycloalkanedicarboxylic acids, e.g. cyclohexane-1,4-dicarboxylic acid, or benzene- or naphthalenedicarboxylic acid, such as terephthalic acid,
15 isophthalic acid, naphthalene-2,6-dicarboxylic acid, or diamines, such as C_4 - C_{10} alkanediamines, e.g. hexamethylenediamine.

These chain regulators may bear substituents, such as halogens, e.g. fluorine, chlorine, or bromine, sulfonic acid groups or
20 salts of these, such as lithium salts, sodium salts, or potassium salts, or may be unsubstituted.

Preference is given to sulfonated dicarboxylic acids, in particular sulfoisophthalic acid, and also to any of its salts,
25 such as alkali metal salts, e.g. lithium salts, sodium salts, or potassium salts, preferably a lithium salt or a potassium salt, in particular a lithium salt.

Based on 1 mole of amide groups in the polyamide, it is
30 advantageous to use at least 0.01 mol%, preferably at least 0.05 mol%, in particular at least 0.2 mol%, of a chain regulator.

Based on 1 mole of amide groups in the polyamide, it is
35 advantageous to use not more than 1.0 mol%, preferably not more than 0.6 mol%, in particular not more than 0.5 mol%, of a chain regulator.

For the purposes of the present invention, polyesters are
40 homopolymers, copolymers, mixtures, or grafts of synthetic long-chain polyesters whose main polymer chain has repeat ester groups as a substantial constituent. Preferred polyesters are esters of an aromatic dicarboxylic acid with an aliphatic dihydroxy compound, these being known as polyalkylene arylates,
45 such as polyethylene terephthalate (PET) or polybutylene terephthalate (PBT).

0050/52585

9

These polyalkylene arylates are obtainable by esterifying or, respectively, transesterifying an aromatic dicarboxylic acid or an ester or an ester-forming derivative thereof with a molar excess of an aliphatic dihydroxy compound and polycondensing the resultant transesterification or esterification product in a known manner.

Preferred dicarboxylic acids which should be mentioned are 2,6-naphthalenedicarboxylic acid and terephthalic acid and mixtures of these. Up to 30 mol%, preferably not more than 10 mol%, of the aromatic dicarboxylic acid may be replaced by aliphatic or cycloaliphatic dicarboxylic acids, such as adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, dodecanedioic acids, and cyclohexanedicarboxylic acids.

Among the aliphatic dihydroxy compounds, preference is given to diols having from 2 to 6 carbon atoms, in particular 1,2-ethanediol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 1,4-hexanediol, 5-methyl-1,5-pentanediol, 1,4-cyclohexanediol, 1,4-cyclohexanedimethanol, and neopentyl glycol, and mixtures of these.

Particularly preferred polyesters (A) which should be mentioned are polyalkylene terephthalate which derives from alkanediols having from 2 to 10, preferably from 2 to 6, carbon atoms. Among these, particular preference is given to polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate and mixtures of these.

Preference is also given to polyethylene terephthalates and polybutylene terephthalates which contain, as other monomer units, up to 1% by weight, based on A), preferably up to 0.75% by weight, of 1,6-hexanediol and/or 5-methyl-1,5-pentanediol.

These polyalkylene terephthalates are known per se and are described in the literature. Their main chain contains an aromatic ring which derives from the aromatic dicarboxylic acid. The aromatic ring may also have substitution, e.g. by halogen, such as chlorine or bromine, or by C₁-C₄-alkyl, such as methyl, ethyl, isopropyl, n-propyl, n-butyl, isobutyl, or tert-butyl.

The reaction usually uses a molar excess of diol in order to have the desired effect on the ester equilibrium. The molar ratios of dicarboxylic acid or dicarboxylic ester to diol are usually from 1:1.1 to 1:3.5, preferably from 1:1.2 to 1:2.2. Very particular preference is given to molar ratios of dicarboxylic acid to diol

0050/52585

10

of from 1:1.5 to 1:2, or else of diester to diol of from 1:1.2 to 1:1.5.

However, it is also possible to carry out the ester reaction with a smaller excess of diol in the first zone and to add appropriate further amounts of diol in the other temperature zones.

The reaction may advantageously be carried out in the presence of a catalyst. Preferred catalysts are titanium compounds and tin compounds as disclosed, inter alia, in the patent specifications US 39 36 421 and US 43 29 444. Preferred compounds which may be mentioned are tetrabutyl orthotitanate and triisopropyl titanate, and also tin dioctoate.

For the purposes of the present invention, polyester amides are copolymers of polyamides and polyesters which are obtainable by processes known per se based on the processes described for preparing polyamides and polyesters.

The preparation of polymers P_n may also be found in generalized form by way of example in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edn., VCH Weinheim (Germany), Vol. A21, 1992, pp. 179-205 and 227-251.

Some of the polymers P_n may be thermoplastic. All of the polymers P_n may be thermoplastic. One advantageous embodiment here uses polymer mixtures in which at least 2, for example 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, of the polymers P_n are thermoplastic polymers, with the proviso that the number of thermoplastic polymers is not more than m.

In one preferred embodiment, the number of at least one species of reactive end groups (EG) of the main polymer chains, based on the total of all of these species of reactive end groups of the main polymer chains of all of the polymers P_n , is capable of complying with the inequality

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_1) \text{ [meq/kg]}$$

40

where

log is a logarithm to base 10

M_w is the weight-average molecular weight to DIN 55672-2

and

45 E_1 is 20, preferably 28, in particular 32.

0050/52585

11

In one preferred embodiment, the number of at least one species of reactive end groups (EG) of the main polymer chains of at least one polymer P_n , based on the total of all of these species of reactive end groups of the main polymer chains of the polymer P_n , is capable of complying with the inequality

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_2) \text{ [meq/kg]}$$

where

- 10 $\log$ is a logarithm to base 10
- M_w is the weight-average molecular weight to DIN 55672-2
- and
- E_2 is 20, preferably 28, in particular 32.

15 In one preferred embodiment, the number of at least one species of reactive end groups (EG) of the main polymer chains of each of the polymers P_n , based on the total of all of these species of reactive end groups of the main polymer chains of each of the polymers P_n , is capable of complying with the inequality

20

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_3) \text{ [meq/kg]}$$

where

- $\log$ is a logarithm to base 10
- 25 M_w is the weight-average molecular weight to DIN 55672-2
- and
- E_3 is 20, preferably 28, in particular 32.

For the purposes of the present invention, a species of reactive end groups implies groups which can extend the main polymer chain with formation of a functional group as defined in claim 1, by reaction with a particular type of group present in one or more other chemical compounds.

35 Amino end groups are a species of reactive end groups whose amount may be determined, for example in polyamides, by acidimetric titration in which the amino end groups in solution in phenol/methanol 70:30 (parts by weight) are titrated with perchloric acid.

40

Carboxy end groups are a species of reactive end groups whose amount may be determined, for example in polyamides, by acidimetric titration in which the carboxy end groups in solution in benzyl alcohol are titrated with potassium hydroxide solution.

45

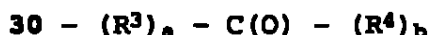
12

In an advantageous method of regulating the number of a species of reactive end-groups, some or all of this species of reactive end groups bear a radical Z which blocks any reaction with the certain type of groups mentioned as present in one or more other chemical compounds, and thus blocks any extension of the main polymer chain. The radical Z here may be a certain radical or a mixture of such radicals.

The introduction of radicals Z is known per se, for example from Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edn., VCH Weinheim (Germany), Vol. A21, 1992, pp. 179-205 and 227-251, or from F. Fourné, Synthetische Fasern, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, 1995, pp. 39 and 70. Compounds which may generally be used for capping are those in which a radical Z which has no functional group which extends the main polymer chain by forming a functional group as defined in claim 1 via reaction with one or more other chemical compounds, and which is suitable for forming a link to the main polymer chain, has been bonded to a functional group which brings about extension of the main polymer chain by forming a functional group as defined in claim 1 via reaction with one or more other chemical compounds, and which is suitable for forming a link to the main polymer chain.

These functional groups used are preferably the hydroxyl group, the amino group, or the carboxy group.

The means of linkage of Z to the main polymer chain of P_n is preferably a functional group of the structure



where

a and b, independently of one another, are 0 or 1, and $a + b = 1$ or 2,

R^3 and R^4 , independently of one another, are nitrogen or oxygen bonded into the main polymer chain, where it is advantageous for one of the three bonds of the nitrogen to have been linked to the polymer chain, and one to have been linked to Z, and for the third bond to bear a substituent selected from the group consisting of hydrogen, alkyl, preferably C_1 - C_{10} -alkyl, in particular C_1 - C_4 -alkyl, e.g. methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, or sec-butyl, or aryl, heteroaryl, or $-C(O)-$, where the group $-C(O)-$ may bear another polymer chain or bear an alkyl radical, preferably C_1 - C_{10} -alkyl, in particular C_1 - C_4 -alkyl, e.g. ethyl, methyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, or sec-butyl, or bear an aryl or heteroaryl radical, examples being

0050/52585

13

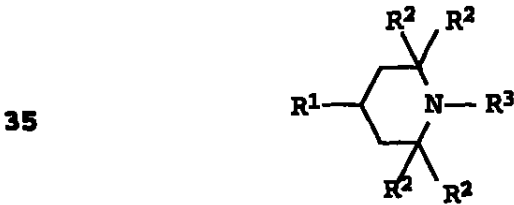
-N-C(O)-, -C(O)-N-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -O-C(O)-O-, -N-C(O)-O-,
-O-C(O)-N-, -N-C(O)-N-.

Particular preference is given to a functional group of this type
5 where a and b, independently of one another, are 0 or 1 and a + b
= 1, for example -N-C(O)-, -C(O)-N-, -O-C(O)- or -C(O)-O-.

In a polymer P_n, the radicals Z may be identical or different.
The radicals Z may be identical or different for some of the
10 polymers P_n.
The radicals Z may be identical or different for all of the
polymers P_n.

Radicals Z which may be used advantageously, including the
15 functional group required for linkage to the main polymer chain,
are monocarboxylic acids, such as alkanecarboxylic acids, e.g.
acetic acid or propionic acid, or benzene- or
naphthalenemonocarboxylic acid, such as benzoic acid, or C₂-C₂₀,
preferably C₂-C₁₂, alkylamines, such as cyclohexylamine, or C₆-C₂₀,
20 preferably C₆-C₁₀, aromatic monoamines, such as aniline, or C₇-C₂₀,
preferably C₈-C₁₈, arylaliphatic monoamines, such as benzylamine,
or a mixture of such monocarboxylic acids and such monoamines, or
the abovementioned chain regulators, or a mixture of such chain
regulators with monocarboxylic acids or with monoamines.

25 A preferred radical Z, with preference in the case of polyamides
and in particular in the case of polyamides regulated using
dicarboxylic acids, such as terephthalic acid, and including the
functional group required for linkage to the main polymer chain,
30 preferably has the formula



where

40 R¹ is a functional group capable of amide formation with respect
to the main polymer chain, .
preferably -(NH)R⁵, where R⁵ is hydrogen or C₁-C₈-alkyl, or
carboxy, or a carboxy derivative, or -(CH₂)_x(NH)R⁵, where X is
45 from 1 to 6 and R⁵ is hydrogen or C₁-C₈-alkyl, or -(CH₂)_yCOOH,
where y is from 1 to 6, or -(CH₂)_yCOOH acid derivatives, where y

0050/52585

14

is from 1 to 6,
in particular -NH_2 ,

R^2 is alkyl, preferably $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl, such as methyl, ethyl,
5 n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl,
in particular methyl,

and R^3 is hydrogen, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl, or O-R^4 , where R^4 is hydrogen or
 $\text{C}_1\text{-C}_7$ -alkyl,

10 and R^3 is in particular hydrogen.

In such compounds, steric hindrance usually prevents the
tertiary, or in particular secondary, amino groups of the
piperidine ring systems from reacting.

15

Particular preference is given to
4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine.

A preferred radical Z used, with preference in the case of
20 polyesters, and including the functional group required for
linkage to the main polymer chain, is an alkali metal compound or
alkaline earth metal compound, preferably sodium carbonate,
sodium acetate, and advantageously sodium alkoxides, in
particular sodium methoxide. Such compounds are proposed in
25 DE-A 43 33 930.

The method for attaching such radicals Z to polyesters may be
based on DE-A 44 01 055, for example, and the method for
attaching such radicals Z to polyamides may be based on
30 EP-A 759953, for example.

Each polymer P_n has, as property b), a number-average molecular
weight $M_n(P_n)$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent.

35 Each polymer P_n has, as property c), a weight-average molecular
weight $M_w(P_n)$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent.

Each polymer P_n has, as property d), a z-average molecular weight
 $M_z(P_n)$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent.

40

Each polymer P_n has, as property e), a heterogeneity index
 $M_w(P_n)/M_n(P_n)$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent.

Each polymer P_n has, as property f), a molecular weight $M_p(P_n)$ to
45 DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent.

