



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

04-2058

21. EXPEDIENTE N°

54. TÍTULO ARTICULOS POLIMEROS ESTABILIZADOS FRENTE A LA LUZ Y METODO PARA LA
OBTENCION DE LOS MISMOS.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE BASF CORPORATION and BASF AKTIENGESSELLSCHAFT

DOMICILIO Mount Olive, New Jersey; Estados Unidos de América y Ludwigshafen,
Republica Federal de Alemania.

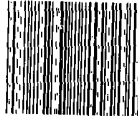
74. APODERADO EMILIO FERRERO
Código 1092

22. BOGOTÁ, D. C.

202049



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA



04 002058 00

PETITORIO

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 04002058 00000000

Folios: 114

Fecha (ARD): 2004-01-14 17:11:33

Tradite : 011 PCT-PATENT 3/9 FASE NACI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:



Patente de Invención.



Patente de Modelo de Utilidad.



Capítulo I.



Capítulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: **BASF CORPORATION and
BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
sociedades constituidas y existentes bajo
las leyes del estado de Delaware, Estados
Unidos de América y de la República
Federal de Alemania, respectivamente
Direcciones: 3000 Continental Drive-North,
Mount Olive, NJ 07828-1234,
Estados Unidos de América
y D-67056 Ludwigshafen,
República Federal de Alemania
Domicilios: Mount Olive, New Jersey,
Estados Unidos de América
Y 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 36 11
Fax:: 217 92 11
E-mail: clientes@camyp.com.
Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACION

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número: 438.019 T.P. 31.929

4

INVENTOR (ES)
(72)

1. **Otto M. ILG**
6 Westwood Road,
Asheville, NC 28803,
Estados Unidos de América

2. **Harry, Y. HU**
108 Birch River Road,
Greenville, SC 29611,
Estados Unidos de América

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP02/05591Fecha: 22 de mayo de 2002Publicación Interancional No. WO 02/102885 A1Fecha: 27 de diciembre de 2002

6

Título (54)

**ARTÍCULOS POLÍMEROS ESTABILIZADOS FRENTE A LA LUZ Y
MÉTODOS PARA LA OBTENCIÓN DE LOS MISMOS**

7

Clasificación Internacional (51) C08K 5/00

8

Prioridad

SI



NO



(33) País de Origen

US

(32) Fecha

14 de junio de 2001

(31) Número de Solicitud

60/298,217

9

Comprobante de pago No.: 04 - 688

Fecha: 8 de enero de 2004

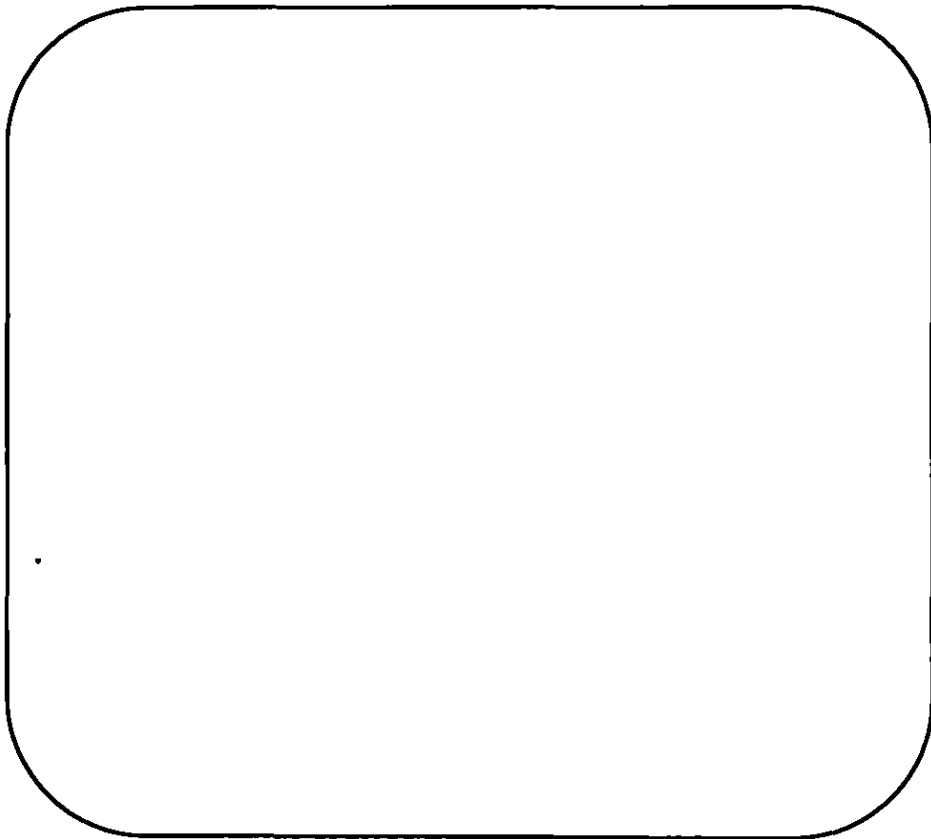
10

Anexos:

- ☒ 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,

N MBRE:

EMILIO FERRERO

3

FIRMA:


C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

DLM



CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA
10 EAST 46TH STREET, NUEVA YORK, NY 10017
TEL. (212) 370-0004 FAX (212) 972-1725

05440
0048
4

LA SUSCRITA CONSUL DE COLOMBIA

VISTOS LOS DOCUMENTOS PRESENTADOS POR LOS INTERESADOS

C E R T I F I C A

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

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

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

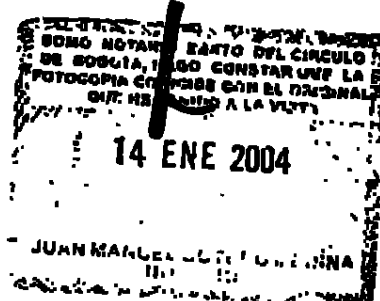
Se expide la anterior certificación de conformidad con el artículo 259 del Código de Procedimiento Civil y 480 del Código de Comercio y a solicitud del interesado a los 24 días del mes de Junio de 1998.

NO SE ASUME RESPONSABILIDAD POR EL CONTENIDO DEL DOCUMENTO ADJUNTO.

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE Y DERECHOS CONSULARES

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

[Firma]
MARITZA LYA CORDOBA R.
Cónsul



JUN 24 1998



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

Marta Cardona

ESTA FIRMA APTA PARA EL
DESEMPEÑO DE LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD POR EL TEXTO

99 JUL -8 PM 12:35

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTÁ D.C.

COMO NOTARIO SEATO DEL D.E. BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

14 ENE 2004

JUAN MANUEL BOTEÑO MEDINA
NOTARIO

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

Para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombre comerciales, enseñanzas, lemas comerciales.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER OF ATTORNEY

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

BASF CORPORATION

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

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñanzas, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

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

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

Given and signed this / Dado y firmado hoy _____

In/en _____

CAVELIER ABOGADOS
WPPODERE-181 (MINUTA N° 12.1.12.6 USA)

Signature

Firma

14 ENE 2004

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los 2 días del mes de junio de 19 99
ante mí, Notario Público de 1 Estado de New Jersey
compareció(eron) personalmente Brian W. Stegman

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

Notario Público Notary Public

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

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

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

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos:
Certificado de Constitución Delaware, Estados
Unidos de América, 11 de agosto, 1977
Consentimiento unánime por Escrito de la Junta
Directiva de Parsippany, New Jersey, EE.UU.,
20 de diciembre de 1991.
2. Que dichos documentos concuerdan con lo siguiente:
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
- 2.1. Que BASF CORPORATION
14 ENE 2004
es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente
de acuerdo con las leyes de Delaware
- 2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es
3000 Continental Drive- North Mount Olive,
New Jersey 07828-1234, Estados Unidos de
América.
- 2.3. Que el objeto u objeto para los cuales se otorga el presente
poder están comprendidos dentro del objeto social de la
mencionada Sociedad/Compañía.
- 2.4. Que el(los) Sr.(Sres.) Brian W. Stegman

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

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

Notario Público Notary Public

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen.

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

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

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

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



NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

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

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

I Certify:

1. That I have seen the following documents:
Certificate of Incorporation Delaware,
United States of America, August 11, 1977
Unanimous Written Consent of Board of
Directors, Parsippany, New Jersey, U.S.A.,
December 20, 1991.
2. That the above documents duly prove the following:
- 2.1. That BASF CORPORATION
is a Corporation/Company legally constituted and in existence
in accordance with the laws of Delaware
- 2.2. That the domicile of said Corporation/Company is
3000 Continental Drive- North Mount Olive,
New Jersey 07828-1234, United States of
America.
- 2.3. That the purpose of purposes for which the present Power
of Attorney is granted are comprised within the corporation
purposes set forth in the charter of the mentioned
Corporation/Company.
- 2.4. That Mr.(Messrs.) Brian W. Stegman

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

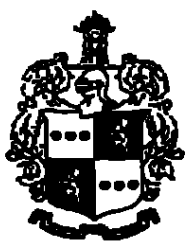
City Mt. Olive
State New Jersey
This 2 day of June 19 99

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

* Documents must be identified with date and origin.



STATE OF NEW JERSEY
COUNTY OF MORRIS



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

Kevin A. Norman Notary

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

Dated 14 June 1999

Joan Bramhall County Clerk
Dorville Gleason Special Deputy Clerk

COMO NOTARIO SEXTO DEL MUNICIPIO DE BOGOTA, MPED CON LA FOTOCOPIA COINCIDE CON LA ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
14 JUN 2004

**CERTIFICACION NOTARIAL
Y AUTENTICACION CONSULAR**

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

- 1.1. Que la compañía está legalmente constituida y actualmente existente.
- 1.2. Su domicilio.
- 1.3. Que el propósito del poder está incluido en el objeto social de la compañía.
- 1.4. Que el poderdante está autorizado para dar el poder en nombre de la compañía.

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

- 2.1. Respecto a los puntos 1.1, 1.2 y 1.3 sugerimos referirse a los artículos de constitución con fecha y lugar de otorgamiento; y
- 2.2. Para el punto 1.4 sugerimos mencionar la resolución de la Junta Directiva o los estatutos, según los cuales la persona que otorga el poder está autorizada para ello.

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

**NOTARIAL CERTIFICATION AND
CONSULAR AUTHENTICATION**

1. Notarial legalization is necessary. The Notary Public must certify:

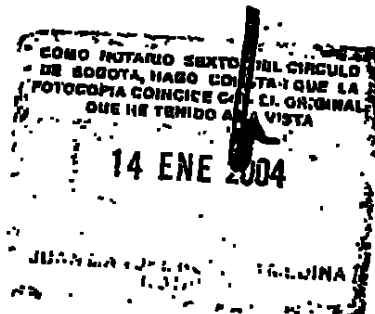
- 1.1. That the company is legally constituted and presently existent.
- 1.2. Its place of business.
- 1.3. That the purpose of the Power-of-Attorney is included in the activities of the company.
- 1.4. That the grantor is empowered to give the Power of Attorney in the name of the company he represents.

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

- 2.1. In connection with points 1.1, 1.2. and 1.3 we suggest referring to the articles of incorporation with date and place of execution.
- 2.2. For point 1.4 we suggest to mention the resolution of the Board of Directors and/or the by-laws whereby the person who grants the Power of Attorney has been authorized to give it.

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

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



4 ^B

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

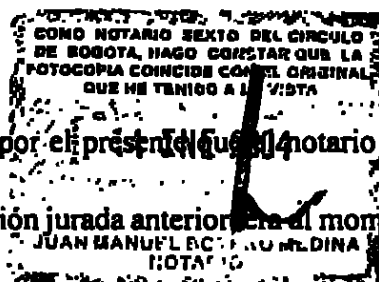
DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL MEDIANTE EL CUAL BASF CORPORATION, EMPRESA DOMICILIADA EN 3000 CONTINENTAL DRIVE- NORTH MOUNT OLIVE, NEW JERSEY, 07828-1234, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA, OTORGA PODER A EMILIO FERRERO, TPA 31929, GONZALO PERDOMO, TPA 831, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, TPA 23555 Y A GERMÁN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

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

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

ESTADO DE NUEVA JERSEY, CONDADO DE MORRIS

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



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

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

Fecha 14 de junio de 1999. Firmado: JB, escribano del condado. Firmado: Escribano especial suplente.

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

Pagado impuesto de timbre y derechos consulares. Firmado: Martha Lya Córdoba R, cónsul.

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

Es traducción fiel y completa, de la cual se deja copia en nuestras oficinas para propósitos de comprobación.

COLO: 11577-801-001-3

WPCL002G. ID. 743

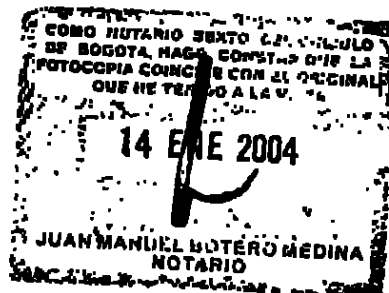
Bogotá, 16 de julio de 1999.

Eduardo Calado

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

99 JUL 16 PM 12:25

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

078836

CUYA FIRMA APARECE EN:
DOCUMENTO DESMONTADO
LAS FUNCIONES INDICADAS

9

CON FOTOCOPIA DEL ORIGINAL
BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE

Alfonso Calles
Alvarez

CONCORDAN CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL SELLO EN ESTA NOTARIA
SANTAFE DE BOGOTÁ

16 JUL 1999

REPUBLICA DE COLOMBIA

COMO NOTARIO PERTO DEL CÍRCULO
DE NOTARÍA HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONCIDE CON EL ORIGINAL
QUI EN LA NOTARÍA DE LA NOTARÍA

14 ENE 2004

JOSE LUIS MEJIA

1234
CARILANA
BOGOTÁ, COLOMBIA

REPRESENTACION Y PODER

Yo (nosotros), abajo firmado (s)
BASF Aktiengesellschaft

domiciliado(s) en ..Ludwigshafen, República
Federal de Alemania

por el presente nombramos a GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11518; y EMILIO FERRERO, tpa. 31920; domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-38, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el párrafo 1º del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como nuestros representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

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

Dado y firmado hoy ..17. de marzo de 1989

en D-6700 Ludwigshafen

BASF Aktiengesellschaft

[Firma]
ppa. Welzel

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

VERTRETUNG UND VOLLMACHT

Ich (wir) unten Unterzeichnender (de)
BASF Aktiengesellschaft

wohnhaft in Ludwigshafen, Republica Federal de Alemania

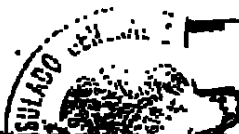
verleihen durch dieses Schreiben an GERMAN CAVELIER, tpa. 832; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; ERNESTO CAVELIER, tpa. 11518; und EMILIO FERRERO, tpa. 31920; wohnhaft in der Carrera 4ª N° 72-38, Bogotá, Kolumbien, um die Verfügung des Absatzes 1 im Artikel 543 des Handelsgesetzbuch zu beachten, der erste als Hauptvertreter und die übrigen als Stellvertreter, beziehungsweise, als unsere Vertreter in allen was sich auf das industrielle Eigentum bezieht, berechtigt Meldungen zu empfangen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte zu ernennen. Der erste Stellvertreter wird den Hauptvertreter ersetzen wegen zeitweiligen oder definitiven Abwesenheit oder Hindernisses des ersten. Dieselbe Regel wird angewandt werden wenn der zweite Stellvertreter den ersten ersetzen muss, oder der dritte den zweiten. In solchen Fälle der Hauptvertreter, oder der erste oder der zweite Stellvertreter, beziehungsweise, oder beide, werden ihre Absicht aussprechen um nicht die Vertretung auszuüben 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 innerfort abwesend wäre, der Folgende wird ihn ersetzen. Im Falle dass die Abwesenheit oder das Hindernis des Hauptvertreters, oder diejenigen seines ersten, zweiten oder dritten Vertreters, beziehungsweise, beendet, einer oder anderen, ordnungswiese wurden 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 diesen Regeln, wir verleihen den genannten Rechtsanwälte die Vollmacht, und um den Schutz meines (unseres) industriellen Eigentum zu erhalten, und gegen den unlauteren Wettbewerb; zu diesem Zweck ich (wir) die genannten Bevollmächtigten ernenne(n), damit sie uns vor halbamtlichen Institutionen oder Personen, die die Rechtsprechung ausüben oder nicht, vor allem, vor denen mit Verwaltungs, streitigem Verwaltungs- und gerichtlichen Charakter, in allen was sich auf das industrielle Eigentum bezieht, zu vertreten: a) Erlangen von Patenten, Modellen und Zeichnungen; Registrierung von Waren, Marken, Defensive- und Servicezeichen; Aufbewahrung von Handelsnamen und -zeichen; Änderung, freiwillige Annullierung und die Registrierung von Vertragsskizzen; b) Die Oppositionsklagen, Annullierung, Ungültigkeit, Vorsichtmassnahmen, Lizenzen; und im allgemeinen die Zivil-, Straf-, Verwaltungs- oder streitigen Verwaltungsprozesse, die mit diesen Rechten verbunden sind, Aktionen und Verhandlungen, die wir vorantreiben oder die man uns vorantreibt und; c) damit sie in allen oben bestimmten Angelegenheiten dieses Mandat erwerben, 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

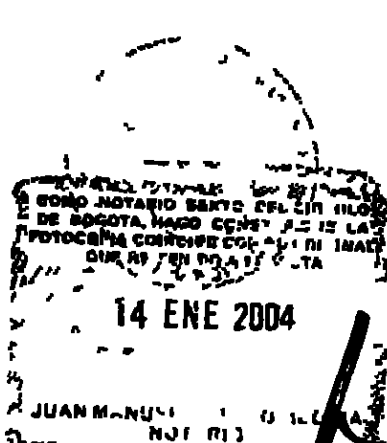
Ich beglaube hiermit die Echtheit der vorstehend
eigenhändig vor mir vollzogenen Unterschriften der für
die Firma BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein
handelnden Herren

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

Die Herren Dr Welzel und Dr Richters sind mir persönlich
bekannt

Aufgrund heutiger Einsichtnahme in das Handelsregister
beim Amtsgericht Ludwigshafen am Rhein HR B 3000 be-
scheine 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



[Handwritten signature]

TH WALTER
als amtlich bestellter Vertreter
des Notars

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 bescheinigt,
daß der Vorgenannte zur Vornahme der Amtshandlung befugt war

Frankenthal (Pfalz), den einundzwanzigsten März neunzehnhundert-
neunundachtzig

Präsident des Landgerichts

[Handwritten signature: Franz Serfas]

(Franz Serfas)



Kostenvermerk Gebühr 20 -- DM

[Handwritten signature]
LUZ ARTHUR - RECHNUNG
KONTROLLE
RECHNUNG N. 50
11/11/89



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

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

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

Frankfurt a. M 06 ABR 1989

Nº - 0077

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

Agua y U.S. 6.- de los Leds E. S. M. M.



14 ENE 2004
JUAN MANUEL
COMO NOTARIO SEPTO
FRANKFURT
QUA HE TETTC - LA
SINALA

SECRETARIA

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

LEGALIZACIONES

Bogotá, 12 ABR. 1988 No. 8546
NACION COLOMBIANA

Por el Sr. Martha Nino
cuya firma aparece al pie del presente
documento, declarando en ese fecha
las certificaciones en contrario.

Martha Nino
MARIA TERESA ACURIA
Jefe de Oficina General

SONO NOTARIO ENTO DEL MUNICIPIO
DE BOGOTA, NADG COLOMBIANA LA
FOTOCOPIA CONCORDA CON EL ORIGINAL
QUE SE TIENE A LA VISTA

14 ENE 2004

JUAN MANUEL
NOTARIO



12

SOMO NOTARIO JEFTE DEL MUNICIPIO DE BOGOTÁ, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA CONCIDE CON LA QUE HE TENIDO A LA VISTA

14 ENE 200

JUAN

ESTADO GENERAL

ESTADO GENERAL

COMO NOTARIO BENITO DEL CACULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON LA ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA
14 ENE 2004
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

Die konsularische Legalisierung ist notwendig.

NOTA PARA EL SEÑOR CONSUL COLOMBIANO: Según los artículos 65 del C. de P. C. y 480 del C. 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.

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.-

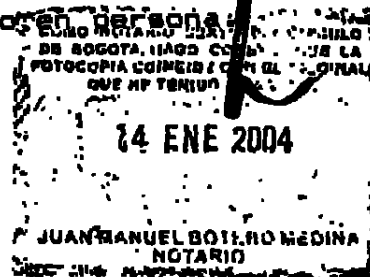
(A continuación del poder conferido a GERMAN CAVELIER, GONZALO PERDOMO, ERNESTO CAVELIER y EMILIO FERRERO, domiciliados en la Cra. 4 No. 72-35, Bogotá, el 17 de marzo de 1989, por la sociedad BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en Ludwigshafen, RFA:)

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.



LUZ ARRIAGA DE NEZAR
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
Calle 14 No. 599 Nintulito

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

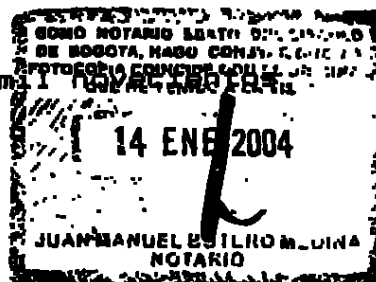
Notario de Ludwigshafen

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 noventa y nueve



LUZ ARRIAGA DE MEJER
TASACIONES E INGENIERIA S.A.
Cra. 112 No. 535 Monterrey

16

Fda.: 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. 95061 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 HERBEN
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

at Quila de

Patrol. Elda No. 599 Misturtola

SECRETARIA DE SALUD
SECTOR DEL MINISTERIO DE SALUD DE
BOGOTA, D. C. (ANTERIORES, RH)
MAJ. PULERA, F. R. de Harbo

LETTER NO. 200-308-00-00

CONFIDENTIAL

SANTAFE DE BOGOTA 05 AGO. 1999

100

COMO NOTARIO DEBTO DEL TIR
DE SOCIEDAD, MANO EMISTAN QUE
INDICADA CUNQUE HAY UN ORO

14 ENE 2004

CONCLUSIONS

2 JULIAN MARSHALL 1900-1960
JUL 17 1960
JUL 17 1960

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES
Bogotá 28 IRR. 1983 No. 89043
HACE CONSTAR

Que el señor
LUZ DE HERRERA
cuya firma aparece al pie del presente
documento, desempeña en ese fecha

el cargo de
NOTARIO
DE BOGOTÁ, HACIENDO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA QUE SE LE ENVIÓ
QUE HE TENIDO EN VISTA

14 ENE 2004

JUAN MANUEL BOTICOURT
NOTARIO

Generales
División Consular
Encargado

881051599954

B C C 15
SUCURSAL COLOMBIANA



DECLARACION Y PAGO

IMPUESTO D

TIMBR
NACIONAL

16 013 01 000045 1

FECHER DE 16-06-1989

16 013 01 000045 1

① Administración de Impuestos de:	Código	② Teléfono
BOGOTA	03	2120100
③ Documento de Identificación (marque X) C.C. o T.I. ☐ C ☐ NT. ☐ A ☒ Y No. 860041367 D.V. ☐ 3	④ Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 60 caracteres). CAVELIER ABOGADOS	
⑤ C.C. o T.I. ☐ C ☒ X NT. ☐ A ☐ No. 191301.629 D.V. ☐	⑥ Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 60 caracteres). FORERO ROCHA JAIME	
⑦ Domicilio (de la persona o entidad identificada en la casilla 4) Cra. 4a. No. 72-35	Municipio BOGOTA	Departamento CUNDINAMARCA
⑧ Relación e(l)os tipo(s) de documento(s), indicando número, fecha, valor y naturaleza de la transacción. TIMBRE TRADUCCION OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 26 DE 1989 PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER COLO 0361-52-218-8		

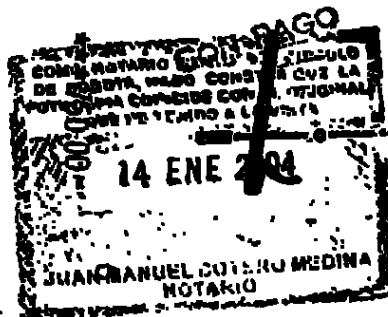
REVISADO
SECCION DE NEGOCIOS GENERALES
DE ASUNTOS CONSULARES
DE RELACIONES EXTERIORES

Responsable del pago
Nombre
C.C. No. 191301629

1 VALOR DEL IMPUESTO A PAGAR	750
2 Retención	0
3 Impuesto de	0
4 VALOR DEL IMPUESTO A PAGAR	750
5 Retención	0
6 Impuesto de	0
7 VALOR DEL IMPUESTO A PAGAR	750
8 Retención	0
9 Impuesto de	0

DEM-31-V-88

CONTRIBUYENTE



MH 1000/88

18

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 49, No. 72-35
BOGOTA 8, COLOMBIA

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL CAVE

TELEFONO (57) (1) 2120100

CABLES: CAVELIERES

TELEX

1221741

111 2338850

CAVE UC

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

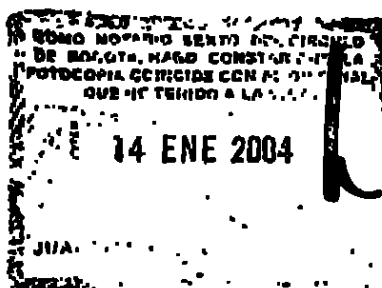
Poderdante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Poder conferido el: 17-03-89

Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, solemnemente 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

2e-780-2

DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

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

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de Bogotá-cumparecio, el Doctor EMILIO FERNANDEZ

quien exhibió la cédula de ciudadanía número 438.91
expedida en VIAGUERA y la tarjeta profesional
número 21.929 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: R.D. MUÑOZ (ALFONSO)
y declaró que la firma que aparece en el: uya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

- 6 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

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

Ante el Notario Cincuenta (50) del Circulo de Santafé de Bogotá-cumparecio, el Doctor 6911

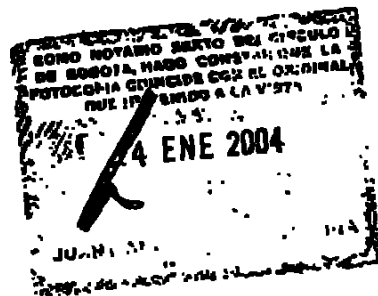
quien exhibió la cédula de ciudadanía número 2077724
expedida en 27 y la tarjeta profesional
número 637 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: Diversión Nuevo Creacion
y declaró que la firma que aparece en el: uya.