In one preferred embodiment, the quotient calculated from the highest mass attached to a maximum in the differential distribution curve $W(M)$ with respect to the smallest mass attached to a maximum in the differential distribution curve $W(M)$ should be at least 2, preferably at least 5, in particular at least 10.

In another preferred embodiment, the quotient calculated from the highest mass attached to a maximum in the differential distribution curve $W(M)$ with respect to the smallest mass attached to a maximum in the differential distribution curve $W(M)$ should be not more than 100, preferably not more than 50.

In another preferred embodiment, the highest mass attached to a maximum in the differential distribution curve $W(M)$ should be not more than 200,000, preferably not more than 150,000, in particular not more than 100,000.

In another preferred embodiment, the lowest mass attached to a maximum in the differential distribution curve $W(M)$ should be at least 500, preferably at least 1000, particularly preferably at least 2500, in particular at least 5000.

For the purposes of the present invention, the measurements to DIN 55672-2 are to be carried out using a UV detector at wavelength 230 nm.

According to the invention, the polymers P_n differ from one another in 1, 2, 3, 4, 5, or 6 of the properties a), b), c), d), e), and f).

In one advantageous embodiment, the polymers P_n are identical with respect to one or more of the functional groups present as repeat units in the polymer chain P_n as in property a), and at the same time the polymers P_n differ from one another in 1, 2, 3, 4, or 5 of the properties b), c), d), e), and f).

According to the invention, the polymer mixture

has a number-average molecular weight $M_n(P)_1$, a weight-average molecular weight $M_w(P)_1$, a z-average molecular weight $M_z(P)_1$, a heterogeneity index $M_w(P)_1/M_n(P)_1$, and a molecular weight $M_p(P)_1$ determined to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent,

and after aging of the polymer mixture at the melting point of the polymer mixture determined to ISO 11357-1 and 11357-3 for 5 minutes, preferably at least 7 minutes, in particular 10 to

0050/52585

16

30 minutes, has a number-average molecular weight $M_n(P)_2$, a weight-average molecular weight $M_w(P)_2$, a z-average molecular weight $M_z(P)_2$, a heterogeneity index $M_w(P)_2/M_n(P)_2$, and a molecular weight $M_p(P)_2$ determined to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol
5 as eluent, and

these values $M_n(P)_2$, $M_w(P)_2$, $M_z(P)_2$, $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ and $M_p(P)_2$ lie within the value of three times the recurrent standard deviation in sigma(r) based on $M_n(P)_1$, $M_w(P)_1$, $M_z(P)_1$, $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ and
10 $M_p(P)_1$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent.

In one preferred embodiment, the polymer mixture of the invention may, in a manner known per se, comprise additives, such as organic or inorganic, colored or non-colored additives, such as
15 pigments or moldings.

Preferred pigments are inorganic pigments, in particular titanium dioxide, which is preferably in the anatase form, or colorant compounds which are inorganic or organic in nature, the amount
20 preferably being from 0.001 to 5 parts by weight, in particular from 0.02 to 2 parts by weight, based on 100 parts by weight of polymer mixture. The pigments may be added to one, some, or all of the polymers P_n during the preparation process, or to the polymer mixture during the preparation process.

25

Preferred moldings are fibers or beads made from a mineral material, for example from glass, from silicon dioxide, from silicates, or from carbonates, the amount preferably being from 0.001 to 65 parts by weight, in particular from 1 to 45 parts by
30 weight, based on 100 parts by weight of polymer mixture. The moldings may be added to one, some, or all of the polymers P_n during the preparation process, or to the polymer mixture during the preparation process.

35 The polymer mixture of the invention may be obtained by processes known per se for preparing polymer mixtures.

In one advantageous process, a mixture comprising polymers P_n in solid form may be melted, mixed, and allowed to solidify.

40

In one advantageous process, one part of the polymers P_n in molten or solid form may be added to the other part of the polymers P_n in molten form, and the melt mixed and allowed to solidify.

45

0050/52585

17

This solidification of the melt may be allowed to take place in any desired manner, for example to give pellets, fibers, sheets, or moldings, which may be obtained from the melt by processes known per se.

5

The invention also provides fibers, sheets, and moldings obtainable using a polymer mixture of the invention, for example by melting the polymer mixture and extruding it by processes known per se.

10

15

20

25

30

35

40

45

0050/52585

18

We claim:

1. A thermoplastic polymer mixture comprising m polymers P_n ,
 5 where m is a natural number greater than 1 and n is a natural number from 1 to m , where each of the polymers has
 - a) one or more functional groups of the structure
 10
$$- (R^1)_x - C(O) - (R^2)_y -$$

present as repeat units in the polymer chain of P_n
 where
 x and y , independently of one another, are 0 or 1, and $x + y = 1$
 15 R^1 and R^2 , independently of one another, are oxygen or nitrogen bonded into the main polymer chain,
 - b) a number-average molecular weight $M_n(P_n)$ to DIN 55672-2
 20 in hexafluoroisopropanol as eluent,
 - c) a weight-average molecular weight $M_w(P_n)$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent,
 - d) a z-average molecular weight $M_z(P_n)$ to DIN 55672-2 in
 25 hexafluoroisopropanol as eluent,
 - e) a heterogeneity index $M_w(P_n)/M_n(P_n)$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent, and
 30
 - f) a molecular weight $M_p(P_n)$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent,

and the polymers P_n differ from one another in 1, 2, 3, 4, 5,
 35 or 6 of the properties a), b), c), d), e), and f),

and where the polymer mixture

has a number-average molecular weight $M_n(P)_1$, a weight-average
 40 molecular weight $M_w(P)_1$, a z-average molecular weight $M_z(P)_1$, a heterogeneity index $M_w(P)_1/M_n(P)_1$, and a molecular weight $M_p(P)_1$ determined to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent,

45

0050/52585

19

- and after aging of the polymer mixture at the melting point of the polymer mixture determined to ISO 11357-1 and 11357-3 for 5 minutes has a number-average molecular weight $M_n(P)_2$, a weight-average molecular weight $M_w(P)_2$, a z-average molecular weight $M_z(P)_2$, a heterogeneity index $M_w(P)_2/M_n(P)_2$, and a molecular weight $M_p(P)_2$ determined to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent, and
- these values $M_n(P)_2$, $M_w(P)_2$, $M_z(P)_2$, $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ and $M_p(P)_2$ lie within the value of three times the recurrent standard deviation in $\sigma(r)$ based on $M_n(P)_1$, $M_w(P)_1$, $M_z(P)_1$, $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ and $M_p(P)_1$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent.
2. A polymer mixture as claimed in claim 1, where at least two of the polymers P_n are thermoplastic polymers.
3. A polymer mixture as claimed in claim 1 or 2, where one or more of the functional groups present as repeat units in the polymer chain of the polymers P_n as property a) is/are identical, and at the same time the polymers P_n differ from one another in 1, 2, 3, 4, or 5 of the properties b), c), d), e), and f).
4. The polymer mixture as claimed in any of claims 1 to 3, where the number of at least one species of reactive end groups (EG) of the main polymer chains, based on the total of all of these species of reactive end groups of the main polymer chains of all of the polymers P_n , complies with the inequality
- $$EG < (12 * \log (M_w) - E_1) \text{ [meq/kg]}$$
- where
- M_w is the weight-average molecular weight to DIN 55672-2 and E_1 is 20.
5. The polymer mixture as claimed in any of claims 1 to 4, where the number of at least one species of reactive end groups (EG) of the main polymer chains of at least one polymer P_n , based on the total of all of these species of reactive end groups of the main polymer chains of the polymer P_n , complies with the inequality
- $$EG < (12 * \log (M_w) - E_2) \text{ [meq/kg]}$$

where

M_w is the weight-average molecular weight to DIN 55672-2 and E_2 is 20.

- 5 6. The polymer mixture as claimed in any of claims 1 to 5, where the number of at least one species of reactive end groups (EG) of the main polymer chains of each of the polymers P_n , based on the total of all of these species of reactive end groups of the main polymer chains of each of the polymers P_n ,
10 complies with the inequality

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_3) \text{ [meq/kg]}$$

where

- 15 M_w is the weight-average molecular weight to DIN 55672-2 and E_3 is 20

7. A polymer mixture as claimed in any of claims 1 to 6, where some or all of at least one species of reactive end groups
20 bear a radical Z and Z has been linked to the main polymer chain of P_n by way of a functional group of the structure



- 25 where

a and b, independently of one another, are 0 or 1, and $a + b = 1$ or 2, and

R^3 and R^4 , independently of one another, are nitrogen or oxygen bonded into the main polymer chain.

30

8. A polymer mixture as claimed in any of claims 1 to 7, also comprising a pigment or a molding.
9. A process for preparing a polymer mixture as claimed in any
35 of claims 1 to 8, which comprises melting and mixing a mixture comprising polymers P_n in solid form, and allowing the mixture to solidify.
10. A process for preparing a polymer mixture as claimed in any
40 of claims 1 to 8, which comprises adding one part of the polymers P_n in molten or solid form to the other part of the polymers P_n in molten form, and mixing the melt, and allowing it to solidify.
- 45 11. A fiber, a sheet, or a molding obtainable using a polymer mixture as claimed in any of claims 1 to 8.

Polymer mixture

Abstract

5

A thermoplastic polymer mixture comprising m polymers P_n , where m is a natural number greater than 1 and n is a natural number from 1 to m , where each of the polymers has

10 a) one or more functional groups of the structure



present as repeat units in the polymer chain of P_n

15

where

x and y , independently of one another, are 0 or 1, and $x + y = 1$

R^1 and R^2 , independently of one another, are oxygen or nitrogen bonded into the main polymer chain,

20

b) a number-average molecular weight $M_n(P_n)$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent,

25 c) a weight-average molecular weight $M_w(P_n)$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent,

d) a z-average molecular weight $M_z(P_n)$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent,

30 e) a heterogeneity index $M_w(P_n)/M_n(P_n)$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent, and

f) a molecular weight $M_p(P_n)$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent,

35

and the polymers P_n differ from one another in 1, 2, 3, 4, 5, or 6 of the properties a), b), c), d), e), and f),

and where the polymer mixture

40

has a number-average molecular weight $M_n(P)_1$, a weight-average molecular weight $M_w(P)_1$, a z-average molecular weight $M_z(P)_1$, a heterogeneity index $M_w(P)_1/M_n(P)_1$, and a molecular weight $M_p(P)_1$ determined to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent,

45

5

0050/52585

22

and after aging of the polymer mixture at the melting point of the polymer mixture determined to ISO 11357-1 and 11357-3 for 5 minutes has a number-average molecular weight $M_n(P)_2$, a weight-average molecular weight $M_w(P)_2$, a z-average molecular weight $M_z(P)_2$, a heterogeneity index $M_w(P)_2/M_n(P)_2$, and a molecular weight $M_p(P)_2$ determined to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent, and

these values $M_n(P)_2$, $M_w(P)_2$, $M_z(P)_2$, $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ and $M_p(P)_2$ lie within the value of three times the recurrent standard deviation in $\sigma(r)$ based on $M_n(P)_1$, $M_w(P)_1$, $M_z(P)_1$, $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ and $M_p(P)_1$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent.

15

20

25

30

35

40

45

0050/52585

18

We claim:

1. A thermoplastic polymer mixture comprising m polymers P_n ,
 5 where m is a natural number greater than 1 and n is a natural number from 1 to n [sic], where each of the polymers has

a) one or more functional groups of the structure

10 $-(R^1)_x - C(O) - (R^2)_y -$

present as repeat units in the polymer chain of P_n

where

15 x and y , independently of one another, are 0 or 1, and $x + y = 1$

R^1 and R^2 , independently of one another, are oxygen or nitrogen bonded into the main polymer chain,

20 b) a number-average molecular weight $M_n(P_n)$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent,

c) a weight-average molecular weight $M_w(P_n)$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent,

25 d) a z-average molecular weight $M_z(P_n)$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent,

e) a heterogeneity index $M_w(P_n)/M_n(P_n)$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent, and

30 f) a molecular weight $M_p(P_n)$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent,

35 ^{where} where one or more of the functional groups present as repeat units in the polymer chain of the polymers P_n as property a) is/are identical, and at the same time the polymers P_n differ from one another in 1, 2, 3, 4, or 5 of the properties b), c), d), e), and f),

40 and where the polymer mixture

has a number-average molecular weight $M_n(P)_1$, a weight-average molecular weight $M_w(P)_1$, a z-average molecular weight $M_z(P)_1$, a heterogeneity index $M_w(P)_1/M_n(P)_1$, and a molecular weight $M_p(P)_1$ determined to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent,

45

AMENDED SHEET

0050/52585

19

and after aging of the polymer mixture at the melting point of the polymer mixture determined to ISO 11357-1 and 11357-3 for 5 minutes has a number-average molecular weight $M_n(P)_2$, a weight-average molecular weight $M_w(P)_2$, a z-average molecular weight $M_z(P)_2$, a heterogeneity index $M_w(P)_2/M_n(P)_2$, and a molecular weight $M_p(P)_2$ determined to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent, and

these values $M_n(P)_2$, $M_w(P)_2$, $M_z(P)_2$, $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ and $M_p(P)_2$ lie within the value of three times the recurrent standard deviation in $\sigma(r)$ based on $M_n(P)_1$, $M_w(P)_1$, $M_z(P)_1$, $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ and $M_p(P)_1$ to DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol as eluent.

2. A polymer mixture as claimed in claim 1, where at least two of the polymers P_n are thermoplastic polymers.

3. The polymer mixture as claimed in claim 1 or 2, where the number of at least one species of reactive end groups (EG) of the main polymer chains, based on the total of all of these species of reactive end groups of the main polymer chains of all of the polymers P_n , complies with the inequality

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_1) [\text{meq/kg}]$$

where

M_w is the weight-average molecular weight to DIN 55672-2 and E_1 is 20.

4. The polymer mixture as claimed in any of claims 1 to 3, where the number of at least one species of reactive end groups (EG) of the main polymer chains of at least one polymer P_n , based on the total of all of these species of reactive end groups of the main polymer chains of the polymer P_n , complies with the inequality

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_2) [\text{meq/kg}]$$

where

M_w is the weight-average molecular weight to DIN 55672-2 and E_2 is 20.

5. The polymer mixture as claimed in any of claims 1 to 4, where the number of at least one species of reactive end groups (EG) of the main polymer chains of each of the polymers P_n , based on the total of all of these species of reactive end

groups of the main polymer chains of each of the polymers P_n ,
complies with the inequality

$$EG < (12 * \log (M_v) - E_3) \text{ [meq/kg]}$$

5

where

M_v is the weight-average molecular weight to DIN 55672-2 and
 E_3 is 20

- 10 6. A polymer mixture as claimed in any of claims 1 to 5, where
some or all of at least one species of reactive end groups
bear a radical Z and Z has been linked to the main polymer
chain of P_n by way of a functional group of the structure



where

a and b, independently of one another, are 0 or 1, and $a + b$
= 1 or 2, and

- 20 R^3 and R^4 , independently of one another, are nitrogen or
oxygen bonded into the main polymer chain.

7. A polymer mixture as claimed in any of claims 1 to 6, also
comprising a pigment or a molding.

25

8. A process for preparing a polymer mixture as claimed in any
of claims 1 to 7, which comprises melting and mixing a
mixture comprising polymers P_n in solid form, and allowing
the mixture to solidify.

30

9. A process for preparing a polymer mixture as claimed in any
of claims 1 to 8 [sic], which comprises adding one part of
the polymers P_n in molten or solid form to the other part of
the polymers P_n in molten form, and mixing the melt, and
35 allowing it to solidify.

10. A fiber, a sheet, or a molding obtainable using a polymer
mixture as claimed in any of claims 1 to 9.

40

45

0050/52585

Mezcla polímera

Descripción

El presente invento se refiere a una mezcla polímera termoplástica que contiene m polímeros de P_n , donde m es un número natural más alto que 1, en la que cada polímero presenta

- a) uno o varios grupos funcionales recurrentes en la cadena polímera de P_n y que corresponden a la estructura



en donde

x, y : significan, independientemente, 0 ó 1, ascendiendo $x + y = 1$

R^1, R^2 : significan, independientemente, oxígeno o nitrógeno ligado dentro de la cadena principal polímera

- b) un peso molecular numérico promedio $M_n(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,
- c) un peso molecular ponderal promedio $M_w(P_n)$ según DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol como eluyente,
- d) un peso molecular z -promedio $M_z(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

0050/52585

- e) un índice de heterogeneidad $M_w(P_n)/M_n(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,
- f) un peso molecular $M_p(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

y cada polímero de P_n se diferencia del otro en 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 de las propiedades a), b), c), d), e) y f),

y cuya mezcla polímera

tiene un peso molecular numérico promedio $M_n(P)_1$, un peso molecular ponderal promedio $M_w(P)_1$, un peso molecular z-promedio $M_z(P)_1$, un índice de heterogeneidad $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ y un peso molecular $M_p(P)_1$ determinados según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

y tiene, después de un almacenamiento de la mezcla polímera al punto de fusión de la mezcla polímera determinado según ISO 11357-1 y 11357-3, durante 5 minutos, un peso molecular numérico promedio $M_n(P)_2$, un peso molecular ponderal promedio $M_w(P)_2$, un peso molecular z-promedio $M_z(P)_2$, un índice de heterogeneidad $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ y un peso molecular $M_p(P)_2$ determinados según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente, y

encontrándose estos valores de $M_n(P)_1$, $M_w(P)_1$, $M_z(P)_1$, $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ y $M_p(P)_1$ dentro del valor del triple de la desviación estándar recurrente en $\sigma(r)$, con respecto a $M_n(P)_1$, $M_w(P)_1$, $M_z(P)_1$, $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ y $M_p(P)_1$ según DIN 55672-2 en

0050/52585

hexafluoroisopropanol como eluyente.

Además, se refiere el invento a un procedimiento para la obtención de una mezcla polímera de este tipo, así como a fibras, materiales de estructura plana y cuerpos moldeados obtenidos usando esta mezcla polímera.

Polímeros termoplásticos P_n , con cada vez uno o varios grupos funcionales de la estructura



presentes como unidades recurrentes en la cadena polímera de P_n , en donde

x, y : significan, independientemente, 0 ó 1, ascendiendo $x + y = 1$

R^1, R^2 : significan, independientemente, oxígeno o nitrógeno ligados dentro de la cadena principal polímera

tales como poliamidas, poliésteres o poliéster-amidas y la obtención de fibras, materiales de estructura plana usando tales polímeros, son generalmente conocidos.

Generalmente, se agregan sólidos al polímero en la obtención de fibras, materiales de estructura plana y cuerpos moldeados, por ejemplo, en caso de las fibras, pigmentos, p.ej. dióxido de titanio, o en caso de los cuerpos moldeados, partículas de vidrio, tales como fibras o bolas de vidrio. Estas mezclas se suelen transformar, entonces, en estado fundido mediante

0050/52585

hileras en fibras o materiales de estructura plana o mediante moldeo por inyección en cuerpos moldeados.

La desventaja de tales mezclas es que las propiedades reológicas de las mezclas van deteriorando a medida que aumenta el contenido en sólidos. Por ejemplo, la viscosidad de la fusión, que se puede determinar por la disminución de la fluidez según EN ISO 1133, aumenta. Sin embargo, el aumento de la viscosidad produce un incremento indeseado de la presión en los aparatos que transportan a la mezcla a las hileras o los moldes de inyección y resultan en un relleno insatisfactorio, especialmente de moldes filigranos.

Para mitigar estas propiedades de transformación indeseadas de la mezcla, se puede usar un polímero con una menor viscosidad de fusión, lo que se puede alcanzar, por ejemplo, mediante un peso molecular más bajo. Sin embargo, con un menor peso molecular suele disminuir también la solidez mecánica, tal y como se puede determinar, por ejemplo, según ISO 527-1 y 527-2.

El presente invento tuvo por objeto proveer un polímero termoplástico, que en comparación con un polímero según el estado de la técnica con una viscosidad relativa idéntica, determinada en solución al 1% en peso en ácido sulfúrico concentrado contra ácido sulfúrico concentrado, y con la misma resistencia de hilo determinada según DIN EN ISO 2062, presente mejores propiedades reológicas, determinadas como una menor presión durante la hilatura delante de la plancha de hilatura, y un mejor comportamiento de encogimiento,

0050/52585

determinado según DIN 53866.

Por tanto, se encontró la mezcla polímera definida al comienzo.

Según la invención, la mezcla polímera contiene m polímeros, significando m un número natural más alto que 1, de P_n , donde n es un número natural de 1 a m , con cada vez uno o varios grupos funcionales recurrentes en la cadena principal polímera de P_n .

Básicamente, no se conocen límites superiores para el número m . Pero por razones de expediciencia técnicas y económicas se debería seleccionar m entre las cifras 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, preferentemente, 2; 3, 4, 5, 6, 7, 8, muy preferentemente, 2, 3, 4, 5, especialmente, 2.

Los polímeros de P_n contienen cada vez uno o varios grupos funcionales recurrentes en la cadena principal polímera de P_n .

Como grupos funcionales recurrentes son apropiados según la invención uno o varios grupos de la estructura



en donde

x, y : significan, independientemente, 0 ó 1, ascendiendo $x + y = 1$

0050/52585

R^1 , R^2 : significan, independientemente, oxígeno o nitrógeno ligados dentro de la cadena principal polímera, habiendo, ventajosamente, dos enlaces que ligan al nitrógeno con la cadena polímera y llevando el tercer enlace un sustituyente seleccionado del grupo que comprende hidrógeno, alquilo, preferentemente, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, especialmente, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como p.ej., metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, arilo, heteroarilo o $-C(O)-$, cuyo grupo $-C(O)-$ puede llevar una cadena polímera adicional o alquilo, preferentemente, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, especialmente, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como p.ej., metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, arilo, heteroarilo, como p.ej., $-N-C(O)-$, $-C(O)-N-$, $-O-C(O)-$ o $-C(O)-O-$.

Además de estos grupos funcionales pueden haber uno o más grupos funcionales diferentes en la cadena polímera de uno o más polímeros P_n . Aquí son apropiados aquellos, que no impiden la termoplasticidad de la mezcla polímera de la invención, preferentemente, el grupo éter, amino, ceto, sulfuro, sulfona, imida, carbonato, uretano o urea.

Muy preferentemente, se entienden por polímeros P_n , poliamidas, poliésteres o poliéster-amidas.

Por poliamidas se entienden homopolímeros, copolímeros, mezclas y injertaciones de poliamidas sintéticas de cadena larga, que contienen como componentes esenciales grupos de amida recurrentes en la cadena principal polímera. Ejemplos de tales poliamidas son el nylon 6 (policaprolactama), nylon 6,6

0050/52585

(polihexametilenadipamida), nylon 4,6
(politetrametilenadipamida), nylon 6,10
(polihexametilensebasamida), nylon 7 (polienantolactama),
nylon 11 (poliundecanolactama), nylon 12
(polidodecanolactama). Estas poliamidas llevan, como se sabe,
el nombre genérico: nylon. Por poliamidas se entienden también
las llamadas aramidas (poliamidas aromáticas), tales como
poli-metafenilen-isoftalamida (fibra NOMEX ®, US-A-3,287,324)
o poli-parafenilen-tereftalamida (fibra KEVLAR ®, US-A-
3,671,542).

Las poliamidas se pueden obtener, básicamente, valiéndose de
dos procedimientos;

En la polimerización a partir de ácidos dicarboxílicos y
diaminas, así como en la polimerización a partir de
aminoácidos o sus derivados, tales como nitrilos de ácido
aminocarboxílico, amidas de ácido aminocarboxílico, ésteres de
ácido aminocarboxílico o sales de ácido aminocarboxílico
reaccionan los grupos amino y carboxilo terminales de los
monómeros u oligómeros de partida entre si, formando grupos
amida y agua. El agua se puede eliminar luego de la masa
polímera. En la polimerización a partir de amidas de ácido
carboxílico reaccionan los grupos amino y amida terminales de
los monómeros u oligómeros de partida entre si, formando un
grupo amida y amoníaco. El amoníaco se puede eliminar luego de
la masa polímera. Estas reacciones de polimerización se suelen
denominar policondensación.

68

0050/52585

La polimerización a partir de lactamas como monómeros u oligómeros de partida se suele denominar poliadición.

Tales poliamidas se pueden obtener, valiéndose de procedimientos en sí conocidos, tal y como se describen, por ejemplo, en la DE-A-14 95 198, DE-A-25 58 480, EP-A-129 196 o en: Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, págs. 424-467, especialmente págs. 444-446, a partir de monómeros seleccionados del grupo que comprende: lactamas ácidos omega-aminocarboxílicos, nitrilos de ácido omega-aminocarboxílico, amidas de de ácido omega-aminocarboxílico, sales de ácido omega-aminocarboxílico, ésteres de ácido omega-aminocarboxílico, mezclas equimolares a partir de diaminas y ácidos dicarboxílicos, ácido dicarboxílico/sales de diamina, dinitrilos y diaminas o mezclas de tales monómeros.