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

01 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
27 December 2002 (27.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/102885 A1

(51) International Patent Classification⁷: C08K 5/00, 5/3435, 5/526, 5/5317, C08L 77/02 // (C08K 5/00, 5:13, 5:3435, 5:526, 5:5317)

(21) International Application Number: PCT/EP02/05591

(22) International Filing Date: 22 May 2002 (22.05.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 60/298,217 14 June 2001 (14.06.2001) US

(71) Applicants: BASF CORPORATION [US/US]; 3000 Continental Drive-North, Mount Olive, NJ 07828-1234 (US). BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Inventors: ILG, Otto, M.; 6 Westwood Road, Asheville, NC 28803 (US). HU, Harry, Y.; 108 Birch River Road, Greenville, SC 29611 (US).

(74) Agents: CIMNIAK, Thomas et al.; Basf Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, 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, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

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

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

2063/6295
060401

WO 02/102885 A1

(54) Title: LIGHT-STABILIZED POLYMERS COMPRISING LIGHT-STABILIZING MOIETIES, ARTICLES THEREFROM AND A METHOD OF MAKING THE SAME

(57) Abstract: Light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain are disclosed. A method of making light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain is also disclosed. Further, a method of making thermoformable articles is disclosed. The method includes mixing one or more light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain with one or more additional polymeric materials, which are substantially free from light-stabilizing moieties.

ci

LIGHT-STABILIZED POLYMERS COMPRISING LIGHT-STABILIZING MOIETIES, ARTICLES THEREFROM AND A METHOD OF MAKING THE SAME**5 Description**

The present invention is directed to light-stabilized polymers and articles made therefrom. The present invention is also directed to a method of making light-stabilized polymers and articles
10 containing the same.

Much effort has been directed at improving the light stability of polymers, such as polyamides. One method of improving the light stability of polymers is to incorporate one or more components
15 into the polymer structure, wherein the one or more components comprise a light-stabilizing moiety. When present in the polymer chain of the resulting polymer, the light-stabilizing moiety provides enhanced light stability to the polymer. For example, nylon and nylon fibers formed by the polymerization of caprolactam in
20 the presence of a hindered piperidine compound such as 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD) exhibit improved light stability due to the light-stabilizing TAD moiety as taught in U.S. Patents Nos. 5,851,238; 6,136,433; and 6,150,496, all of which are assigned to BASF Corporation, Mt. Olive, NJ, the entirety of all of which is incorporated herein by reference.
25

In the above-mentioned BASF patents, the concentration of TAD moieties along a light-stabilized polymer chain is less than 2 weight percent. In most cases, light-stabilizing properties are
30 obtained when the TAD concentration is less than about 0.5 weight percent, based on the weight of the polymer-forming monomers.

In some countries around the world, for example China, the capacity for manufacturing light-stabilized polymers containing hindered amine compounds, such as TAD, is limited or does not exist
35 at all. Because of the tight supply of light-stabilized polymer in the world market, only a limited amount of light-stabilized polymer can be sold to these countries.

40 Further, the manufacturing capacity for producing light-stabilized polymers in the form of films and/or fibers is limited. Typically, when a manufacturing facility is set up to produce a particular light-stabilized polymer film or fiber, the facility produces the particular light-stabilized polymer film or fiber in
45 great quantity to optimize manufacturing efficiency, and to minimize downtime resulting from changes in product line. Any way to

improve manufacturing capacity and/or flexibility would benefit the film and fiber industry.

What is needed in the art is a method of making light-stabilized polymers and light-stabilized article such that manufacturing capacity and/or flexibility is improved.

The present invention addresses some of the difficulties and problems discussed above by the discovery of a method of making light-stabilized polymers and light-stabilized article, wherein the method improves manufacturing capacity and flexibility. The method comprises forming a "stock material" in the form of a light-stabilized polymer having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain. The stock material (i.e., the light-stabilized polymer having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain) may be used as is, or may be further processed with one or more additional polymeric materials to form a thermoformable article, such as a film or fiber. The method of the present invention produces a single stock material, which may be used as is or with additional materials, improving manufacturing capacity and flexibility.

Accordingly, the present invention is directed to light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain.

The present invention is also directed to a method of making light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain.

The present invention is also directed to a method of making thermoformable articles, wherein the method comprises forming one or more light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain, and blending the one or more light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain with one or more additional polymeric materials to form a polymer blend, wherein the one or more additional polymeric materials are substantially free from light-stabilizing moieties.

The present invention is further directed to a method of doing business, wherein the method comprises the step of offering for sale a light-stabilized polymer having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain. The method of doing business may further comprise mixing

the light-stabilized polymer having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain with one or more additional polymeric materials, wherein the one or more additional polymeric materials are free from light-stabilizing moieties.

These and other features and advantages of the present invention will become apparent after a review of the following detailed description of the disclosed embodiments and the appended claims.

10

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

One aspect of the present invention is directed to light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain. As used herein, the term "high concentration" refers to a concentration of greater than about 2 weight percent of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain, based on the total weight of the polymer forming monomers and the light-stabilizing moiety-containing compounds. Desirably, the light-stabilized polymers comprise from about 2.5 to about 15 weight percent of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain, based on the total weight of the polymer forming monomers and the light-stabilizing moiety-containing compounds. More desirably, the light-stabilized polymers comprise from about 3 to about 10 weight percent of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain, based on the total weight of the polymer forming monomers and the light-stabilizing moiety-containing compounds. Even more desirably, the light-stabilized polymers comprise from about 5 to about 10 weight percent of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain, based on the total weight of the polymer forming monomers and the light-stabilizing moiety-containing compounds.

The light-stabilized polymers of the present invention may be formed from a variety of monomers and light-stabilizing moieties. Suitable monomers for use in the present invention include, but

are not limited to, polyamide-forming monomers such as diamine compounds, dicarboxylic acids, dicarboxylic acid diamine salts, caprolactam monomers, and combinations thereof; polyester-forming monomers; polyurethane-forming monomers; and polyimide-forming monomers.

In one embodiment of the present invention, the light-stabilized polymers are formed from polyamide-forming monomers. The light-stabilized polyamides may be formed from caprolactam monomers, at least one diamine compound, at least one dicarboxylic acid, at least one dicarboxylic acid diamine salt, and combinations thereof. Desirably, the light-stabilized polyamides are formed from caprolactam monomers; at least one diamine compound selected from hexamethylenediamine and tetramethylenediamine; at least one dicarboxylic acid selected from adipic acid, sebacic acid, and terephthalic acid; and combinations thereof. More desirably, the light-stabilized polyamides are formed from caprolactam monomers; at least one dicarboxylic acid selected from adipic acid and terephthalic acid; and combinations thereof.

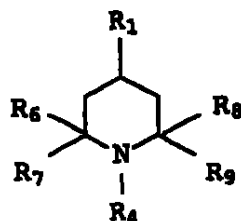
20

In a further embodiment of the present invention, the light-stabilized polymers comprise one of the following polyamides having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain: nylon 6, nylon 6/6, nylon 4/6, nylon 6/10, or aromatic nylons such as, poly(meta-phenylene isophthalamide) and poly(para-phenylene terephthalamide). Suitable polyamides include, but are not limited to, polyamides disclosed in U.S. Patent No. 3,287,324 to Sweeny and U.S. Patent No. 3,671,542 to Kwoleck, both of which are incorporated herein by reference, as well as, polyamides disclosed in U.S. Patents Nos. 5,851,238; 6,136,433; and 6,150,496, all of which are assigned to BASF Corporation, Mt. Olive, NJ, and all of which are incorporated herein by reference.

One or more light-stabilizing moieties may be covalently bonded to the polymers described above. Suitable light-stabilizing moieties for use in the present invention include, but are not limited to, hindered amines, hindered phosphites, hindered phosphonites, and hindered phenols, and a combination thereof. Suitable hindered amines for use in the present invention include, but are not limited to, amines having a chemical structure as shown in Formula I below:

45

5



5

wherein

R_1 represents $-NR_2R_3$;

10

R_2 and R_3 each independently represent hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms;

R_4 represents hydrogen, benzyl, an alkyl group containing from 1 to 15 to 20 carbon atoms, or $-OR_5$;

R_5 represents hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 20 carbon atoms; and

20 R_6 , R_7 , R_8 and R_9 each independently represent hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms. Other suitable hindered amines include, but are not limited to, aromatic hindered amines sold under the trade designations NYLOSTABTM S-EED from Clariant Corporation (Charlotte, NC); and TINUVIN[®] 765, TINUVIN[®] 25 770, and TINUVIN[®] 622 available from Ciba Specialty Chemicals Corporation (Tarrytown, NY).

Suitable hindered phosphites and phosphonites for use in the present invention include, but are not limited to, hindered phosphites and hindered phosphonites sold under the trade designations 30 IRGAFOS[®] 168, IRGAFOS[®] TNPP, and IRGAFOS[®] P-EPQ, all of which are available from Ciba Specialty Chemicals Corporation (Tarrytown, NY).

35 Suitable hindered phenols for use in the present invention include, but are not limited to, hindered phenols sold under the trade designations IRGANOX[®] 245, IRGANOX[®] 1098, IRGANOX[®] 259, IRGANOX[®] 1135, IRGANOX[®] 1010, IRGANOX[®] 1222, IRGANOX[®] 1076, IRGANOX[®] 1330, IRGANOX[®] 1425, and IRGANOX[®] MD1024, all of which are 40 available from Ciba Specialty Chemicals Corporation (Tarrytown, NY).

Suitable blends, such as blends of hindered phenols and phosphites, for use in the present invention include, but are not limited to, compositions sold under the trade designations IRGANOX[®] 45 B215, IRGANOX[®] B225, IRGANOX[®] B561, IRGANOX[®] B900, and IRGANOX[®]

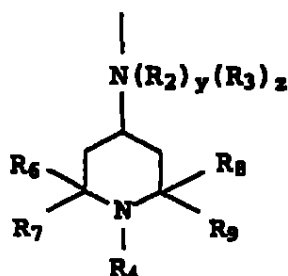
B1171, all of which are available from Ciba Specialty Chemicals Corporation (Tarrytown, NY).

Desirably, the one or more light-stabilizing compounds comprise hindered amines having a chemical structure as shown in Formula 1 above. More desirably, the one or more light-stabilizing compounds comprise hindered amines having a chemical structure as shown in Formula 1 above wherein R_1 represents $-NR_2R_3$; R_2 and R_3 each independently represent hydrogen; R_4 represents hydrogen, benzyl, or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms; and R_6 , R_7 , R_8 and R_9 each independently represent hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms. Even more desirably, the one or more light-stabilizing compounds comprise 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD).

15

In one desired embodiment of the present invention, the light-stabilized polymers are formed from one or more polymer-forming monomers as described above and one or more light-stabilizing hindered amines having a chemical structure as shown in Formula I above. The resulting polymer comprises one or more moieties represented by Formula II below:

25



30 wherein

R_2 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 , R_8 and R_9 are as defined above; and

y and z each independently represent 0 or 1 with the total of ($y + z$) being equal to 1.

More desirably, the light-stabilized polymers are formed from one or more polymer-forming monomers as described above and one or more light-stabilizing hindered amine moieties having a chemical structure as shown in Formula II wherein R_2 represents hydrogen; R_4 represents hydrogen, benzyl, or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms; R_6 , R_7 , R_8 and R_9 each independently represent hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms; y is 1; and z is 0. Even more desirably, the light-stabilized polymers are formed from one or more polymer-forming monomers as described above and one or more light-stabilizing hindered amine moieties having a chemical structure as shown in For-

mula II wherein R_1 represents hydrogen; R_4 represents hydrogen, benzyl, or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms; R_6 , R_7 , R_8 and R_9 each represent a methyl group; y is 1; and z is 0:

- 5 In one desired embodiment of the present invention, the light-stabilized polymers are formed from one or more polyamide-forming monomers as described above and one or more light-stabilizing moieties covalently bonded to the resulting polyamide. Desirably, the light-stabilized polymers are formed from one or more caprolactam monomers, and 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD).
10 It has been determined that a desired composition for making light-stabilized polyamide comprises from about 2.5 to about 15 weight percent of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD) in caprolactam, based on the weight of caprolactam. More desirably,
15 a composition for making light-stabilized polyamide comprises from about 3.0 to about 10.0 weight percent of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD) in caprolactam, based on the weight of caprolactam. Even more desirably, a composition for making light-stabilized polyamide comprises from about 5.0 to
20 about 10.0 weight percent of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD) in caprolactam, based on the weight of caprolactam.

- The present invention is also directed to a method of making light-stabilized polymers having a high concentration of light-
25 stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain. One suitable polymerization process for making the light-stabilized polymers of the present invention is described in U.S. Patent No. 5,149,758 to Matthies, the entirety of which is herein incorporated by reference, but with the addition of at least one or
30 more light-stabilizing compounds in the polymerization mixture. The one or more light-stabilizing compounds and the polymer-forming monomers may be added separately or as a mixture to a reactor in which polymerization is effected.

- 35 In addition to the polymer-forming monomers and the one or more light-stabilizing compounds, the polymerization mixture may include other reaction components. Suitable reaction components include, but are not limited to, chain regulators, pigments, and initiators. In one embodiment of the present invention, the one or
40 more polymer-forming monomers and the one or more light-stabilizing compounds are combined with an effective amount of at least one conventional chain regulator. The chain regulator(s) acts as a molecular weight controller.

- 45 The particular chain regulator, or combination of chain regulators, and the amount thereof are selected according to the desired molecular weight and melt stability of the final light-stabi-

lized polymer. In the case of light-stabilized polyamides, at least one chain regulator is selected to produce a desired amino end group content of the final polyamide product and according to the desired melt stability of the final polyamide product. The
5 desired amino end group content of the final polyamide product may also depend on the desired dyeability of the yarns or fibers produced from the polyamide product. The desired melt stability of the final polyamide product may further depend on the practical requirements for the processing of the polyamide, particu-
10 larly for the spinning of the polyamide.

Suitable chain regulators for use in the present invention include, but are not limited to, monocarboxylic acids, dicarboxylic acids, amines, diamines, and combinations thereof. Suitable mono-
15 carboxylic acids include, but are not limited to, acetic acid, propionic acid, toluic acid, and benzoic acid. Suitable dicarboxylic acids include, but are not limited to, C₄-C₁₀ alkane dicarboxylic acids, particularly adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, decanedicarboxylic acid, and dodecanedioic acid; C₅-C₈ cycloalkane dicarboxylic acids, particularly cyclohexane-1,4-dicarboxylic acid; and benzoic dicarboxylic acids, particularly isophthalic acid, terephthalic acid, and naphthalene-2,6-dicarboxylic acid. Suitable amines include, but are not limited to, hexylamine, cyclohexylamine, octylamine, benzylamine, and 2-phenylethy-
20 lamine. Suitable diamines include, but are not limited to, C₂-C₁₈ alkane diamines, particularly tetramethylene diamine, hexamethylene diamine, and dodecane diamine; C₅-C₈ cycloalkane diamines; and C₆-C₂₄ aryl diamines, particularly para-phenylene diamine, meta-phenylene diamine, meta-xylylene diamine, and para-xylylene
25 diamine. Desirably, the one or more chain regulators used in the present invention comprise one or more dicarboxylic acids or one or more diamines. The dicarboxylic acid or diamine chain regulators may be the same as or different from a dicarboxylic acid or diamine that is used as a polyamide-forming compound.
30

35 The one or more chain regulators may be used in an amount ranging from 0 to about 50 weight percent, based on the weight of the polymer-forming monomers. Desirably, the one or more chain regulators are used in an amount ranging from 0 to about 30 weight percent, based on the weight of the polymer-forming monomers. More
40 desirably, the one or more chain regulators are used in an amount ranging from about 0.01 to about 2.0 weight percent, based on the weight of the polymer-forming monomers.

45 In one embodiment of the present invention, the method of making light-stabilized polymers comprises polymerization of polymer-forming monomers in the presence of one or more light-stabilizing

compounds of Formula I and one or more pigments. Suitable pigments for use in the present invention include, but are not limited to, titanium dioxide and color-bearing compounds of organic or inorganic nature. The pigment(s) may be added to the polymer-forming monomers or to the polymerizing mixture in a desirable amount of up to about 5 weight percent, based on the weight of the polymer-forming monomers. More desirably, when present, one or more pigments are added to the polymerizing mixture in an amount ranging from about 0.01 to about 2.0 weight percent, based on the weight of the polymer-forming monomers.

The present invention is also directed to a method of making thermoformable articles, wherein the method comprises forming one or more light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain, and thermoforming the one or more light-stabilized polymers. Suitable thermoforming processes include, but are not limited to, extrusion processes, pultrusion processes, and batch molding processes. Any conventional thermoforming process and apparatus may be used to process the light-stabilized polymers of the present invention.

In one embodiment of the present invention, the method of making thermoformable articles comprises forming one or more light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain; mixing the one or more light-stabilized polymers with one or more additional polymeric materials to form a polymer mixture, wherein the one or more additional polymeric materials contain light-stabilizing moieties or are substantially free from light-stabilizing moieties; and thermoforming the polymer mixture to form a blended light-stabilized polymer. The resulting blended light-stabilized polymer contains a desired amount of one or more light-stabilizing moieties within the polymer blend.

Any thermoformable polymer may be used in combination with the one or more light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain. Suitable thermoformable polymers include, but are not limited to, polyamides, polyolefins, polyesters, polycaprolactone, ABS, and combinations thereof. The weight percent of each component in the polymer blend may vary depending upon the desired properties of the blended light-stabilized polymer. Typically, the polymer blend contains at least about 1.0 weight percent of one or more light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer

chain, and up to about 99.5 weight percent of one or more additional polymers.

In an exemplary embodiment of the present invention, a method of making thermoformable articles in the form of a blended light-stabilized polymer comprises forming a light-stabilized polymer having from about 2.5 to about 15.0 weight percent of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain, wherein the weight of the one or more light-stabilizing moieties is based on the weight of the polymer-forming monomers; mixing the light-stabilized polymer with one or more additional polymers, which are substantially free of light-stabilizing moieties, to form a polymer blend; and co-extruding the polymer blend to form a light-stabilized polymer having a weight percent of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along a polymer chain of less than about 2.0 weight percent, based on the weight of the polymer blend. It should be noted that the above example may be used to produce a variety of polymer blends having a desired amount of light-stabilizing moieties within the blended polymer.

In one desired embodiment of the present invention, the method of making thermoformable articles in the form of a blended light-stabilized polymer comprises forming a light-stabilized polyamide having from greater than about 2.0 weight percent to about 10.0 weight percent of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD) covalently bonded along the polyamide chain, wherein the weight of TAD is based on the weight of the polyamide-forming monomers; mixing the light-stabilized polyamide with one or more additional polyamides, which are substantially free of light-stabilizing moieties, to form a polymer blend; and co-extruding the polymer blend to form a light-stabilized polyamide blend having a weight percent of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD) covalently bonded along a portion of the polyamide chains of from about 0.05 to about 2.0 weight percent, based on the weight of the polyamide blend. It should be noted that the choice of light-stabilizing compound, the starting weight percent of the light-stabilizing compound, and the final weight percent of the light-stabilizing moieties in the polymer blend of the above example may vary depending upon the desired properties of the resulting blended polymer. It should further be noted that the step of mixing may take place during a co-extrusion step, as opposed to mixing prior to an extrusion step.

The present invention is further directed to articles produced from the light-stabilized polymers and the blended light-stabilized polymers. Non-limiting examples of such articles include fi-

bers, yarns, carpets, textile fabrics, films, foams, and multi-layer articles containing one or more of the described articles. Fibers may be formed by subjecting the light-stabilized polymers of the present invention to any conventional fiber-forming process such as, for example, that disclosed in U.S. Patent No. 4,983,448 to Karageorgiou and U.S. Patent No. 5,487,860 to Kent et al., the entirety of both of which are incorporated herein by reference. One desired fiber-forming process involves rapidly spinning the light-stabilized polymers of the present invention at take-off speeds of at least about 4,000 m/min. Similarly, fabrics may be formed by subjecting the light-stabilized polymers of the present invention to any conventional fabric-forming process such as, for example, that disclosed in U.S. Patent No. 4,918,947 to Speich, the entirety of which is incorporated herein by reference.

In one embodiment of the present invention, the articles formed from the above-described light-stabilized polymers are dyed. When the light-stabilized polymer of the present invention is a light-stabilized polyamide, the light-stabilized polyamide may be dyed with conventional dyes used to dye nylons such as, for example, metalized and non-metalized acid dyes. Usual dyebath conditions for dyeing nylon may be employed. In one exemplary embodiment, a dyebath is prepared at a volume equal to about 20 times the weight of the articles to be dyed. Processing chemicals are added, which include a chelating agent to prevent the deposition or complexing of metal ions in hard water, a dye leveling agent, and, in the case of metalized acid dyes, an acid donor to slowly lower the dyebath pH. The dyestuff is added, and the dyebath pH is adjusted. The solution is heated to a desired temperature of typically about from 95°C to about 110°C at a rate of from about 0.5°C to about 3.0°C per minute and is held at that temperature for about 30 minutes to about 60 minutes. The dyebath is cooled or emptied, and the articles are thoroughly rinsed with fresh water. The dyed articles are dried in a tumble drier or an oven, such as a tenter, or are passed over heater cans. The dyed articles may then be optionally heatset to improve dimensional stability.

Alternatively, fibers made from the light-stabilized polyamides of the present invention may be solution-dyed before being formed into articles. Usual conditions for solution-dyeing nylon may be employed. In one exemplary embodiment, the light-stabilized polyamide of the present invention is melted and colored with a colorant such as a pigment, a dye, any other colored compound, or a combination thereof. The colored light-stabilized polyamide is then spun into fibers or fabric according to conventional methods

such as, for example, those disclosed in U.S. Patent No. 4,983,448 to Karageorgiou, U.S. Patent No. 5,487,860 to Kent et al., and U.S. Patent No. 4,918,947 to Speich.

5 The present invention is further directed to a method of doing business, wherein the method comprises the step of offering for sale a light-stabilized polymer having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain. The method of doing business may further comprise offering
10 for sale one or more additional polymeric materials, wherein the one or more additional polymeric materials are substantially free from light-stabilizing moieties; and mixing the light-stabilized polymer having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain with the one or more
15 additional polymeric materials to form a polymer blend having a desired amount of light-stabilizing moieties along a polymer chain within the polymer blend.

The present invention is further illustrated by the following examples, which are not to be construed in any way as imposing limitations upon the scope thereof. On the contrary, it is to be clearly understood that resort may be had to various other embodiments, modifications, and equivalents thereof which, after reading the description herein, may suggest themselves to those
20 skilled in the art without departing from the spirit of the present invention and/or the scope of the appended claims.

EXAMPLES

30 The following test methods were used to determine physical and chemical properties of the polymer articles produced in the examples that follow.

Test For Measuring End Group Content

35

The amino end group content was determined by dissolving about 2.0 grams of a polymer in about 60 cc of a phenol-methanol mixture (68:32 wt%) at 60°C. The solution was then titrated with about 0.20 N HCl at about 25°C by a potentiometric method, wherein
40 the endpoint was determined by a steep potential increase.

The carboxylic end group content was determined by dissolving about 0.30 grams of a polymer in about 40 cc of a mixture of benzyl alcohol at 180°C. The solution was then titrated with about 0.03 N
45 t-butyl ammonium hydroxide at about 80°C to about 100°C by a po-

tentiometric method, wherein the endpoint was determined by a steep potential increase.