Como monómeros son apropiados

monómeros u oligómeros de una lactama arilalifática o, preferentemente, alifática, con 2 a 20, preferentemente, 2 a 18 átomos de carbono, como p.ej. enantolactama, undecanolactama, dodecanolactama o caprolactama,

monómeros u oligómeros de ácidos aminocarboxílicos con 2 a 20, preferentemente, 3 a 18 átomos de carbono, tales como ácido 6-aminocaprónico, ácido 11-aminoundecanoico, así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros, así como sus sales, como p.ej. sales alcalinas, por ejemplo, sales de litio, sodio, potasio,

0050/52585

nitrilos de ácido carboxílico con 2 a 20, preferentemente, 3 a 18 átomos de carbono, como p.ej. 6-aminocapronitrilo, nitrilo de ácido 11-aminoundecanoico,

monómeros u oligómeros de amidas de aminoácidos con 2 a 20 átomos de carbono, como p.ej. amida de ácido 6-aminocaprónico, amida de ácido 11-aminoundecanoico así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

ésteres, preferentemente, ésteres alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono, como p.ej. éster metílico, etílico, n-propílico, i-propílico, n-butílico, i-butílico, s-butílico de ácidos carboxílicos con 2 a 20, preferentemente, 3 a 18 átomos de carbono, como p.ej. ésteres de ácido 6-aminocaprónico, por ejemplo, 6-aminocapronato de metilo, ésteres de ácido 11-aminoundecanoico, por ejemplo, 11-aminoundecanoato de metilo,

monómeros u oligómeros de una alquildiamina con 2 a 20, preferentemente, 2 a 12 átomos de carbono, como p.ej. tetrametilendiamina o, preferentemente, hexametilendiamina,

con un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 20, preferentemente, 2 a 14 átomos de carbono o sus mono o dinitrilos, como p.ej. ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido adípico, dinitrilo de ácido sebácico, dinitrilo de ácido decanoico o adipodinitrilo,

así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

0050/52585

monómeros u oligómeros de una alquildiamina con 2 a 20,
preferentemente, 2 a 12 átomos de carbono, como p.ej.
tetrametilendiamina o, preferentemente, hexametilendiamina,

con un ácido dicarboxílico aromático con 8 a 20,
preferentemente, 8 a 12 átomos de carbono o sus derivados, por
ejemplo, cloruros,, como p.ej. ácido 2,6-
naftalindicarboxílico, preferentemente, ácido isoftálico o
ácido tereftálico,

así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o
hexámeros,

monómeros u oligómeros de una alquildiamina con 2 a 20,
preferentemente, 2 a 12 átomos de carbono, como p.ej.
tetrametilendiamina o, preferentemente, hexametilendiamina,

con un ácido dicarboxílico arilalifático con 9 a 20,
preferentemente, 9 a 18 átomos de carbono o sus derivados, por
ejemplo, cloruros, como p.ej. ácido o-, m- o p-
fenilendiacético,

así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o
hexámeros,

monómeros u oligómeros de una diamina aromática con 6 a 20,
preferentemente, 6 a 10 átomos de carbono, como p.ej. m- o p-
fenilendiamina,

con un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 20,
preferentemente, 2 a 14 átomos de carbono o sus mononitrilos o

0050/52585

dinitrilos, como p.ej. ácido sebácico, ácido decandodicarboxílico, ácido adípico, dinitrilo de ácido sebácico, dinitrilo de ácido decanoico o adipodinitrilo,

así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

monómeros u oligómeros de una diamina aromática con 6 a 20, preferentemente, 6 a 10 átomos de carbono, como p.ej. m- o p-fenilendiamina,

con un ácido dicarboxílico con 8 a 20, preferentemente, 8 a 12 átomos de carbono o sus derivados, por ejemplo, cloruros, como p.ej. ácido 2,6-naftalindicarboxílico, preferentemente, ácido isoftálico o ácido tereftálico,

así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

monómeros u oligómeros de una diamina aromática con 6 a 20, preferentemente, 6 a 10 átomos de carbono, como p.ej. m- o p-fenilendiamina,

con un ácido dicarboxílico arilalifático con 9 a 20, preferentemente, 9 a 18 átomos de carbono o sus derivados, por ejemplo, cloruros, como p.ej. ácido o-, m- o p-fenilendiacético,

así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

0050/52585

monómeros u oligómeros de una diamina arilalifática con 7 a 20,, preferentemente, 8 a 18 átomos de carbono, como p.ej. m- o p-xililendiamina,

con un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 20, preferentemente, 2 a 14 átomos de carbono o sus mono o dinitrilos, como p.ej. ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido adípico, dinitrilo de ácido sebácico, dinitrilo de ácido decanoico o adipodinitrilo,

así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

monómeros u oligómeros de una diamina arilalifática con 7 a 20, preferentemente, 8 a 18 átomos de carbono, como p.ej. m- o p-xililendiamina,

con un ácido dicarboxílico aromático con 6 a 20, preferentemente, 6 a 10 átomos de carbono o sus derivados, por ejemplo, cloruros, como p.ej. ácido 2,6-naftalindicarboxílico, preferentemente, ácido isoftálico o ácido tereftálico,

así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

monómeros u oligómeros de una diamina arilalifática con 7 a 20, preferentemente, 8 a 18 átomos de carbono, como p.ej. m- o p-xililendiamina,

con un ácido dicarboxílico arilalifático con 9 a 20, preferentemente, 9 a 18 átomos de carbono o sus derivados, por

0050/52585

ejemplo, cloruros, como p.ej. ácido o-, m- o p-fenilendiacético,

así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

así como los homopolímeros, copolímeros, mezclas e injertaciones de tales monómeros u oligómeros de partida.

En una modalidad preferida se usa como lactama: caprolactama, como diamina: tetrametilendiamina, hexametildiamina o sus mezclas, y como ácido dicarboxílico: ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecanoico, ácido tereftálico, ácido isoftálico o sus mezclas. Como lactama es especialmente preferida la caprolactama, como diamina, la hexametildiamina y como ácido dicarboxílico, se prefieren, especialmente, el ácido adípico o ácido tereftálico o sus mezclas.

Se prefieren, especialmente, aquellos monómeros u oligómeros de partida, que en la polimerización dan las poliamidas: nylon 6, nylon 6,6, nylon 4,6, nylon 6,10, nylon 6,12, nylon 7, nylon 11, nylon 12 y las aramidas: poli-metafenilen-isoftalamida o poli-parafenilen-tereftalamida, especialmente, nylon 6 (policaprolactama) y nylon 66 (adipato de poli(hexametilnamonio)).

En una modalidad preferida se pueden usar uno o varios reguladores de cadena en la obtención de las poliamidas. Como reguladores de cadena son apropiados, ventajosamente, compuestos, que presentan varios, p.ej., dos, tres o cuatro, preferentemente, dos grupos amino reactivos en la formación de

0050/52585

poliamida, o varios, p.ej. dos, tres o cuatro, preferentemente, dos grupos carboxílicos reactivos en la formación de poliamida.

Como reguladores de cadena son ventajosos, los ácidos dicarboxílicos, como p.ej., ácidos alcanodicarboxílicos con 4 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, diácido dodecanoico, ácidos cicloalcanodicarboxílicos con 5 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico, ácido benceno- o naftalindicarboxílico, por ejemplo, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalin-2,6-dicarboxílico, o diaminas, como p.ej., alcanodiaminas con 4 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, hexametilendiamina.

Tales reguladores de cadena pueden llevar sustituyentes, como p.ej., halógenos, por ejemplo, flúor, cloro o bromo, grupos de ácido sulfónico o sus sales, como p.ej., las sales de litio, sodio, potasio, o pueden ser no sustituidos.

Ácidos dicarboxílicos sulfonados preferidos son, especialmente, el ácido sulfoisoftálico, así como una de sus sales, p.ej. sales alcalinas, por ejemplo, las sales de litio, sodio, potasio, preferentemente, las sales de litio o sodio, especialmente la sal de litio.

Ventajosamente, se puede usar un regulador de cadena en una cantidad de por lo menos 0,01% en mol, preferentemente, por lo menos 0,05% en mol, especialmente, por lo menos 0,2% en mol, con respecto a 1 mol de grupos amida ácida de la poliamida.

0050/52585

Ventajosamente, se puede usar un regulador de cadena en una cantidad de, como máximo, 1,0% en mol, preferentemente, como máximo, 0,6% en mol, especialmente, como máximo, 0,5% en mol, con respecto a 1 mol de grupos amida ácida de la poliamida.

Por poliésteres se entienden homopolímeros, copolímeros, mezclas e injertaciones de polésteres de cadena larga, que contienen como componente esencial grupos de éster recurrentes en la cadena principal polímera. Poliésteres preferidos son los ésteres de un ácido dicarboxílico aromático con un compuesto dihidro, los llamados polialquilenarilatos, tales como polietilentereftalato (PET) o polibutilentereftalato (PBT).

Tales polialquilenarilatos se obtienen, esterificando o bien reesterificando un ácido dicarboxílico aromático o su éster o bien derivados formadores de éster con un exceso molar de un compuesto dihidroxi alifático, y policondensando el producto de reesterificación o esterificación de manera en si conocida.

Ácidos dicarboxílicos preferidos son el ácido 2,6-naftalíndicarboxílico y ácido tereftálico o sus mezclas. Hasta un 30% en mol, preferentemente no más del 10% en mol de los ácidos dicarboxílicos aromáticos pueden sustituirse por ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos, como p.ej., ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, diácido dodecanoico y ácidos ciclohexanodicarboxílicos.

De los compuestos dihidroxi alifáticos se prefieren los dioles con 2 a 6 átomos de carbono, especialmente, 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-

0050/52585

hexanodiol, 5-metil-1,5-pentanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexandimetanol y neopentilglicol o sus mezclas.

Poliésteres (A) muy preferidos son los polialquilentereftalatos, que se derivan de alcanodíoles con 2 a 10, preferentemente, 2 a 6 átomos de carbono. De estos se prefieren, especialmente, el polietilentereftalato y polibutilentereftalato o sus mezclas.

Además, son preferidos los polietilentereftalatos y polibutilentereftalatos, que contienen hasta 1% en peso, con respecto a A), preferentemente, hasta 0,75% en peso de 1,6-hexanodiol y/o 5-metil-1,5-pentanodiol como unidades monómeras adicionales.

Tales polialquilentereftalatos son en si conocidos y se describen en la literatura. Contienen un anillo aromático en la cadena principal, que proviene de un ácido dicarboxílico aromático. El anillo aromático también puede estar sustituido, p.ej. por halógenos, tales como cloro y bromo o por grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como p.ej., metilo, etilo, i- o bien n-propilo y n-, i- o bien t-butilo.

Para la reacción se suele usar un exceso molar de diol, con el fin de influir en el equilibrio del éster en la forma deseada. Las relaciones molares de ácido dicarboxílico o bien éster de ácido dicarboxílico: diol ascienden, generalmente, a 1:1,1 hasta 1:3,5 preferentemente, 1:1,2 hasta 1:2,2. Muy preferentemente, las relaciones molares de ácido dicarboxílico:diol ascenderán a 1:1,5 hasta 1:2, así como de

0050/52585

diéster:diol a 1:1,2 hasta 1,5.

Sin embargo, es igualmente posible realizar la reacción del éster con un reducido exceso del diol en la primera zona y adicionar, en forma correspondiente, otras cantidades de diol en las otras zonas de temperatura.

La reacción se puede realizar, ventajosamente, en presencia de un catalizador. Catalizadores preferidos son los compuestos de titanio y los compuestos de cinc, tal y como se conocen, por ejemplo, de las patentes US 39 36 421, US 43 29 444. Compuestos preferidos son el ortotitanato de tetrabutilo y el titanato de triisopropilo, así como el di-octoato de estaño.

Por poliésteramidas se entienden copolímeros a partir de poliésteres, que se pueden obtener según procedimientos en si conocidos, en analogía a los procedimientos descritos para la obtención de poliamidas y poliésteres.

La obtención de los polímeros P_n se puede desprender, además, en forma general, por ejemplo, de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5a Ed., VCH Weinheim (Alemania), Vol. A21, 1992, págs. 179-205 y 227-251.

Una parte de los polímeros de P_n pueden ser termoplásticos. Todos los polímeros de P_n pueden ser termoplásticos. En una modalidad ventajosa son apropiadas aquellas mezclas polímeras, en la que por lo menos 2, por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 de los polímeros P_n son polímeros termoplásticos, siendo preciso, que el número de los polímeros termoplásticos ascienda, como

0050/52585

máximo, a m.

En una modalidad preferida, el número de por lo menos una especie de grupos terminales reactivos (EG) de las cadenas principales polímeras, con respecto a la suma de todas estas especies de grupos terminales reactivos de las cadenas principales polímeras de todos los polímeros P_n , pueda corresponder a la inecuación:

$$EG < (12 * \log (M_v) - E_1) \text{ [meq/kg]}$$

en donde

log: logaritmo a la base 10
 M_v : peso molecular medio ponderal según DIN 55672-2
 E_1 : 20, preferentemente, 28, especialmente 32.

En una modalidad preferida, el número de por lo menos una especie de grupos terminales reactivos (EG) de las cadenas principales polímeras de por lo menos un polímero P_n , con respecto a la suma de todas estas especies de grupos terminales reactivos de las cadenas principales polímeras del polímero P_n , es capaz de corresponder a la inecuación

$$EG < (12 * \log (M_v) - E_1) \text{ [meq/kg]}$$

en donde

log: logaritmo a la base 10
 M_v : peso molecular medio ponderal según DIN 55672-2

0050/52585

E_2 : 20, preferentemente, 28, especialmente 32.