Xenon Arc (Ultraviolet Light, "UV") Exposure:

5

Knit tubes are exposed according to AATCC Test Method 16-1998, Option E: "Water-Cooled Xenon-Arc Lamp, Continuous Light" to 2125 kJ (500 hours) in 425 kJ (100 hour) increments. Following exposure, the tenacity of the samples is measured by the single
10 strand method wherein single strand yarn specimens are broken at a constant rate of extension using an INSTRON™ tensile testing machine. Units are given in grams per denier (g/den.).

Ozone and NO_x Exposure:

15

Knit tubes are tested according to AATCC Test Method 129-1996, "Colorfastness to Ozone in the Atmosphere Under High Humidities" and AATCC Test Method 164-1992, "Colorfastness to oxides of Nitrogen in the Atmosphere Under High Humidities". Data in the form
20 of total color difference (ΔE) is collected at 1, 2, 3, 4, 6 and 8 cycles.

Total Color Difference (ΔE):

25 Color measurements are made using Applied Color Systems (ACS) Spectrophotometer generating 1976 CIE LAB (D6500 illuminant, 10 degree observer) values. Delta E or ΔE (total color difference) calculations are made against unexposed controls. Details of CIE LAB measurements and calculation of total color difference (ΔE)
30 are found in the color science literature, for example, Billmeyer and Saltzman, Principles of Color Technology, 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York, (1981). Larger ΔE values indicate more color change and, therefore, more degradation in the colored fiber properties. CIE LAB color data is composed of measurements along
35 three axes in three-dimensional space. L* is a quantification of lightness. Higher values are lighter. a* is the red-green axis with positive numbers being more red. b* is the yellow-blue axis with positive numbers being more yellow.

40 Strength Retention Test

The strength retention test used to determine yarn strength after exposure to ultraviolet (UV) light is described herein. Fabric samples were exposed to UV light as described in the AATCC Test
45 Method 16-1998, Option E described above. The strength of yarn raveled from the knit fabric prior to exposure, as well as, yarn raveled from the knit fabric after exposure to UV light was mea-

sured using an INSTRON™ machine, Model No. 4502. The strength retention was determined as shown below:

$$\text{Strength Retention \%} = \frac{(\text{Yarn Strength After UV Exposure})}{(\text{Yarn Strength Prior to UV Exposure})} \times 100$$

EXAMPLE 1

10

Preparation of a Polyamide Containing No Light-Stabilizing Moieties

A nylon 6 polymer (RV 2.7) was formed in a polymerization reaction. The following reactants were charged into a 250-liter autoclave: 75 kg caprolactam, 1800 g water, and 112.5 g (0.15 weight percent) of propionic acid. The mixture was heated to about 270°C in one hour, while the pressure increased to about 60 psi (3,102 mm Hg). After holding the mixture at about 60 psi (3,102 mm Hg) for about 30 minutes, the pressure was slowly released. To accelerate polymerization, the system was placed under a vacuum of about 9.67 psi (500 mm Hg) for the last 15 minutes. The polymer was then extruded under a positive nitrogen pressure and cut into chips. The chips were washed with hot water (about 90°C) and dried in a tumble dryer. The amino end group content measured about 37 meq/kg, and the carboxylic end group content measured about 50 meq/kg.

EXAMPLE 2

30

Preparation of a Polyamide Containing TAD Light-Stabilizing Moieties

A light-stabilized nylon 6 polymer was formed in a polymerization reaction. The following reactants were charged into a 250-liter autoclave: 75 kg caprolactam, 1800 g water, and 394 g (5.25 weight percent) of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD). The mixture was heated to about 270°C in one hour, while the pressure increased to about 60 psi (3,102 mm Hg). After holding the mixture at about 60 psi (3,102 mm Hg) for about 30 minutes, the pressure was slowly released. To accelerate polymerization, the system was placed under a vacuum of about 8.70 psi (450 mm Hg) for about 90 minutes. The polymer was then extruded under a positive nitrogen pressure and cut into chips. The chips were washed with hot water (about 90°C) and dried in a tumble dryer. The relative viscosity of the polymer was 1.46. The amino end group con-

tent was too high to measure, and the carboxylic end group content measured about 11 meq/kg.

EXAMPLE 3

5

Preparation of a Polyamide Containing TAD Light-Stabilizing Moieties and Adipic Acid Chain Regulator

A light-stabilized nylon 6 polymer was formed in a polymerization
10 reaction. The following reactants were charged into a 250-liter autoclave: 50 kg caprolactam, 802 g water, 2.89 kg (5.25 weight percent) of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD), and 1.24 kg adipic acid (2.25 weight percent). The mixture was heated to about 270°C in one hour, while the pressure increased to about 60
15 psi (3,102 mm Hg). After holding the mixture at about 60 psi (3,102 mm Hg) for about 30 minutes, the pressure was slowly released. To accelerate polymerization, the system was placed under a vacuum of about 8.70 psi (450 mm Hg) for about 90 minutes. The polymer was then extruded under a positive nitrogen pressure and
20 cut into chips. The chips were washed with hot water (about 90°C) and dried in a tumble dryer. The relative viscosity of the polymer was 1.46. The amino end group content was too high to measure, and the carboxylic end group content measured about 49 meq/kg.

25

EXAMPLE 4**Preparation of a Polyamide Containing TAD Light-Stabilizing Moieties and Terephthalic Acid Chain Regulator**

30

A light-stabilized nylon 6 polymer was formed in a polymerization reaction. The following reactants were charged into a 250-liter autoclave: 50 kg caprolactam, 813 g water, 2.89 kg (5.25 weight percent) of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD), and 1.37
35 kg (2.5 weight percent) of terephthalic acid (TPA). The mixture was heated to about 270°C in one hour, while the pressure increased to about 60 psi (3,102 mm Hg). After holding the mixture at about 60 psi (3,102 mm Hg) for about 30 minutes, the pressure was slowly released. To accelerate polymerization, the system was
40 placed under a vacuum of about 8.70 psi (450 mm Hg) for about 90 minutes. The polymer was then extruded under a positive nitrogen pressure and cut into chips. The chips were washed with hot water (about 90°C) and dried in a tumble dryer. The relative viscosity of the polymer was 1.48. The amino end group content was too high
45 to measure, and the carboxylic end group content measured about 42 meq/kg.

EXAMPLE 5

Preparation of Solution-Dyed Nylon Fibers From Polymer Blends

5 Nylon-6 host polymer (BS700F available from BASF Corporation, Mt. Olive, NJ) was extruded at 260°C to 265°C along with Opal Gray color concentrate and an amount of light-stabilized polymer produced in Examples 2-4 above using a small-scale extruder. The above-mentioned components were fed to a spinning machine through
10 volumetric feeders. The resulting filaments contained 0.15 weight percent TAD, based on the total weight of the polymer-forming components.

The extruded filaments were cooled and solidified by a stream of
15 quench air at 15°C. After the application of a spin finish, the yarns were drawn at a draw ratio of 3.3 and textured in a texture jet at 215°C. The yarns were taken off at a draw roll speed of about 2350 m/min. The final yarns had a yarn construction of 1288 denier/58 filaments.

20

EXAMPLE 6

Testing of Nylon Fibers

25 Knitted fabric samples were produced by knitting fabrics using the three types of yarns produced in Example 5. Fabrics were knitted on a knitting machine, Model 6-CK, manufactured by L-R Machine Sales, Inc. (Chickamauga, GA) using the following settings: 6 inch-diameter, and 90 needles. The strength retention of
30 yarn samples removed from the fabric samples were measured after exposure to UV light according to AATCC 16E Test Method described above.

Knit tubes were tested for tenacity, strength retention, and colorfastness according to the test methods described above. The
35 tenacity, strength retention, and colorfastness data is presented in Tables 1-3 below. As used in Tables 1-3 below, the designations "W" and "U" are used to describe "washed chips" and "unwashed chips" respectively.

40

45

Table 1. Tenacity Data of Yarns Formed From Polymer Blends

(Units - g/den.)

5	Sample	LS Polymer	Addition Polymer	Orig.	100 hrs	200 hrs	300 hrs	400 hrs
	1	-	BS700F	2.9	2.7	2.5	1.9	-
	2	Ex. 2	BS700F	2.6	2.5	2.5	2.4	2.3
	3	Ex. 3	BS700F	2.7	2.5	2.4	2.3	2.3
10	4	Ex. 4W	BS700F	2.7	2.6	2.5	2.4	2.2
	5	Ex. 4U	BS700F	2.8	2.6	2.4	2.2	2.5

Table 2. Strength Retention Data of Yarns Formed From Polymer Blends

15	Sample	LS Polymer	Addition Polymer	Orig.	100 hrs	200 hrs	300 hrs	400 hrs
	1	-	BS700F	100%	94%	86%	66%	-
	2	Ex. 2	BS700F	96%	96%	92%	88%	96%
	3	Ex. 3	BS700F	93%	89%	85%	85%	93%
20	4	Ex. 4W	BS700F	96%	93%	89%	81%	96%
	5	Ex. 4U	BS700F	93%	86%	79%	89%	93%

Table 3. Colorfastness (ΔE) Data of Yarns Formed From Polymer Blends

25	Sample	LS Polymer	Addition Polymer	Orig.	100 hrs	200 hrs	300 hrs	400 hrs
	1	-	BS700F	-	-	-	-	-
	2	Ex. 2	BS700F	2.00	2.27	2.42	2.53	2.00
	3	Ex. 3	BS700F	1.87	2.30	2.36	2.51	1.87
30	4	Ex. 4W	BS700F	1.87	2.23	2.44	2.48	1.87
	5	Ex. 4U	BS700F	1.93	2.24	2.37	2.50	1.93

As indicated by the data in Tables 1-3, yarns made according to the present invention have improved photostability, as measured by yarn tenacity, and strength retention, when compared to the photostability of conventional polyamide yarns.

While the specification has been described in detail with respect to specific embodiments thereof, it will be appreciated that those skilled in the art, upon attaining an understanding of the foregoing, may readily conceive of alterations to, variations of, and equivalents to these embodiments. Accordingly, the scope of the present invention should be assessed as that of the appended claims and any equivalents thereto.

Claims

What is claimed is:

5

1. A light-stabilized polymer comprising at least 2 wt% of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer, based on a total weight of polymer-forming components.

10

2. The light-stabilized polymer of Claim 1, wherein the one or more light-stabilizing moieties are present in an amount ranging from about 2.5 wt% to about 15 wt%, based on the total weight of polymer-forming components.

15

3. The light-stabilized polymer of Claim 2, wherein the one or more light-stabilizing moieties are present in an amount ranging from about 3.0 wt% to about 10 wt%, based on the total weight of polymer-forming components.

20

4. The light-stabilized polymer of Claim 3, wherein the one or more light-stabilizing moieties are present in an amount ranging from about 5.0 wt% to about 10 wt%, based on the total weight of polymer-forming components.

25

5. The light-stabilized polymer of Claim 1, wherein the one or more light-stabilizing moieties are formed from one or more hindered amines, hindered phosphites, hindered phosphonites, hindered phenols, or a combination thereof.

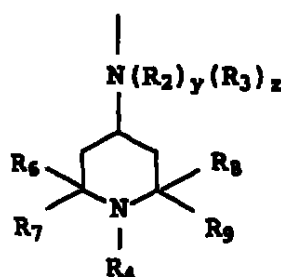
30

6. The light-stabilized polymer of Claim 5, wherein the one or more light-stabilizing moieties are formed from one or more hindered amines.

35

7. The light-stabilized polymer of Claim 6, wherein the one or more light-stabilizing moieties have a chemical structure:

40



45

wherein:

R_2 and R_3 each independently represent hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms;

5 R_4 represents hydrogen, benzyl, an alkyl group containing from 1 to 20 carbon atoms, or $-OR_5$;

R_5 represents hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 20 carbon atoms;

10 R_6 , R_7 , R_8 and R_9 each independently represent hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms; and

y and z each independently represent 0 or 1, and $(y + z)$ is equal to 1.

15

8. The light-stabilized polymer of Claim 1, wherein the one or more light-stabilizing moieties comprise derivatives of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine.

20 9. The light-stabilized polymer of Claim 1, wherein the polymer is formed from caprolactam monomers, and 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine.

25 10. The light-stabilized polymer of Claim 1, wherein the polymer is formed from caprolactam monomers, and from about 5.0 wt% to about 10 wt% of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, based on the total weight of caprolactam monomers.

30 11. A method of making the light-stabilized polymer of Claim 1, wherein the method comprises:

35 polymerizing a mixture of one or more polymer-forming monomers and at least 2 wt% of one or more light-stabilizing compounds, based on a total weight of the polymer-forming components.

40 12. The method of Claim 11, wherein the mixture comprises one or more polyamide-forming monomers and from about 5.0 wt% to about 10 wt% of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, based on a total weight of the polymer-forming components.

13. A method of making a thermoformable article comprising shaping the light-stabilized polymer of Claim 1.

45 14. A method of making a thermoformable article comprising:

- forming a light-stabilized polymer having from about 2.5 to about 15.0 weight percent of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain, wherein the weight of the one or more light-stabilizing moieties is based on a total weight of polymer-forming components;
- blending the light-stabilized polymer with one or more additional polymers, which are substantially free of light-stabilizing moieties, to form a polymer blend; and
- shaping the polymer blend to form a light-stabilized polymer blend having a weight percent of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along one or more polymer chains of less than about 2.0 weight percent, based on the weight of the polymer blend.
15. The method of Claim 14, wherein the light-stabilized polymer is formed from caprolactam monomers and 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine; and the one or more additional polymers comprise polyamide having no light-stabilizing moieties covalently bonded along the polyamide chain.
16. The method of Claim 15, wherein the weight percent of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine moieties covalently bonded along one or more polymer chains is from about 0.08 to about 0.40 weight percent, based on the weight of the polymer blend.
17. The method of Claim 16, wherein the weight percent of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine moieties covalently bonded along one or more polymer chains is from about 0.10 to about 0.30 weight percent, based on the weight of the polymer blend.
18. The method of Claim 16, wherein the weight percent of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine moieties covalently bonded along one or more polymer chains is about 0.15 weight percent, based on the weight of the polymer blend.
19. The method of Claim 14, wherein the shaping step is an extrusion step.
20. A fiber formed from the method of Claim 19.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/EP 02/05591

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/00 C08K5/3435 C08K5/526 C08K5/5317 C08L77/02
//(C08K5/00,5:13,5:3435,5:526,5:5317)

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 C08K C08L

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 50610 A (BASF CORP) 12 November 1998 (1998-11-12) claims 1,2,4-7,16-18,20,21	1-20
X	US 6 136 433 A (BAILEY BOBBY J ET AL) 24 October 2000 (2000-10-24) cited in the application claims	1-20
X	US 6 218 452 B1 (KAUL BANSAL LAL ET AL) 17 April 2001 (2001-04-17) column 16, line 55 -column 17, line 62	1-8, 11-14, 16,20
X	WO 91 03511 A (SANDOZ LTD ;SANDOZ AG (DE)) 21 March 1991 (1991-03-21) the whole document	1-8, 11-14, 19,20
-/-		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

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

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

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

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

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

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 2002

Date of mailing of the international search report

13.11.2002

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Russell, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/05591

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 232 131 A (RODY JEAN ET AL) 4 November 1980 (1980-11-04) claims 1,9,19-21	1,5,7-9, 11,14,19
X	US 4 395 508 A (NELLI GIUSEPPE ET AL) 26 July 1983 (1983-07-26) column 1, line 65 -column 2, line 57; claims	1,5-8, 11,13,14
X	US 6 150 496 A (BREINER ULRIKE ET AL) 21 November 2000 (2000-11-21) cited in the application	16-18
A	the whole document	1-15,19, 20
X	GB 1 202 698 A (DAVY GEOFFREY SPENCER) 19 August 1970 (1970-08-19) the whole document	1-5,11, 13,14, 19,20
X	US 3 819 573 A (ACKERMANN J ET AL) 25 June 1974 (1974-06-25) column 2, line 61 - line 67 column 3, line 28 - line 32; example 1 claims	1-5,11, 13,14,19
X	US 3 437 641 A (LENZ JURGEN ET AL) 8 April 1969 (1969-04-08) example I claims	1-5,11, 13,14, 19,20
X	US 5 132 391 A (CARICO JOEY C ET AL) 21 July 1992 (1992-07-21) column 5, line 21 - line 26 claims	1-5,11, 13,14,19
X	GB 992 736 A (GEIGY AG J R) 19 May 1965 (1965-05-19) claims 1,3,6	1-5,11, 13,14, 19,20
A	US 3 644 280 A (TAZEWELL JOSEPH H) 22 February 1972 (1972-02-22) claim 6; example	1,11,13, 14,20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 02/05591

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

Claims searched partially: 1-6, 11, 13, 14, 19, 20

Claims searched fully: 7-10, 15-18

Reasons for limitation of search:

Present independent claims 1, 11, 14, and 20 relate to an extremely large number of possible light-stabilized polymers, methods for their production, and fibers made therefrom. In fact, the claims contain many options for the choice of light-stabilizing moiety, polymer-forming components, and additional polymers (claim 14).

The term "light-stabilizing moiety" (claim 1) is more fully defined in claim 5 (hindered amines/phenols/phosphites/phosphonites and combinations thereof), and even more specifically in claim 6 (HALS). These claims, nevertheless, still encompass a vast number of possible compounds. Claims 7 to 10 provide more definable compounds, for the case of HALS compounds. The term "polymer-forming components" encompasses an exhaustive amount of possibilities for monomeric constituents known to the skilled person. The term is further concised in claims 9, 10, and 15-18 as being a caprolactam monomer.

Support within the meaning of Art. 6 PCT and disclosure within the meaning of Art. 5 PCT is to be found, however, for only a very small proportion of the compounds, methods, and fibers claimed (see pages 4-6; Examples of the specification). In the present case, the claims so lack support, and the application so lacks disclosure, that a meaningful search over the whole of the claimed scope is impossible. Consequently, the search has been carried out for those parts of the claims which appear to be supported and disclosed, namely those parts relating to those stabilizer moieties (pages 4-6; Examples; claims 7-10, 12, and 15-18), and polymer-forming components (pages 3-4; Examples; claims 9, 10, 15-18) which are explicitly disclosed.

'Refer also to extra sheet on non-unity!.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ASV 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-20

A light stabilized polymer comprising at least 2 wt.% of one or more (1) HALS light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer, a method of its production, a method of forming a thermoformable article, and a fiber formed from it.

2. Claims: 1-5,11,13,14,19,20

A light stabilized polymer comprising at least 2 wt.% of one or more (2) hindered phosphites as light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer, a method of its production, a method of forming a thermoformable article, and a fiber formed from it.

3. Claims: 1-5,11,13,14,19,20

A light stabilized polymer comprising at least 2 wt.% of one or more (3) hindered phosphonites as light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer, a method of its production, a method of forming a thermoformable article, and a fiber formed from it.

4. Claims: 1-5,11,13,14,19,20

A light stabilized polymer comprising at least 2 wt.% of one or more (4) hindered phenols as light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer, a method of its production, a method of forming a thermoformable article, and a fiber formed from it.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/05591

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9850610	A	12-11-1998	BG 63574 B1	31-05-2002
			BG 103868 A	31-07-2000
			BR 9809015 A	01-08-2000
			CA 2232359 A1	01-11-1998
			CN 1254389 T	24-05-2000
			DE 69804440 D1	02-05-2002
			DE 69804440 T2	17-10-2002
			WO 9850610 A1	12-11-1998
			EP 0979320 A1	16-02-2000
			HU 0002967 A2	28-12-2000
			JP 2001522418 T	13-11-2001
			PL 336573 A1	03-07-2000
			SK 140399 A3	14-08-2000
			TR 9902670 T2	21-06-2000
			US 6358458 B1	19-03-2002
			ZA 9803642 A	01-11-1999
US 6136433	A	24-10-2000	US 6358458 B1	19-03-2002
US 6218452	B1	17-04-2001	DE 3901717 A1	26-07-1990
			DE 3901716 A1	26-07-1990
			DE 3930089 A1	21-03-1991
			US 5932640 A	03-08-1999
			US 6441088 B1	27-08-2002
			BG 61860 B2	31-07-1998
			BR 9000241 A	20-11-1990
			CN 1045109 A ,B	05-09-1990
			DE 69025963 D1	25-04-1996
			DE 69025963 T2	21-11-1996
			DE 69032665 D1	22-10-1998
			DE 69032665 T2	25-02-1999
			EP 0379470 A2	25-07-1990
			EP 0618256 A2	05-10-1994
			ES 2087141 T3	16-07-1996
			ES 2120545 T3	01-11-1998
			HK 1012654 A1	07-04-2000
			JP 2265966 A	30-10-1990
			JP 3041819 B2	15-05-2000
			KR 199220 B1	15-06-1999
			SK 30790 A3	12-07-1999
			TR 28862 A	23-09-1997
			DE 69007092 D1	07-04-1994
			DE 69007092 T2	21-07-1994
			WO 9103511 A1	21-03-1991
			EP 0461206 A1	18-12-1991
			HK 34797 A	27-03-1997
			JP 3041823 B2	15-05-2000
			JP 4501881 T	02-04-1992
			US 5470921 A	28-11-1995
			CH 687283 A3	15-11-1996
			DE 4131926 A1	09-04-1992
			FR 2667627 A1	10-04-1992
			GB 2248451 A ,B	08-04-1992
			IT 1249712 B	09-03-1995
			JP 6346385 A	20-12-1994
WO 9103511	A	21-03-1991	DE 3930089 A1	21-03-1991
			DE 3932912 A1	11-04-1991

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 02/05591

33

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9103511	A	BG 61860 B2	31-07-1998
		BR 9000241 A	20-11-1990
		CN 1045109 A ,B	05-09-1990
		DE 69007092 D1	07-04-1994
		DE 69007092 T2	21-07-1994
		DE 69025963 D1	25-04-1996
		DE 69025963 T2	21-11-1996
		DE 69032665 D1	22-10-1998
		DE 69032665 T2	25-02-1999
		WO 9103511 A1	21-03-1991
		EP 0379470 A2	25-07-1990
		EP 0461206 A1	18-12-1991
		EP 0618256 A2	05-10-1994
		ES 2087141 T3	16-07-1996
		ES 2120545 T3	01-11-1998
		HK 34797 A	27-03-1997
		HK 1012654 A1	07-04-2000
		JP 2265966 A	30-10-1990
		JP 3041819 B2	15-05-2000
		JP 3041823 B2	15-05-2000
		JP 4501881 T	02-04-1992
		KR 199220 B1	15-06-1999
		SK 30790 A3	12-07-1999
		TR 28862 A	23-09-1997
		US 5470921 A	28-11-1995
		US 6218452 B1	17-04-2001
		US 6441088 B1	27-08-2002
		US 5932640 A	03-08-1999
US 4232131	A 04-11-1980	CH 626109 A5	30-10-1981
		AU 515669 B2	16-04-1981
		AU 2502877 A	16-11-1978
		BE 854489 A1	14-11-1977
		CA 1126446 A1	22-06-1982
		DE 2719131 A1	01-12-1977
		DE 2760429 C2	17-05-1990
		FR 2351144 A1	09-12-1977
		GB 1568839 A	04-06-1980
		HK 42283 A	21-10-1983
		IT 1084033 B	25-05-1985
		JP 1490164 C	07-04-1989
		JP 52141883 A	26-11-1977
		JP 63035658 B	15-07-1988
		JP 1600778 C	31-01-1991
		JP 2023580 B	24-05-1990
		JP 61118437 A	05-06-1986
		MY 25084 A	31-12-1984
		NL 7705092 A ,B,	15-11-1977
		SG 28983 G	19-04-1984
		SU 1131472 A3	23-12-1984
		US 4299926 A	10-11-1981
		US 4233412 A	11-11-1980
		US 4260691 A	07-04-1981
		US 4233410 A	11-11-1980
		US 4260689 A	07-04-1981
US 4395508	A 26-07-1983	IT 1165130 B	22-04-1987
		DE 3067123 D1	26-04-1984

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/05591

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4395508	A	EP 0022501 A1	21-01-1981
		JP 1505261 C	13-07-1989
		JP 56022766 A	03-03-1981
		JP 63054706 B	28-10-1988
US 6150496	A 21-11-2000	AU 2725499 A	30-08-1999
		BG 104495 A	31-01-2001
		BR 9906843 A	17-10-2000
		CA 2320338 A1	19-08-1999
		CN 1290277 T	04-04-2001
		DE 69901486 D1	20-06-2002
		DE 69901486 T2	29-08-2002
		WO 9941297 A1	19-08-1999
		EP 1053272 A1	22-11-2000
		HU 0100700 A2	28-06-2001
		JP 2002503738 T	05-02-2002
		PL 342368 A1	04-06-2001
		SI 1053272 T1	31-08-2002
		SK 6362000 A3	12-02-2001
		TR 200002324 T2	21-12-2000
		ZA 9901130 A	14-08-2000
GB 1202698	A 19-08-1970	BE 705780 A	29-04-1968
		CH 488768 A	15-04-1970
		DE 1745008 A1	10-02-1972
		FR 1558350 A	28-02-1969
		NL 6714586 A	29-04-1968
US 3819573	A 25-06-1974	CA 963992 A1	04-03-1975
		CH 573958 A5	31-03-1976
		DE 2156074 A1	18-05-1972
		FR 2117092 A5	21-07-1972
		GB 1377991 A	18-12-1974
		JP 50036858 B	28-11-1975
		NL 7115501 A ,C	16-05-1972
		YU 284271 A1	18-06-1982
US 3437641	A 08-04-1969	DE 1232735 B	19-01-1967
		AT 262223 B	10-06-1968
		BE 677106 A	18-07-1966
		CH 466563 A	15-12-1968
		FR 1470218 A	17-02-1967
		GB 1125633 A	28-08-1968
		NL 6602666 A	05-09-1966
US 5132391	A 21-07-1992	US 5338606 A	16-08-1994
		WO 9200340 A1	09-01-1992
		US 5370938 A	06-12-1994
GB 992736	A 19-05-1965	CH 433743 A	15-04-1967
		BE 641075 A	10-06-1964
		CH 433745 A	15-04-1967
		DE 1495945 A1	05-02-1970
		DE 1795554 A1	13-01-1972
		FR 1377065 A	31-10-1964
		NL 137487 C	
		NL 301602 A	

Light-Stabilized Polymeric Articles And Methods Of Making The Same

5 Description

The present invention is directed to light-stabilized polymers and articles made therefrom. The present invention is also directed to a method of making light-stabilized polymers and articles
10 containing the same.