En una modalidad preferida, el número de por lo menos una especie de grupos terminales reactivos (EG) en las cadenas principales polímeras de cada polímeros P_n , con respecto a la suma de todas estas especies de grupos terminales reactivos de las cadenas principales polímeras de cada polímero P_n , pueda corresponder a la inecuación

$$EG < (12 * \log (M_v) - E_2) \text{ [meq/kg]}$$

log: logaritmo a la base 10

M_v : peso molecular medio ponderal según DIN 55672-2

E_2 20, preferentemente, 28, especialmente 32.

En el sentido de la presente invención, se entiende por especie de grupos terminales reactivos, aquellos grupos, que pueden alargar a la cadena principal del polímero, formando un grupo funcional de acuerdo con la reivindicación 1, por reacción con un determinado tipo de grupo presente en uno o más compuestos adicionales.

Grupos amino terminales son una especie de grupos terminales reactivos, cuya cantidad puede ser determinada, por ejemplo, en poliamidas, por titración acidimétrica, en la que se titran los grupos amino terminales en solución en fenol/metanol 70:30 (partes en peso, con ácido perclórico.

Grupos carboxílicos terminales son una especie de grupos terminales reactivos, cuya cantidad puede ser determinada, por ejemplo, en poliamidas, por titración acidimétrica, en la que

0050/52585

se titran los grupos carboxílicos terminales en solución en alcohol bencílico (partes en peso, con solución de hidróxido de potasio.

En un método ventajoso para regular el número de especies de grupos terminales reactivos, consiste en que algunas o todas las especies de grupos terminales reactivos llevan un radical Z, entendiéndose por radical Z un determinado radical o una mezcla de tales radicales, que bloquea cualquier reacción con el determinado tipo de grupos mencionado, presentes en uno o más compuestos químicos adicionales, bloqueando con ello el alargamiento de la cadena principal polímera.

La introducción de radicales Z es en sí conocida, por ejemplo, de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5a Ed., VCH Weinheim (Alemania), Vol. A21, 1992, S. 179-205 y 227-251 o de F.Fourné, Synthetische Fasern, Carl Hanser Verlag Munich, Viena, 1995, págs. 39 y 70. Generalmente, son apropiadas para el bloqueo aquellos compuestos que llevan un radical Z, que no presenta ningún grupo funcional apropiado para la formación de un enlace con la cadena principal polímera, que alarga a la cadena principal polímera formando un grupo funcional de acuerdo con la reivindicación 1 por reacción con uno o varios compuestos químicos adicionales, y cuyo radical Z está unido con grupo funcional capaz de formar un enlace con la cadena principal polímera, que produce un alargamiento de la cadena principal polímera, formando un grupo funcional en el sentido de la reivindicación 1 por reacción con uno o varios compuestos químicos adicionales.

0050/52585

Como grupos funcionales de este tipo son apropiados, preferentemente, el grupo hidroxilo, el grupo amino o el grupo carboxilo.

Como enlace de Z con la cadena principal polímera es apropiado, preferentemente, un grupo funcional de la estructura



en donde

a, b: significan, independientemente, 0 ó 1, ascendiendo a + b = 1 ó 2

R³, R⁴: significan, independientemente, oxígeno o nitrógeno, ligados dentro de la cadena principal polímera, siendo ventajoso, que uno de los tres enlaces del nitrógeno esté ligado con la cadena polímera, y que uno de los enlaces esté ligado con Z, y que el tercer enlace tenga un sustituyente seleccionado del grupo que comprende: hidrógeno, alquilo, preferentemente, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, especialmente, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como p.ej., metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, arilo, heteroarilo o -C(O)-, pudiendo el grupo -C(O)- llevar otra cadena polímera o llevar alquilo, preferentemente, alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, especialmente, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como p.ej., metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, arilo, heteroarilo, como p.ej., -N-C(O)-, -C(O)-N-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, -O-C(O)-O-, -N-C(O)-O-, -O-C(O)-

0050/52585

N-, -N-C(O)-N-.

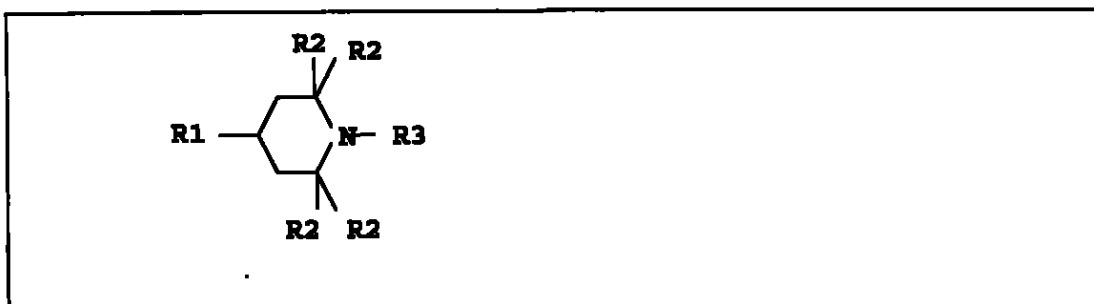
Es especialmente preferido un grupo funcional, en el que a,b significan, independientemente, 0 ó 1 y ascendiendo, asimismo, $a + b = 1$, como p.ej., -N-C(O)-, -C(O)-N-, -O-C(O)- o -C(O)-O-.

Los radicales Z dentro del polímero pueden ser idénticos o diferentes.

Como radicales Z, incluyendo el grupo funcional necesario para el enlace con la cadena principal polímera, son apropiados, los ácidos monocarboxílicos, tales como los ácidos alcanocarboxílicos, p.ej. el ácido acético o el ácido propiónico, o ácidos benceno- o naftalinmonocarboxílico, por ejemplo, ácido benzoico, alquilaminas con 2 a 20, preferentemente, 2 a 12 átomos de carbono, como p.ej., ciclohexilamina, monoaminas con 6 a 20, preferentemente, 6 a 10 átomos de carbono, como p.ej., anilina, o monoaminas arilalifáticas con 7 a 20, preferentemente, 8 a 18 átomos de carbono, como p.ej., bencilamina o mezclas de tales ácidos monocarboxílicos y tales monoaminas, o los reguladores de cadena arriba mencionados, o mezclas de tales reguladores de cadena con ácidos monocarboxílicos o monoaminas.

Un radical Z preferido, incluyendo el grupo funcional necesario para el enlace con la cadena principal polímera, preferentemente para poliamidas, especialmente para poliamidas reguladas con ácidos dicarboxílicos, como p.ej., ácido tereftálico, tiene, preferentemente, la fórmula

0050/52585



en la que

R^1 significa un grupo funcional capaz de formar amida con respecto a la cadena principal polímera, preferentemente, un grupo $-(NH)R^5$, donde R^5 significa hidrógeno o alquilo- C_1-C_6 , o un grupo carboxilo o un grupo $-(CH_2)_x(NH)R^5$, donde x es 1 a 6 y R^5 significa hidrógeno o alquilo- C_1-C_6 , o un grupo $-(CH_2)_yCOOH$, donde y es 1 a 6, o un derivado de ácido $-(CH_2)_yCOOH$, donde y es 1 a 6, especialmente, un grupo $-NH_2$,

R^2 significa un grupo alquilo, preferentemente, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como p.ej., metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, especialmente, un grupo metilo,

R^3 significa hidrógeno, alquilo- C_1-C_4 o $O-R^4$, donde R^4 significa hidrógeno o alquilo- C_1-C_6 , significando R^3 , especialmente, hidrógeno.

En tales compuestos, la inhibición estérica, generalmente, impide la reacción de los grupos amino terciarios, especialmente, secundarios, del sistema anular de piperidina.

0050/52585

Se prefiere, especialmente, la 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

Como radical Z preferido, incluyendo el grupo funcional necesario para el enlace con la cadena principal polímera, es apropiado, preferentemente, en caso de poliésteres, un compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo, preferentemente, carbonato de sodio, acetato de sodio, ventajosamente, alcoholatos de sodio, especialmente, metanolato de sodio. Tales compuestos se proponen en la DE-A 43 33 930.

La adición de tales radicales Z a los poliésteres se puede realizar, por ejemplo, en analogía a la DE-A 44 01 055 y a las poliamidas, por ejemplo, en analogía a la EP-A 759953.

Según la propiedad b), cada polímero P_n presenta cada vez un peso molecular numérico promedio $M_n(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente.

Según la propiedad c), cada polímero P_n presenta cada vez un peso molecular ponderal promedio $M_w(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente.

Según la propiedad d), cada polímero P_n presenta cada vez un peso molecular z-promedio $M_z(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente.

Según la propiedad e), cada polímero P_n presenta cada vez un índice de heterogeneidad $M_w(P_n)/M_n(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente.

0050/52585

Según la propiedad f) cada polímero P_n presenta cada vez un peso molecular $M_p(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente.

En una modalidad preferida, el cociente calculado de la masa más alta asignada a un máximo en la curva de distribución diferencial $W(M)$ con respecto a la masa más pequeña asignada a un máximo en la curva de distribución diferencial $W(M)$ debería ascender por lo menos a 2, preferentemente, por lo menos a 5, especialmente, por lo menos a 10.

En otra modalidad preferida, el cociente calculado de la masa más alta asignada a un máximo en la curva de distribución diferencial $W(M)$ con respecto a la masa más pequeña asignada a un máximo en la curva de distribución diferencial $W(M)$ debería ascender, como máximo, a 100, preferentemente, como máximo, a 50.

En otra modalidad preferida, la masa más alta asignada a un máximo en la curva de distribución diferencial $W(M)$ debería ascender, como máximo, a 200000, preferentemente, como máximo, a 150000, especialmente, como máximo, a 100000.

En otra modalidad preferida, la masa más pequeña asignada a un máximo en la curva de distribución diferencial $W(M)$ debería ascender por lo menos a 500, preferentemente, por lo menos a 1000, muy preferentemente, por lo menos a 2500, especialmente, por lo menos a 5000.

Para los fines de la presente invención, las medidas según DIN 55672-2 deben ser realizadas usando un detector ultravioleta a

0050/52585

una longitud de onda de 230 nm.

Según la invención, los polímeros de P_n se diferencian entre sí en 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 de las propiedades a), b), c), d), e) y f).

En una modalidad ventajosa, los polímeros P_n son idénticos con respecto a una o más de los grupos funcionales recurrentes en la cadena polímera de P_n en lo tocante a la propiedad a) y al mismo tiempo los polímeros P_n se diferencian entre sí en 1, 2, 3, 4 ó 5 de las propiedades b), c), d), e) y f).

Según la invención, la mezcla polímera

tiene un peso molecular numérico promedio $M_n(P)_1$, un peso molecular ponderal promedio $M_w(P)_1$, un peso molecular z-promedio $M_z(P)_1$, un índice de heterogeneidad $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ y un peso molecular $M_p(P)_1$ determinados según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

y tiene, después de un almacenamiento de la mezcla polímera al punto de fusión de la mezcla polímera determinado según ISO 11357-1 y 11357-3, durante 5 minutos, preferentemente, por lo menos 7 minutos, especialmente, 10 a 30 minutos, un peso molecular numérico promedio $M_n(P)_2$, un peso molecular ponderal promedio $M_w(P)_2$, un peso molecular z-promedio $M_z(P)_2$, un índice de heterogeneidad $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ y un peso molecular $M_p(P)_2$ determinados según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

0050/52585

encontrándose estos valores de $M_n(P)_2$, $M_w(P)_2$, $M_z(P)_2$, $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ y $M_p(P)_2$ dentro del valor del triple de la desviación estándar recurrente en sigma(r), con respecto a $M_n(P)_1$, $M_w(P)_1$, $M_z(P)_1$, $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ y $M_p(P)_1$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente.

En una modalidad preferida, la mezcla polímera de la invención puede contener, en forma en si conocida, aditivos, como p.ej., aditivos orgánicos o inorgánicos colorados o incoloros, tales como pigmentos o cuerpos moldeados.

Pigmentos preferidos son pigmentos inorgánicos, especialmente dióxido de titanio, estando presente el dióxido de titanio, preferentemente, en la modificación de anatasa, o compuestos cromóforos de naturaleza inorgánica u orgánica, preferentemente, en una cantidad de 0,001 a 5 partes en peso, especialmente, 0,02 a 2 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la mezcla polímera. Los pigmentos se pueden adicionar en el proceso de obtención a uno, algunos o todos de los polímeros P_n , o a la mezcla polímera durante el procedimiento de obtención.

Cuerpos moldeados preferidos son fibras o bolas de material mineral, como p.ej., vidrio, dióxido de silicio, silicatos o carbonatos, preferentemente, en una cantidad de 0,001 a 65 partes en peso, especialmente 1 a 40 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la mezcla polímera. Los cuerpos moldeados se pueden adicionar al polímero, ventajosamente, durante el procedimiento de obtención del mismo.

0050/52585

La mezcla polímera de la invención se puede preparar según procedimientos en si conocidos para la obtención de mezclas polímeras.

Según un procedimiento ventajoso, una mezcla que contiene los polímeros P_n en forma sólida, puede ser fundida, mezclada y solidificada.