Much effort has been directed at improving the light stability of polymers, such as polyamides. One method of improving the light stability of polymers is to incorporate one or more components
15 into the polymer structure, wherein the one or more components comprise a light-stabilizing moiety. When present in the polymer chain of the resulting polymer, the light-stabilizing moiety provides enhanced light stability to the polymer. For example, nylon and nylon fibers formed by the polymerization of caprolactam in
20 the presence of a hindered piperidine compound such as 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD) exhibit improved light stability due to the light-stabilizing TAD moiety as taught in U.S. Patents Nos. 5,851,238; 6,136,433; and 6,150,496, all of which are assigned to BASF Corporation, Mt. Olive, NJ, the entirety of all of which is incorporated herein by reference.
25

In the above-mentioned BASF patents, the concentration of TAD moieties along a light-stabilized polymer chain is less than 2 weight percent. In most cases, light-stabilizing properties are
30 obtained when the TAD concentration is less than about 0.5 weight percent, based on the weight of the polymer-forming monomers.

In some countries around the world, for example China, the capacity for manufacturing light-stabilized polymers containing hindered amine compounds, such as TAD, is limited or does not exist
35 at all. Because of the tight supply of light-stabilized polymer in the world market, only a limited amount of light-stabilized polymer can be sold to these countries.

40 Further, the manufacturing capacity for producing light-stabilized polymers in the form of films and/or fibers is limited. Typically, when a manufacturing facility is set up to produce a particular light-stabilized polymer film or fiber, the facility produces the particular light-stabilized polymer film or fiber in
45 great quantity to optimize manufacturing efficiency, and to minimize downtime resulting from changes in product line. Any way to

improve manufacturing capacity and/or flexibility would benefit the film and fiber industry.

What is needed in the art is a method of making light-stabilized polymers and light-stabilized article such that manufacturing capacity and/or flexibility is improved.

The present invention addresses some of the difficulties and problems discussed above by the discovery of a method of making light-stabilized polymers and light-stabilized article, wherein the method improves manufacturing capacity and flexibility. The method comprises forming a "stock material" in the form of a light-stabilized polymer having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain. The stock material (i.e., the light-stabilized polymer having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain) may be used as is, or may be further processed with one or more additional polymeric materials to form a thermoformable article, such as a film or fiber. The method of the present invention produces a single stock material, which may be used as is or with additional materials, improving manufacturing capacity and flexibility.

Accordingly, the present invention is directed to light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain.

The present invention is also directed to a method of making light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain.

The present invention is also directed to a method of making thermoformable articles, wherein the method comprises forming one or more light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain, and blending the one or more light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain with one or more additional polymeric materials to form a polymer blend, wherein the one or more additional polymeric materials are substantially free from light-stabilizing moieties.

The present invention is further directed to a method of doing business, wherein the method comprises the step of offering for sale a light-stabilized polymer having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain. The method of doing business may further comprise mixing

the light-stabilized polymer having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain with one or more additional polymeric materials, wherein the one or more additional polymeric materials are free from
5 light-stabilizing moieties.

These and other features and advantages of the present invention will become apparent after a review of the following detailed description of the disclosed embodiments and the appended claims.
10

To promote an understanding of the principles of the present invention, descriptions of specific embodiments of the invention follow and specific language is used to describe the specific em-
15 bodiments. It will nevertheless be understood that no limitation of the scope of the invention is intended by the use of specific language. Alterations, further modifications, and such further applications of the principles of the invention discussed are contemplated as would normally occur to one ordinarily skilled in
20 the art to which the invention pertains.

One aspect of the present invention is directed to light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain. As used herein,
25 the term "high concentration" refers to a concentration of greater than about 2 weight percent of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain, based on the total weight of the polymer forming monomers and the light-stabilizing moiety-containing compounds. Desirably, the light-stabilized polymers comprise from about 2.5 to about 15 weight percent
30 of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain, based on the total weight of the polymer forming monomers and the light-stabilizing moiety-containing compounds. More desirably, the light-stabilized polymers comprise from about 3 to about 10 weight percent of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain, based on the total weight of the polymer forming monomers and the light-stabilizing moiety-containing compounds. Even more desirably, the light-stabilized polymers comprise from about 5 to about
40 10 weight percent of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain, based on the total weight of the polymer forming monomers and the light-stabilizing moiety-containing compounds.

45 The light-stabilized polymers of the present invention may be formed from a variety of monomers and light-stabilizing moieties. Suitable monomers for use in the present invention include, but

4

are not limited to, polyamide-forming monomers such as diamine compounds, dicarboxylic acids, dicarboxylic acid diamine salts, caprolactam monomers, and combinations thereof; polyester-forming monomers; polyurethane-forming monomers; and polyimide-forming monomers.

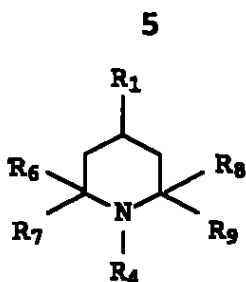
In one embodiment of the present invention, the light-stabilized polymers are formed from polyamide-forming monomers. The light-stabilized polyamides may be formed from caprolactam monomers, at least one diamine compound, at least one dicarboxylic acid, at least one dicarboxylic acid diamine salt, and combinations thereof. Desirably, the light-stabilized polyamides are formed from caprolactam monomers; at least one diamine compound selected from hexamethylenediamine and tetramethylenediamine; at least one dicarboxylic acid selected from adipic acid, sebacic acid, and terephthalic acid; and combinations thereof. More desirably, the light-stabilized polyamides are formed from caprolactam monomers; at least one dicarboxylic acid selected from adipic acid and terephthalic acid; and combinations thereof.

In a further embodiment of the present invention, the light-stabilized polymers comprise one of the following polyamides having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain: nylon 6, nylon 6/6, nylon 4/6, nylon 6/10, or aromatic nylons such as, poly(meta-phenylene isophthalamide) and poly(para-phenylene terephthalamide). Suitable polyamides include, but are not limited to, polyamides disclosed in U.S. Patent No. 3,287,324 to Sweeny and U.S. Patent No. 3,671,542 to Kwoleck, both of which are incorporated herein by reference, as well as, polyamides disclosed in U.S. Patents Nos. 5,851,238; 6,136,433; and 6,150,496, all of which are assigned to BASF Corporation, Mt. Olive, NJ, and all of which are incorporated herein by reference.

One or more light-stabilizing moieties may be covalently bonded to the polymers described above. Suitable light-stabilizing moieties for use in the present invention include, but are not limited to, hindered amines, hindered phosphites, hindered phosphonites, and hindered phenols, and a combination thereof. Suitable hindered amines for use in the present invention include, but are not limited to, amines having a chemical structure as shown in Formula I below:

39

5



wherein

R₁ represents -NR₂R₃;

10

R₂ and R₃ each independently represent hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms;

R₄ represents hydrogen, benzyl, an alkyl group containing from 1 to 20 carbon atoms, or -OR₅;

R₅ represents hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 20 carbon atoms; and

R₆, R₇, R₈ and R₉ each independently represent hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms. Other suitable hindered amines include, but are not limited to, aromatic hindered amines sold under the trade designations NYLOSTABTM S-EED from Clariant Corporation (Charlotte, NC); and TINUVIN[®] 765, TINUVIN[®] 770, and TINUVIN[®] 622 available from Ciba Specialty Chemicals Corporation (Tarrytown, NY).

Suitable hindered phosphites and phosphonites for use in the present invention include, but are not limited to, hindered phosphites and hindered phosphonites sold under the trade designations IRGAFOS[®] 168, IRGAFOS[®] TNPP, and IRGAFOS[®] P-EPQ, all of which are available from Ciba Specialty Chemicals Corporation (Tarrytown, NY).

Suitable hindered phenols for use in the present invention include, but are not limited to, hindered phenols sold under the trade designations IRGANOX[®] 245, IRGANOX[®] 1098, IRGANOX[®] 259, IRGANOX[®] 1135, IRGANOX[®] 1010, IRGANOX[®] 1222, IRGANOX[®] 1076, IRGANOX[®] 1330, IRGANOX[®] 1425, and IRGANOX[®] MD1024, all of which are available from Ciba Specialty Chemicals Corporation (Tarrytown, NY).

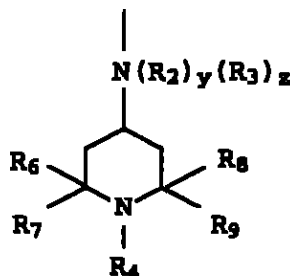
Suitable blends, such as blends of hindered phenols and phosphites, for use in the present invention include, but are not limited to, compositions sold under the trade designations IRGANOX[®] B215, IRGANOX[®] B225, IRGANOX[®] B561, IRGANOX[®] B900, and IRGANOX[®]

B1171, all of which are available from Ciba Specialty Chemicals Corporation (Tarrytown, NY).

Desirably, the one or more light-stabilizing compounds comprise 5 hindered amines having a chemical structure as shown in Formula 1 above. More desirably, the one or more light-stabilizing compounds comprise hindered amines having a chemical structure as shown in Formula 1 above wherein R_1 represents $-NR_2R_3$; R_2 and R_3 each independently represent hydrogen; R_4 represents hydrogen, 10 benzyl, or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms; and R_6 , R_7 , R_8 and R_9 each independently represent hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms. Even more desirably, the one or more light-stabilizing compounds comprise 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD).

15 In one desired embodiment of the present invention, the light-stabilized polymers are formed from one or more polymer-forming monomers as described above and one or more light-stabilizing hindered amines having a chemical structure as shown in Formula I 20 above. The resulting polymer comprises one or more moieties represented by Formula II below:

25



30 wherein

R_2 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 , R_8 and R_9 are as defined above; and

y and z each independently represent 0 or 1 with the total of (y 35 + z) being equal to 1.

More desirably, the light-stabilized polymers are formed from one or more polymer-forming monomers as described above and one or more light-stabilizing hindered amine moieties having a chemical 40 structure as shown in Formula II wherein R_2 represents hydrogen; R_4 represents hydrogen, benzyl, or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms; R_6 , R_7 , R_8 and R_9 each independently represent hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms; y is 1; and z is 0. Even more desirably, the light-stabi- 45 lized polymers are formed from one or more polymer-forming monomers as described above and one or more light-stabilizing hindered amine moieties having a chemical structure as shown in For-

mula II wherein R_2 represents hydrogen; R_4 represents hydrogen, benzyl, or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms; R_5 , R_7 , R_8 and R_9 each represent a methyl group; y is 1; and z is 0.

- 5 In one desired embodiment of the present invention, the light-stabilized polymers are formed from one or more polyamide-forming monomers as described above and one or more light-stabilizing moieties covalently bonded to the resulting polyamide. Desirably, the light-stabilized polymers are formed from one or more caprolactam monomers, and 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD).
10 It has been determined that a desired composition for making light-stabilized polyamide comprises from about 2.5 to about 15 weight percent of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD) in caprolactam, based on the weight of caprolactam. More desirably,
15 a composition for making light-stabilized polyamide comprises from about 3.0 to about 10.0 weight percent of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD) in caprolactam, based on the weight of caprolactam. Even more desirably, a composition for making light-stabilized polyamide comprises from about 5.0 to
20 about 10.0 weight percent of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD) in caprolactam, based on the weight of caprolactam.