En un procedimiento ventajoso, una parte de los polímeros P_n en estado sólido o fundido puede ser adicionada a la otra parte de los polímeros P_n en forma fundida, y se mezcla la fusión y se deja solidificar.

Esta solidificación de la fusión se puede realizar en cualquier forma deseada, por ejemplo, dando pellets, fibras, materiales de estructura plana o cuerpos moldeados, que se pueden obtener a partir de la fusión mediante procedimientos en si conocidos.

Asimismo, se pueden obtener fibras, materiales de estructura plana y cuerpos moldeados usando una mezcla polímera según la invención, por ejemplo, fundiendo la mezcla polímera y moldeándola según procedimientos en si conocidos.

0050/52585

Reivindicaciones

1. Mezcla polímera termoplástica que contiene m polímeros de P_n , donde m es un número natural más alto que 1, en la que cada polímero presenta

a) uno o varios grupos funcionales recurrentes en la cadena polímera de P_n y que corresponden a la estructura



en donde

x, y : significan, independientemente, 0 ó 1, ascendiendo $x + y = 1$

R^1, R^2 : significan, independientemente, oxígeno o nitrógeno ligado dentro de la cadena principal polímera

b) un peso molecular numérico promedio $M_n(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

c) un peso molecular ponderal promedio $M_w(P_n)$ según DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol como eluyente,

d) un peso molecular z -promedio $M_z(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

e) un índice de heterogeneidad $M_w(P_n)/M_n(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

0050/52585

f) un peso molecular $M_p(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

y cada polímero de P_n se diferencia del otro en 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 de las propiedades a), b), c), d), e) y f),

y cuya mezcla polímera

tiene un peso molecular numérico promedio $M_n(P)_1$, un peso molecular ponderal promedio $M_w(P)_1$, un peso molecular z-promedio $M_z(P)_1$, un índice de heterogeneidad $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ y un peso molecular $M_p(P)_1$ determinados según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

y tiene, después de un almacenamiento de la mezcla polímera al punto de fusión de la mezcla polímera determinado según ISO 11357-1 y 11357-3, durante 5 minutos, un peso molecular numérico promedio $M_n(P)_2$, un peso molecular ponderal promedio $M_w(P)_2$, un peso molecular z-promedio $M_z(P)_2$, un índice de heterogeneidad $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ y un peso molecular $M_p(P)_2$ determinados según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente, y

encontrándose estos valores de $M_n(P)_2$, $M_w(P)_2$, $M_z(P)_2$, $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ y $M_p(P)_2$ dentro del valor del triple de la desviación estándar recurrente en sigma(r), con respecto a $M_n(P)_1$, $M_w(P)_1$, $M_z(P)_1$, $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ y $M_p(P)_1$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente.

2. Mezcla polímera según la reivindicación 1, en la que por lo menos dos de los polímeros de P_n son polímeros

0050/52585

termoplásticos.

3. Mezcla polímera según la reivindicación 1 ó 2, en la que los polímeros P_n son idénticos con respecto a uno o varios de los grupos funcionales recurrentes en la cadena polímera de P_n en lo tocante a la propiedad a), y al mismo tiempo los polímeros de P_n se diferencian entre si en 1, 2, 3, 4 ó 5 de las propiedades b), c), d), e) y f).

4. Mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 3, en donde el número de por lo menos una especie de grupos terminales reactivos (EG) en las cadenas principales polímeras de cada polímero P_n , con respecto a la suma de todas estas especies de grupos terminales reactivos de las cadenas principales polímeras de cada polímero P_n , corresponde a la inecuación

$$EG < (12 * \log (M_v) - E_1) \text{ [meq/kg]}$$

en donde

M_v : peso molecular medio ponderal según DIN 55672-2

E_1 : 20.

5. Mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 4, en donde el número de por lo menos una especie de grupos terminales reactivos (EG) en las cadenas principales polímeras de cada polímero P_n , con respecto a la suma de todas estas especies de grupos terminales reactivos de las cadenas principales polímeras de cada polímero P_n , corresponde a

0050/52585

la inecuación

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_2) \text{ [meq/kg]}$$

en donde

M_w : peso molecular medio ponderal según DIN 55672-2

E_2 : 20.

6. Mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 5, en donde el número de por lo menos una especie de grupos terminales reactivos (EG) en las cadenas principales polímeras de cada polímero P_n , con respecto a la suma de todas estas especies de grupos terminales reactivos de las cadenas principales polímeras de cada polímero P_n , corresponde a la inecuación

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_2) \text{ [meq/kg]}$$

en donde

M_w : peso molecular medio ponderal según DIN 55672-2

E_2 : 20.

7. Mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 6, en donde algunas o todas las especies de grupos terminales reactivos llevan un radical Z, y estando el radical Z ligado con la cadena principal polímera de P_n por medio de un grupo funcional de la estructura

0050/52585



en donde

a, b: significan, independientemente, 0 ó 1, ascendiendo a
+ b = 1 ó 2

R³, R⁴: significan, independientemente, oxígeno o nitrógeno
ligados dentro de la cadena principal polímera.

8. Mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 7, que contiene adicionalmente un pigmento o un cuerpo moldeado.
9. Procedimiento para la obtención de una mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se funde una mezcla que contiene polímeros P_n en forma sólida, se mezcla esta fusión y se deja solidificar.
10. Procedimiento para la obtención de una mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque una parte de los polímeros P_n en estado sólido o fundido se adiciona a la otra parte de los polímeros P_n en forma fundida, y se mezcla la fusión y se deja solidificar.
11. Fibras, materiales de estructura plana y cuerpos moldeados que se pueden obtener usando una mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 8.

0050/52585

Mezcla polímera**Resumen**

Mezcla polímera termoplástica que contiene m polímeros de P_n , donde m es un número natural más alto que 1, en la que cada polímero presenta

- a) uno o varios grupos funcionales recurrentes en la cadena polímera de P_n y que corresponden a la estructura



en donde

x, y : significan, independientemente, 0 ó 1, ascendiendo $x + y = 1$

R^1, R^2 : significan, independientemente, oxígeno o nitrógeno ligado dentro de la cadena principal polímera

- b) un peso molecular numérico promedio $M_n(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,
- c) un peso molecular ponderal promedio $M_w(P_n)$ según DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol como eluyente,
- d) un peso molecular z -promedio $M_z(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,
- e) un índice de heterogeneidad $M_w(P_n)/M_n(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

0050/52585

f) un peso molecular $M_p(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

y cada polímero de P_n se diferencia del otro en 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 de las propiedades a), b), c), d), e) y f),

y cuya mezcla polímera

tiene un peso molecular numérico promedio $M_n(P)_1$, un peso molecular ponderal promedio $M_w(P)_1$, un peso molecular z-promedio $M_z(P)_1$, un índice de heterogeneidad $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ y un peso molecular $M_p(P)_1$ determinados según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

y tiene, después de un almacenamiento de la mezcla polímera al punto de fusión de la mezcla polímera determinado según ISO 11357-1 y 11357-3, durante 5 minutos, un peso molecular numérico promedio $M_n(P)_2$, un peso molecular ponderal promedio $M_w(P)_2$, un peso molecular z-promedio $M_z(P)_2$, un índice de heterogeneidad $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ y un peso molecular $M_p(P)_2$ determinados según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente, y

encontrándose estos valores de $M_n(P)_2$, $M_w(P)_2$, $M_z(P)_2$, $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ y $M_p(P)_2$ dentro del valor del triple de la desviación estándar recurrente en sigma(r), con respecto a $M_n(P)_1$, $M_w(P)_1$, $M_z(P)_1$, $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ y $M_p(P)_1$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente.

0050/52585

Reivindicaciones

1. Mezcla polímera termoplástica que contiene m polímeros de P_n , donde m es un número natural más alto que 1, en la que cada polímero presenta

a) uno o varios grupos funcionales recurrentes en la cadena polímera de P_n y que corresponden a la estructura



en donde

x, y : significan, independientemente, oxígeno o nitrógeno ligado dentro de la cadena principal polímera

b) un peso molecular numérico promedio $M_n(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

c) un peso molecular numérico promedio $M_w(P_n)$ según DIN 55672-2 in hexafluoroisopropanol como eluyente,

d) un peso molecular z -promedio $M_z(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

e) un índice de heterogeneidad $M_w(P_n)/M_n(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

f) un peso molecular $M_p(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

HOJA MODIFICADA

en la que los polímeros P_n son idénticos con respecto a uno o varios de los grupos funcionales recurrentes en la cadena polímera de P_n en lo tocante a la propiedad a), y al mismo tiempo los polímeros de P_n se diferencian entre sí en 1, 2, 3, 4 ó 5 de las propiedades b), c), d), e) y f).

y cuya mezcla polímera

tiene un peso molecular numérico promedio $M_n(P)_1$, un peso molecular ponderal promedio $M_w(P)_1$, un peso molecular z-promedio $M_z(P)_1$, determinados según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

y tiene, después de un almacenamiento de la mezcla polímera al punto de fusión de la mezcla polímera determinado según ISO 11357-1 y 11357-3, durante 5 minutos, un peso molecular numérico promedio $M_n(P)_2$, un peso molecular ponderal promedio $M_w(P)_2$, un peso molecular z-promedio $M_z(P)_2$, un índice de heterogeneidad $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ y un peso molecular $M_p(P)_2$, determinados según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente, y

encontrándose estos valores de $M_n(P)_2$, $M_w(P)_2$, $M_z(P)_2$, $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ y $M_p(P)_2$, dentro del valor del triple de la desviación estándar recurrente en $\sigma(r)$, con respecto a $M_n(P)_1$, $M_w(P)_1$, $M_z(P)_1$, $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ y $M_p(P)_1$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente.

2. Mezcla polímera según la reivindicación 1, en la que por lo menos dos de los polímeros de P_n son polímeros termoplásticos.

3. Mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 3, en donde el número de por lo menos una especie de grupos terminales reactivos de

HOJA MODIFICADA

las cadenas principales polímeras de cada polímero P_n , corresponde a la inecuación

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_1) \text{ [meq/kg]}$$

en donde

M_w : peso molecular medio ponderal según DIN 55672-2

E_1 : 20.

4. Mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 4, en donde el número de por lo menos un especie de grupos terminales reactivos (EG) en las cadenas principales polímeras de cada polímero P_n , con respecto a la suma de todas estas especies de grupos terminales reactivos de las cadenas principales polímeras de cada polímero P_n , corresponde a la inecuación

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_2) \text{ [meq/kg]}$$

en donde

M_w : peso molecular medio ponderal según DIN 55672-2

E_2 : 20.

5. Mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 4, en donde el número de por lo menos una especie de grupos terminales reactivos (EG) en las cadenas principales polímeros de cada polímero P_n , con

HOJA MODIFICADA

respecto a la suma de todas estas especies de grupos terminales reactivos de las cadenas principales polímeras de cada polímero P_n , corresponde a la inecuación

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_3) \text{ [meq/kg]}$$

en donde

M_w : peso molecular medio ponderal según DIN 55672-2

E_3 : 20.

6. Mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 5, en donde algunas o todas las especies de grupos terminales reactivos llevan un radical Z, y estando el radical Z ligado con la cadena principal polímera de P_n por medio de un grupo funcional de la estructura



en donde

a, b: significan, independiente, 0 ó 1, ascendiendo $a + b = 1$ ó 2

R^3 , R^4 : significan, independientemente, oxígeno o nitrógeno ligados dentro de la cadena principal polímera.

7. Mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 6, que contiene adicionalmente un pigmento o un cuerpo moldeado.

8. Procedimiento para la obtención de una mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se funde una mezcla

HOJA MODIFICADA

que contiene polímeros P_n en forma sólida, se mezcla esta fusión y se deja solidificar.

9. Procedimiento para la obtención de una mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque una parte de los polímeros P_n en estado sólido o fundido se adiciona a la otra parte de los polímeros P_n en forma fundida, y se mezcla la fusión y se deja solidificar.

10. Fibras, materiales de estructura plana y cuerpos moldeados que se pueden obtener usando una mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 7.

HOJA MODIFICADA

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

101

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT (Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000052585	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP02/06548	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14.06.2002	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 21.06.2001
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08L67/02		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		
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 6 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 4 Blätter.		
3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten: - I ☒ Grundlage des Bescheids - II ☐ Priorität - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung - V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) 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 05.12.2002	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 29.09.2003	
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80288 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tlx 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Müller, M Tel. +49 89 2399-8685 	

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP02/06548

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 beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17):*

Beschreibung, Seiten

1-17 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-10 eingegangen am 11.07.2003 mit Schreiben vom 10.07.2003

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:

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.)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP0206548**

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
	Nein: Ansprüche 1,2,7-10
Erfinderische Tätigkeit (IS)	Ja: Ansprüche
	Nein: Ansprüche 1-10
Gewerbliche Anwendbarkeit (IA)	Ja: Ansprüche: 1-10
	Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

zu Punkt V

Zitierte Dokumente

D1: US-A-3369057

D2: WO-A-9946436

D3: GB-A-1066543

D4: F. Fourné, Synthetische Fasern - Herstellung, Maschinen und Apparate, Eigenschaften - Handbuch für Anlagenplanung, Maschinenkonstruktion und Betrieb, Carl Hanser Verlag, München, 1995 (vom Anmelder in das Verfahren eingebracht)

Neuheit (Artikel 33(2) PCT)

Der Gegenstand des Anspruchs 1 zeichnet sich unter anderem darin aus, daß die Änderung bestimmter molekulargewichtsbezogener Größen am Schmelzpunkt der anspruchsgemäßen Polymermischung in einem bestimmten Bereich liegt. Die Anspruchsformulierung schließt Polymermischungen mit weit auseinanderliegenden Molekulargewichten und/oder Kristallinitäten, die zu diskreten sich voneinander unterscheidenden Schmelzpunkten führen, nicht aus. Für ein solches Gemisch ist nicht deutlich, bei welcher der verschiedenen Schmelztemperaturen die Änderung der molekulargewichtsbezogenen Größen bestimmt werden soll. Wegen dieser Unklarheit dieses Parameters muß letzterer bei der Betrachtung der Neuheit (gleiches gilt für die erfinderische Tätigkeit) unberücksichtigt bleiben.

Der Anspruch muß daher dahingehend gelesen werden, daß er sich auf ein Polymer richtet, das Ketten mit beispielsweise unterschiedlichem Molekulargewicht enthält. Vom Anmelder wurde bestätigt, daß Polyamide und Polyester Ketten unterschiedlichen Molekulargewichtes enthalten. Folglich sind alle bekannten Polyester und Polyamide neuheitsschädlich.

Darüber hinaus kann selbst bei Berücksichtigung der anspruchsgemäßen Änderung der molekulargewichtsbezogenen Größen die Neuheit der vorliegenden Anmeldung nicht anerkannt werden:

D1 (Beispiel 1) offenbart Fasern aus unter anderem Nylon 6, einem Polyamid. Gemäß dem durch D4 (Tabelle 2.3) belegten allgemeinen Fachwissen besteht Nylon 6 ("Polyamid 6") aus einer Mischung mehrerer Polyamide, die sich durch ihren Polymerisationsgrad und somit Molekulargewicht unterscheiden. Wie vom Anmelder

bestätigt wurde, stellt es eine implizite Eigenschaft von Mischungen verschiedener Molekulargewichte eines Polymers dar, daß sie die anspruchsgemäße Änderung aufweisen. Somit ist das in D1 offenbarte und darüber hinaus allgemein bekannte Nylon-6 bezüglich seiner Zusammensetzung und Änderung der molekulargewichtsbezogenen Größen am Schmelzpunkt mit der anspruchsgemäßen Polymermischung identisch.

Zumindest dem Gegenstand der Ansprüche 1 und 2 mangelt es somit an Neuheit gegenüber D1. Der guten Ordnung halber wird in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß die Feststellung einer neuen Eigenschaft eines bekannten Produktes dem Produkt keine Neuheit verleiht, da diese Eigenschaft intrinsisch in dem bekannten Produkt vorhanden war.

Das in D1 offenbarte Polymere wird gemischt und anschließend aufgeschmolzen oder in geschmolzener Form gemischt (Spalte 6, Zeile 37 - 51). Bei Fasern handelt es sich um Formkörper.

Folglich mangelt es auch dem Gegenstand der Ansprüche 7 - 10 an Neuheit gegenüber D1.

D2 beschreibt Fasern, die Nylon 6 oder Nylon 6,6 enthalten (Seite 3, Zeile 15 - 32 und Seite 9, Zeile 22 - 23).

Aus den für D1 bereits genannten Gründen mangelt es dem Gegenstand der Ansprüche 1, 2 und 7 - 10 auch an Neuheit gegenüber D2.

D3 (Seite 2, Zeile 25 - 31) beschreibt eine Mischung, die einen niedermolekularen und einen hochmolekularen Polyester enthält. Folglich mangelt es aus den bereits für D1 und D2 genannten Gründen zumindest dem Gegenstand der Ansprüche 1 und 2 an Neuheit gegenüber D3.

Erfinderische Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT)

Wie oben bereits dargestellt, ist nicht deutlich, durch welches Merkmal sich die vorliegende Anmeldung vom zitierten Stand der Technik unterscheidet. Hieraus folgt automatisch, daß nicht klar ist, welches Problem gegenüber dem zitierten Stand der Technik durch die vorliegende Anmeldung gelöst werden soll. Die erfinderische

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP02/06548

Tätigkeit des Gegenstandes der Ansprüche 1 - 10 muß allein aus diesem Grund
verneint werden.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Polymermischung enthaltend m, wobei m eine natürliche Zahl größer 1 ist, Polymere P_n , mit n natürliche Zahl von 1 bis n, mit
- a) jeweils einer oder mehreren in der Polymerkette von P_n enthaltenen wiederkehrenden funktionellen Gruppen der Struktur
- $$- (R^1)_x - C(O) - (R^2)_y -$$
- mit
- x, y: unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei $x + y = 1$
 R^1 , R^2 : unabhängig voneinander in die Polymerhauptkette eingebundener Sauerstoff oder Stickstoff,
- b) jeweils einem Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_n(P_n)$ gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel,
- c) jeweils einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts $M_w(P_n)$ gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel,
- d) jeweils einem z-Mittel des Molekulargewichts $M_z(P_n)$ gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel,
- e) jeweils einem Heterogenitätsindex $M_w(P_n)/M_n(P_n)$ gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel,
- f) jeweils einem Molekulargewicht $M_p(P_n)$ gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel,
- wobei die Polymere P_n hinsichtlich einer oder mehrerer der in der Polymerkette von P_n enthaltenen wiederkehrenden funktionellen Gruppen gemäß Eigenschaft a) gleich sind und gleichzeitig sich die Polymere P_n untereinander in 1, 2, 3, 4 oder 5 der Eigenschaften b), c), d), e) und f) unterscheiden,
- wobei die Polymermischung
- ein Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_n(P)_1$, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts $M_w(P)_1$, ein z-Mittel des Molekulargewichts $M_z(P)_1$, einen Heterogenitätsindex $M_w(P)_1/M_n(P)_1$

AMENDED SHEET

19

und ein Molekulargewicht $M_p(P)_1$ bestimmt gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel aufweist,

5 nach einer Lagerung der Polymermischung am Schmelzpunkt der Polymermischung, bestimmt gemäß ISO 11357-1 und 11357-3, über 5 Minuten ein Zahlenmittel des Molekulargewichts $M_n(P)_2$, ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts $M_w(P)_2$, ein z-Mittel des Molekulargewichts $M_z(P)_2$, einen Heterogenitätsindex $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ und ein Molekulargewicht $M_p(P)_2$ bestimmt gemäß
10 DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel aufweist und

dabei die Werte $M_n(P)_2$, $M_w(P)_2$, $M_z(P)_2$, $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ und $M_p(P)_2$ innerhalb des dreifachen der Wiederholungs-Standardabweichung
15 $\sigma(r)$ bezogen auf $M_n(P)_1$, $M_w(P)_1$, $M_z(P)_1$, $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ und $M_p(P)_1$ gemäß DIN 55672-2 in Hexafluorisopropanol als Elutionsmittel liegen.

2. Polymermischung nach den Anspruch 1, wobei mindestens zwei
20 der Polymere P_n thermoplastische Polymere sind.

3. Polymermischung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Anzahl mindestens einer Spezies reaktiver Endgruppen (EG) der Polymerhauptketten, bezogen auf die Summe aller dieser Spezies reaktiver Endgruppen der Polymerhauptketten aller Polymere P_n ,
25 die Ungleichung

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_1) \text{ [meq/kg]}$$

30 mit

M_w : gewichtsmittleres Molekulargewicht gemäß DIN 55672-2

E_1 : 20

erfüllt.

35

4. Polymermischung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Anzahl mindestens einer Spezies reaktiver Endgruppen (EG) der Polymerhauptketten mindestens eines Polymers P_n , bezogen auf die Summe aller dieser Spezies reaktiver Endgruppen der
40 Polymerhauptketten des Polymers P_n , die Ungleichung

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_2) \text{ [meq/kg]}$$

mit

45 M_w : gewichtsmittleres Molekulargewicht gemäß DIN 55672-2

E_2 : 20

AMENDED SHEET

20

erfüllt.

5. Polymermischung nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei die Anzahl
 5 mindestens einer Spezies reaktiver Endgruppen (EG) der
 Polymerhauptketten jedes der Polymere P_n , bezogen auf die
 Summe aller dieser Spezies reaktiver Endgruppen der Polymer-
 hauptketten jedes der Polymere P_n , die Ungleichung

10
$$EG < (12 * \log (M_w) - E_3) \text{ [meq/kg]}$$

mit

 M_w : gewichtsmittleres Molekulargewicht gemäß DIN 55672-2 E_3 : 20

- 15 erfüllt.

6. Polymermischung nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei ein Teil
 oder alle mindestens einer Spezies reaktiver Endgruppen einen
 Rest Z tragen und Z mit der Polymerhauptkette von P_n über
 20 eine funktionelle Gruppe der Struktur



mit

- 25 a, b: unabhängig voneinander 0 oder 1, wobei $a + b = 1$ oder 2
 R^3 , R^4 : unabhängig voneinander in die Polymerhauptkette einge-
 bundener Sauerstoff oder Stickstoff

verknüpft ist.

30

7. Polymermischung nach den Ansprüchen 1 bis 6, enthaltend zu-
 sätzlich ein Pigment oder einen Formkörper.

8. Verfahren zur Herstellung einer Polymermischung gemäß den An-
 35 sprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein
 Gemisch, enthaltend Polymere P_n in fester Form, aufschmilzt,
 mischt und erstarren läßt.

9. Verfahren zur Herstellung einer Polymermischung gemäß den An-
 40 sprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einem
 Teil der Polymere P_n in geschmolzener Form den anderen Teil
 der Polymere P_n in geschmolzener oder fester Form zugibt, in
 der Schmelze mischt und erstarren läßt.

45

AMENDED SHEET

21

10. Fasern, Flächengebilde und Formkörper erhältlich unter Verwendung einer Polymermischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

AMENDED SHEET

Traducción

TRATADO DE COOPERACIÓN DE PATENTES
PCT
INFORME DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL
(Artículo 36 y Regla 70 del PCT)

Referencia del expediente del agente o solicitante 0000052565	PARA ACTUACIONES ADICIONALES	Ver notificación de Transmisión del Reporte de Examen Preliminar (Formato PCT/IPEA416)
Solicitud Internacional No. PCT/EP02/06548	Fecha de presentación internacional (día/mes/año) 14.06.2002	Fecha de prioridad (día/mes/año) 21.06.2001
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o clasificación nacional e IPC C08L 87/02		
Solicitante BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Este informe de examen preliminar internacional ha sido preparado por esta Administración encargada del Examen Preliminar Internacional y se envía al solicitante en concordancia con el artículo 36.

2. Este INFORME consta de una total de 6 hojas, incluyendo la portada

☒ Este informe también se acompaña de ANEXOS, esto es documentos de la descripción, reivindicaciones y/o dibujos que han sido corregidos y que son la base de este informe y/o documentos que contienen rectificaciones realizadas ante esta Administración (Ver Regla 70.16 y Sección 607 de las Instrucciones Administrativas según el PCT)

Estos anexos constan de un total de 4 hojas.

3. Este informe contiene indicaciones relativas a los siguientes aspectos:

I ☒ Fundamentos del Informe

II ☐ Prioridad

III ☐ No se establece concepto relativo a la novedad, nivel inventivo y aplicación industrial

IV ☐ Carencia de unidad de la invención

V ☒ Declaración razonada según el artículo 35(2), en relación con la novedad, nivel inventivo o aplicación industrial; citaciones y explicaciones que soportan dicha declaración

VI ☐ Ciertos documentos citados

VII ☐ Ciertos defectos de la solicitud internacional

VIII ☐ Ciertas observaciones respecto a la solicitud internacional

Fecha de presentación de la demanda 05.12.2002	Fecha de terminación de este reporte 29.09.2003
Nombre y dirección de correo de la autoridad encargada del examen preliminar Oficina de Patentes Europeas D-80298 Munich Tel. +49 89 23699 - 0 Tlx 523656 epmu d Fax +49 89 23699 - 4465	Funcionario Autorizado Müller, M Teléfono No. +49 89 23699 - 6665

Formato PCT/IPEA/409 (portada) (enero 1994)

I. Base del Informe

1. Respecto a los elementos de la solicitud internacional (Las hojas de reemplazo que han sido entregadas a la Oficina receptora en respuesta a la invitación bajo el Artículo 14 se refieren en este informe como "originalmente presentadas" y no se anexan a este informe ya que ellas no contienen modificaciones (Regla 70.16 y 70.17)):

☒ La descripción:
páginas 1 – 17, como se presentaron originalmente

☒ Las reivindicaciones:
números 1 – 10, presentadas el 11.07.2003 junto con la carta del 10.07.2003.

2. Respecto al lenguaje, todos los elementos marcados anteriormente estuvieron disponibles o fueron enviados a la Administración en el lenguaje en que se presentó la solicitud internacional, a menos que se indique otra cosa en este punto.

Estos elementos estuvieron disponibles o fueron enviados a esta Administración en el siguiente lenguaje _____ el cual es:

- ☐ el lenguaje de la traducción enviada para propósitos de la búsqueda internacional (bajo Regla 23.1 (b)).
☐ el lenguaje de la publicación de la solicitud internacional (bajo Regla 48.3(b)).
☐ el lenguaje de la traducción entregada con propósitos del examen preliminar internacional (bajo Regla 55.2 y/o 55.3).

3. Respecto a cualquier secuencia de nucleótido y/o amino ácidos divulgada en la solicitud internacional, el examen preliminar internacional se llevó a cabo con base en el listado de secuencias:

- ☐ contenido en la solicitud internacional en forma escrita
☐ presentado junto con la solicitud internacional en forma legible por computador
☐ entregado posteriormente a esta Administración en forma legible por computador
☐ La declaración de que el listado de secuencias posteriormente entregado no va más allá de lo divulgado en la solicitud internacional originalmente presentada, ha sido entregada.
☐ La declaración de que la información grabada en la forma legible por computador es idéntica al listado de secuencias escrito que se ha entregado.

4. ☐ Las modificaciones han dado como resultado la cancelación de:

- ☐ la descripción, páginas _____
☐ las reivindicaciones, Nos. _____
☐ los dibujos, página _____

5. ☐ Este reporte ha sido establecido como si (parte de) las modificaciones no se hubieran realizado, ya que éstas han sido consideradas como una ampliación de lo inicialmente divulgado como se indica en la Casilla Suplementaria (Regla 70.2(c)) (Cualquier hoja de reemplazo que contenga dichas modificaciones deberá ser referida bajo el punto 1 y anexada a este informe).

6. Algunas observaciones adicionales:

V. Declaración motivada según el Artículo 35(2) en cuanto a la novedad, el nivel inventivo y la aplicación industrial; citas y explicaciones que apoyan esta declaración.

1. Declaración

Novedad (N)	Reivindicaciones		SI
	Reivindicaciones	1, 2, 7 - 10	NO
Nivel inventivo (NI)	Reivindicaciones		SI
	Reivindicaciones	1 - 10	NO
Aplicación industrial (AI)	Reivindicaciones	1 - 10	SI
	Reivindicaciones		NO

2. Citas y explicaciones (Regla 70.7)

ver hoja separada

Recuadro Suplementario

(Para ser usado cuando el espacio en alguno de los recuadros anteriores no es suficiente)

Referente al punto V

Documentos citados

D1 : US-A-3369057

D2 : WO-A-9946436

D3 : GB-A-1066543

D4 : F. Fourné, Elaboración sintética de fibras, máquinas y aparatos, libro - características para la planeación de equipos, construcción de maquinarias y servicio, Editorial Carl Hanser, Munich, 1995 (introducido a la producción por el solicitante)

Novedad / artículo 33(2) del PCT).

El objeto de la reivindicación 1 se describe entre otros en que la modificación de ciertos tamaños que dependen del peso molecular en el punto de fusión de la mezcla polimérica de acuerdo a lo reivindicado se encuentra en un cierto rango. La formulación de la reivindicación no descarta mezclas poliméricas con pesos moleculares que varían ampliamente y/o tipos de cristalización, que conllevan a puntos de fusión que se diferencian entre si de manera muy discreta. Para una mezcla tal no es claro, a cual de las distintas temperaturas de fusión se debe determinar el cambio de los tamaños relacionados con el peso molecular. Dada la incertidumbre de ese parámetro este no se contempla en la consideración de la novedad (lo mismo es válido para el nivel inventivo).

Por lo tanto la reivindicación debe ser leída de manera tal que esté dirigida a un polímero, que contiene cadenas con, por ejemplo, diferentes pesos moleculares. El solicitante confirmó, que cadenas de poliamidas y poliésteres contienen diferentes pesos moleculares. En consecuencia todos los poliésteres y poliamidas conocidas afectan la novedad.

Con base en lo anterior, incluso si se tomara en cuenta la modificación en concordancia con la reivindicación de los tamaños que dependen del peso molecular, no se podría reconocer la novedad de la presente solicitud:

Documento D1 (ejemplo 1) revela fibras de, entre otros, Nylon 6, una poliamida. De acuerdo con el conocimiento general expuesto por el documento D4 (tabla 2.4), el Nylon 6 ("poliamida 6") esta constituida por una mezcla de más poliamidas, las cuales se distinguen por su grado de polimerización y por ende por su peso molecular. Como fue confirmado por el solicitante, se establece una característica implícita de mezclas de distintos pesos moleculares de un polímero, que revela la modificación de acuerdo a la reivindicación. Por lo tanto, lo expuesto por el documento D1 y además el generalmente conocido Nylon 6 con relación a su composición y modificación de los tamaños dependientes del peso molecular en el punto de fusión con idénticos con la mezcla polimérica de acuerdo con lo reivindicado.

Por lo menos de este modo el objetivo de la reivindicación 1 y 2 le falta novedad con respecto al documento D1. Por razones del buen ordenamiento se hace notar en este sentido, que la determinación de una nueva característica de un producto conocido no le confiere al producto ninguna novedad, dado que dicha característica es intrínseca del producto conocido.

El polímero manifestado en el documento D1 es mezclado y posteriormente fundido o es mezclado en forma fundida (Columna 6, renglones 37 – 51). Con fibras se trata de formas de cuerpo.

En consecuencia el objetivo de las reivindicaciones 7 a 10 carece de novedad frente al documento D1.

El documento D2 describe fibras, que contienen Nylon 6 o nylon 6,6 (pagina 3, renglones 15 – 32 y página 9, renglones 22 – 23).

Dadas las razones mencionadas anteriormente con base en el documento D1 el objetivo de las reivindicaciones 1, 2 y 7 a 10 carecen también de novedad frente al documento D2.

116

El documento D3 (página 2, renglones 25 – 31) describe una mezcla que contiene poliésteres de bajo peso molecular y de alto peso molecular. Por lo tanto, dadas las razones ya expuestas con base en los documentos D1 y D2, al menos el objeto de las reivindicaciones 1 y 2 carece de novedad frente al documento D3.

Nivel Inventivo (artículo 33(3) del PCT)

Como ya se expuso anteriormente, no es claro, por cual característica se distingue la presente solicitud del estado de la técnica citado. De esto se resulta automáticamente, que no es claro, cual es el problema que debe ser solucionado por la presente solicitud frente al estado de la técnica citado. Solo por esa razón el nivel inventivo del objeto de las reivindicaciones 1 a 10 debe ser negado.

0050/52585

Reivindicaciones

1. Mezcla polímera termoplástica que contiene m polímeros de P_n , donde m es un número natural más alto que 1, en la que cada polímero presenta

a) uno o varios grupos funcionales recurrentes en la cadena polímera de P_n y que corresponden a la estructura



en donde

x, y : significan, independientemente, oxígeno o nitrógeno ligado dentro de la cadena principal polímera

b) un peso molecular numérico promedio $M_n(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

c) un peso molecular numérico promedio $M_w(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

d) un peso molecular z -promedio $M_z(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

e) un índice de heterogeneidad $M_w(P_n)/M_n(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

f) un peso molecular $M_p(P_n)$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

HOJA MODIFICADA

en la que los polímeros P_n son idénticos con respecto a uno o varios de los grupos funcionales recurrentes en la cadena polímera de P_n en lo tocante a la propiedad a), y al mismo tiempo los polímeros de P_n se diferencian entre sí en 1, 2, 3, 4 ó 5 de las propiedades b), c), d), e) y f).

y cuya mezcla polímera

tiene un peso molecular numérico promedio $M_n(P)_1$, un peso molecular ponderal promedio $M_w(P)_1$, un peso molecular z-promedio $M_z(P)_1$, determinados según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente,

y tiene, después de un almacenamiento de la mezcla polímera al punto de fusión de la mezcla polímera determinado según ISO 11357-1 y 11357-3, durante 5 minutos, un peso molecular numérico promedio $M_n(P)_2$, un peso molecular ponderal promedio $M_w(P)_2$, un peso molecular z-promedio $M_z(P)_2$, un índice de heterogeneidad $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ y un peso molecular $M_p(P)_2$, determinados según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente, y

encontrándose estos valores de $M_n(P)_2$, $M_w(P)_2$, $M_z(P)_2$, $M_w(P)_2/M_n(P)_2$ y $M_p(P)_2$ dentro del valor del triple de la desviación estándar recurrente en $\sigma(r)$, con respecto a $M_n(P)_1$, $M_w(P)_1$, $M_z(P)_1$, $M_w(P)_1/M_n(P)_1$ y $M_p(P)_1$ según DIN 55672-2 en hexafluoroisopropanol como eluyente.

2. Mezcla polímera según la reivindicación 1, en la que por lo menos dos de los polímeros de P_n son polímeros termoplásticos.

3. Mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 3, en donde el número de por lo menos una especie de grupos terminales reactivos de

HOJA MODIFICADA

las cadenas principales polímeras de cada polímero P_n , corresponde a la inecuación

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_1) \text{ [meq/kg]}$$

en donde

M_w : peso molecular medio ponderal según DIN 55672-2

E_1 : 20.

4. Mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 4, en donde el número de por lo menos un especie de grupos terminales reactivos (EG) en las cadenas principales polímeras de cada polímero P_n , con respecto a la suma de todas estas especies de grupos terminales reactivos de las cadenas principales polímeras de cada polímero P_n , corresponde a la inecuación

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_2) \text{ [meq/kg]}$$

en donde

M_w : peso molecular medio ponderal según DIN 55672-2

E_2 : 20.

5. Mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 4, en donde el número de por lo menos una especie de grupos terminales reactivos (EG) en las cadenas principales polímeros de cada polímero P_n , con

HOJA MODIFICADA

respecto a la suma de todas estas especies de grupos terminales reactivos de las cadenas principales polímeras de cada polímero P_n , corresponde a la inecuación

$$EG < (12 * \log (M_w) - E_3) \text{ [meq/kg]}$$

en donde

M_w : peso molecular medio ponderal según DIN 55672-2

E_3 : 20.

6. Mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 5, en donde algunas o todas las especies de grupos terminales reactivos llevan un radical Z, y estando el radical Z ligado con la cadena principal polímera de P_n por medio de un grupo funcional de la estructura



en donde

a, b: significan, independiente, 0 ó 1, ascendiendo $a + b = 1$ ó 2

R^3 , R^4 : significan, independientemente, oxígeno o nitrógeno ligados dentro de la cadena principal polímera.

7. Mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 6, que contiene adicionalmente un pigmento o un cuerpo moldeado.

8. Procedimiento para la obtención de una mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se funde una mezcla

HOJA MODIFICADA

que contiene polímeros P_n en forma sólida, se mezcla esta fusión y se deja solidificar.

9. Procedimiento para la obtención de una mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque una parte de los polímeros P_n en estado sólido o fundido se adiciona a la otra parte de los polímeros P_n en forma fundida, y se mezcla la fusión y se deja solidificar.

10. Fibras, materiales de estructura plana y cuerpos moldeados que se pueden obtener usando una mezcla polímera según las reivindicaciones 1 a 7.

HOJA MODIFICADA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 04003762 00000000 Folios: 122
Fecha (AED): 2004-01-20 17:05:39
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NNCI 411 PRESENTAC
Dependencia: ECEN DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 000176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 2,388
FECHA : ENERO 13 DE 2004

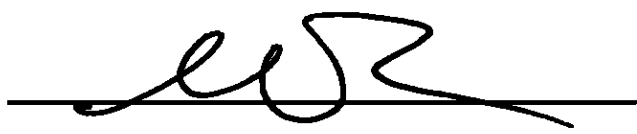
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	10497412	13/01/2004	31,270,400.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	30005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	422,000.00
		TOTAL :	\$ 422,000.00

SON: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Colo 00361-841-08-1

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	()	()

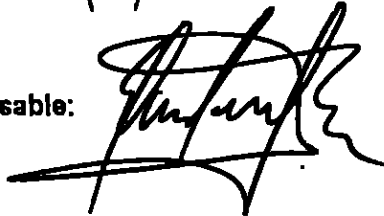
COMPLETA () INCOMPLETA ()

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:



Fecha:

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 04003762 00000000 Folios: 12
Fecha (AÑO): 2004-01-20 17:05:39
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE MACI 411 PRESENT
Especialidad: 2220 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES



2020
Bogotá, D.C.,

FOLIO 124

Doctor(a):
EMILIO FERRERO
Apoderado
BASF AKTIENGESELLSCHAFT

REFERENCIA:

Radicación N°	04-03762
Solicitud Internacional	PCT/EP02/06548
Fecha inicio fase nacional	21/01/2004
Trámite	011
Evento	379
Actuación	416
Oficio N°	642
Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Unica de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase

Dado en Bogotá DC,

7 11 MAYO 2004

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

202059