The present invention is also directed to a method of making light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain.
25 One suitable polymerization process for making the light-stabilized polymers of the present invention is described in U.S. Patent No. 5,149,758 to Matthies, the entirety of which is herein incorporated by reference, but with the addition of at least one or
30 more light-stabilizing compounds in the polymerization mixture. The one or more light-stabilizing compounds and the polymer-forming monomers may be added separately or as a mixture to a reactor in which polymerization is effected.

35 In addition to the polymer-forming monomers and the one or more light-stabilizing compounds, the polymerization mixture may include other reaction components. Suitable reaction components include, but are not limited to, chain regulators, pigments, and initiators. In one embodiment of the present invention, the one or
40 more polymer-forming monomers and the one or more light-stabilizing compounds are combined with an effective amount of at least one conventional chain regulator. The chain regulator(s) acts as a molecular weight controller.

45 The particular chain regulator, or combination of chain regulators, and the amount thereof are selected according to the desired molecular weight and melt stability of the final light-stabi-

lized polymer. In the case of light-stabilized polyamides, at least one chain regulator is selected to produce a desired amino end group content of the final polyamide product and according to the desired melt stability of the final polyamide product. The
5 desired amino end group content of the final polyamide product may also depend on the desired dyeability of the yarns or fibers produced from the polyamide product. The desired melt stability of the final polyamide product may further depend on the practical requirements for the processing of the polyamide, particu-
10 larly for the spinning of the polyamide.

Suitable chain regulators for use in the present invention include, but are not limited to, monocarboxylic acids, dicarboxylic acids, amines, diamines, and combinations thereof. Suitable mono-
15 carboxylic acids include, but are not limited to, acetic acid, propionic acid, toluic acid, and benzoic acid. Suitable dicarboxylic acids include, but are not limited to, C₄-C₁₀ alkane dicarboxylic acids, particularly adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, decanedicarboxylic acid, and dodecanedioic acid; C₅-C₈ cy-
20 cloalkane dicarboxylic acids, particularly cyclohexane-1,4-dicarboxylic acid; and benzoic dicarboxylic acids, particularly isophthalic acid, terephthalic acid, and naphthalene-2,6-dicarboxylic acid. Suitable amines include, but are not limited to, hexylamine, cyclohexylamine, octylamine, benzylamine, and 2-phenylethy-
25 lamine. Suitable diamines include, but are not limited to, C₂-C₁₈ alkane diamines, particularly tetramethylene diamine, hexamethylene diamine, and dodecane diamine; C₅-C₈ cycloalkane diamines; and C₆-C₂₄ aryl diamines, particularly para-phenylene diamine, meta-phenylene diamine, meta-xylylene diamine, and para-xylylene
30 diamine. Desirably, the one or more chain regulators used in the present invention comprise one or more dicarboxylic acids or one or more diamines. The dicarboxylic acid or diamine chain regulators may be the same as or different from a dicarboxylic acid or diamine that is used as a polyamide-forming compound.

35 The one or more chain regulators may be used in an amount ranging from 0 to about 50 weight percent, based on the weight of the polymer-forming monomers. Desirably, the one or more chain regulators are used in an amount ranging from 0 to about 30 weight per-
40 cent, based on the weight of the polymer-forming monomers. More desirably, the one or more chain regulators are used in an amount ranging from about 0.01 to about 2.0 weight percent, based on the weight of the polymer-forming monomers.

45 In one embodiment of the present invention, the method of making light-stabilized polymers comprises polymerization of polymer-forming monomers in the presence of one or more light-stabilizing

compounds of Formula I and one or more pigments. Suitable pigments for use in the present invention include, but are not limited to, titanium dioxide and color-bearing compounds of organic or inorganic nature. The pigment(s) may be added to the polymer-forming monomers or to the polymerizing mixture in a desirable amount of up to about 5 weight percent, based on the weight of the polymer-forming monomers. More desirably, when present, one or more pigments are added to the polymerizing mixture in an amount ranging from about 0.01 to about 2.0 weight percent, based on the weight of the polymer-forming monomers.

The present invention is also directed to a method of making thermoformable articles, wherein the method comprises forming one or more light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain, and thermoforming the one or more light-stabilized polymers. Suitable thermoforming processes include, but are not limited to, extrusion processes, pultrusion processes, and batch molding processes. Any conventional thermoforming process and apparatus may be used to process the light-stabilized polymers of the present invention.

In one embodiment of the present invention, the method of making thermoformable articles comprises forming one or more light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain; mixing the one or more light-stabilized polymers with one or more additional polymeric materials to form a polymer mixture, wherein the one or more additional polymeric materials contain light-stabilizing moieties or are substantially free from light-stabilizing moieties; and thermoforming the polymer mixture to form a blended light-stabilized polymer. The resulting blended light-stabilized polymer contains a desired amount of one or more light-stabilizing moieties within the polymer blend.

Any thermoformable polymer may be used in combination with the one or more light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain. Suitable thermoformable polymers include, but are not limited to, polyamides, polyolefins, polyesters, polycaprolactone, ABS, and combinations thereof. The weight percent of each component in the polymer blend may vary depending upon the desired properties of the blended light-stabilized polymer. Typically, the polymer blend contains at least about 1.0 weight percent of one or more light-stabilized polymers having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer

chain, and up to about 99.5 weight percent of one or more additional polymers.

In an exemplary embodiment of the present invention, a method of making thermoformable articles in the form of a blended light-stabilized polymer comprises forming a light-stabilized polymer having from about 2.5 to about 15.0 weight percent of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain, wherein the weight of the one or more light-stabilizing moieties is based on the weight of the polymer-forming monomers; mixing the light-stabilized polymer with one or more additional polymers, which are substantially free of light-stabilizing moieties, to form a polymer blend; and co-extruding the polymer blend to form a light-stabilized polymer having a weight percent of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along a polymer chain of less than about 2.0 weight percent, based on the weight of the polymer blend. It should be noted that the above example may be used to produce a variety of polymer blends having a desired amount of light-stabilizing moieties within the blended polymer.

In one desired embodiment of the present invention, the method of making thermoformable articles in the form of a blended light-stabilized polymer comprises forming a light-stabilized polyamide having from greater than about 2.0 weight percent to about 10.0 weight percent of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD) covalently bonded along the polyamide chain, wherein the weight of TAD is based on the weight of the polyamide-forming monomers; mixing the light-stabilized polyamide with one or more additional polyamides, which are substantially free of light-stabilizing moieties, to form a polymer blend; and co-extruding the polymer blend to form a light-stabilized polyamide blend having a weight percent of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD) covalently bonded along a portion of the polyamide chains of from about 0.05 to about 2.0 weight percent, based on the weight of the polyamide blend. It should be noted that the choice of light-stabilizing compound, the starting weight percent of the light-stabilizing compound, and the final weight percent of the light-stabilizing moieties in the polymer blend of the above example may vary depending upon the desired properties of the resulting blended polymer. It should further be noted that the step of mixing may take place during a co-extrusion step, as opposed to mixing prior to an extrusion step.

The present invention is further directed to articles produced from the light-stabilized polymers and the blended light-stabilized polymers. Non-limiting examples of such articles include fi-

bers, yarns, carpets, textile fabrics, films, foams, and multi-layer articles containing one or more of the described articles. Fibers may be formed by subjecting the light-stabilized polymers of the present invention to any conventional fiber-forming process such as, for example, that disclosed in U.S. Patent No. 4,983,448 to Karageorgiou and U.S. Patent No. 5,487,860 to Kent et al., the entirety of both of which are incorporated herein by reference. One desired fiber-forming process involves rapidly spinning the light-stabilized polymers of the present invention at take-off speeds of at least about 4,000 m/min. Similarly, fabrics may be formed by subjecting the light-stabilized polymers of the present invention to any conventional fabric-forming process such as, for example, that disclosed in U.S. Patent No. 4,918,947 to Speich, the entirety of which is incorporated herein by reference.

In one embodiment of the present invention, the articles formed from the above-described light-stabilized polymers are dyed. When the light-stabilized polymer of the present invention is a light-stabilized polyamide, the light-stabilized polyamide may be dyed with conventional dyes used to dye nylons such as, for example, metalized and non-metalized acid dyes. Usual dyebath conditions for dyeing nylon may be employed. In one exemplary embodiment, a dyebath is prepared at a volume equal to about 20 times the weight of the articles to be dyed. Processing chemicals are added, which include a chelating agent to prevent the deposition or complexing of metal ions in hard water, a dye leveling agent, and, in the case of metalized acid dyes, an acid donor to slowly lower the dyebath pH. The dyestuff is added, and the dyebath pH is adjusted. The solution is heated to a desired temperature of typically about from 95°C to about 110°C at a rate of from about 0.5°C to about 3.0°C per minute and is held at that temperature for about 30 minutes to about 60 minutes. The dyebath is cooled or emptied, and the articles are thoroughly rinsed with fresh water. The dyed articles are dried in a tumble drier or an oven, such as a tenter, or are passed over heater cans. The dyed articles may then be optionally heatset to improve dimensional stability.

Alternatively, fibers made from the light-stabilized polyamides of the present invention may be solution-dyed before being formed into articles. Usual conditions for solution-dyeing nylon may be employed. In one exemplary embodiment, the light-stabilized polyamide of the present invention is melted and colored with a colorant such as a pigment, a dye, any other colored compound, or a combination thereof. The colored light-stabilized polyamide is then spun into fibers or fabric according to conventional methods

such as, for example, those disclosed in U.S. Patent No. 4,983,448 to Karageorgiou, U.S. Patent No. 5,487,860 to Kent et al., and U.S. Patent No. 4,918,947 to Speich.

5 The present invention is further directed to a method of doing business, wherein the method comprises the step of offering for sale a light-stabilized polymer having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain. The method of doing business may further comprise offering
10 for sale one or more additional polymeric materials, wherein the one or more additional polymeric materials are substantially free from light-stabilizing moieties; and mixing the light-stabilized polymer having a high concentration of light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain with the one or more
15 additional polymeric materials to form a polymer blend having a desired amount of light-stabilizing moieties along a polymer chain within the polymer blend.

The present invention is further illustrated by the following examples, which are not to be construed in any way as imposing limitations upon the scope thereof. On the contrary, it is to be clearly understood that resort may be had to various other embodiments, modifications, and equivalents thereof which, after reading the description herein, may suggest themselves to those
20 skilled in the art without departing from the spirit of the present invention and/or the scope of the appended claims.

EXAMPLES

30 The following test methods were used to determine physical and chemical properties of the polymer articles produced in the examples that follow.

Test For Measuring End Group Content

35 The amino end group content was determined by dissolving about 2.0 grams of a polymer in about 60 cc of a phenol-methanol mixture (68:32 wt%) at 60°C. The solution was then titrated with about 0.20 N HCl at about 25°C by a potentiometric method, wherein
40 the endpoint was determined by a steep potential increase.

The carboxylic end group content was determined by dissolving about 0.30 grams of a polymer in about 40 cc of a mixture of benzyl alcohol at 180°C. The solution was then titrated with about 0.03 N
45 t-butyl ammonium hydroxide at about 80°C to about 100°C by a po-

tentiometric method, wherein the endpoint was determined by a steep potential increase.

Xenon Arc (Ultraviolet Light, "UV") Exposure:

5

Knit tubes are exposed according to AATCC Test Method 16-1998, Option E: "Water-Cooled Xenon-Arc Lamp, Continuous Light" to 2125 kJ (500 hours) in 425 kJ (100 hour) increments. Following exposure, the tenacity of the samples is measured by the single strand method wherein single strand yarn specimens are broken at a constant rate of extension using an INSTRON™ tensile testing machine. Units are given in grams per denier (g/den.).

Ozone and NO_x Exposure:

15

Knit tubes are tested according to AATCC Test Method 129-1996, "Colorfastness to Ozone in the Atmosphere Under High Humidities" and AATCC Test Method 164-1992, "Colorfastness to oxides of Nitrogen in the Atmosphere Under High Humidities". Data in the form of total color difference (ΔE) is collected at 1, 2, 3, 4, 6 and 8 cycles.

Total Color Difference (ΔE):

25 Color measurements are made using Applied Color Systems (ACS) Spectrophotometer generating 1976 CIE LAB (D6500 illuminant, 10 degree observer) values. Delta E or ΔE (total color difference) calculations are made against unexposed controls. Details of CIE LAB measurements and calculation of total color difference (ΔE) are found in the color science literature, for example, Billmeyer and Saltzman, Principles of Color Technology, 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York, (1981). Larger ΔE values indicate more color change and, therefore, more degradation in the colored fiber properties. CIE LAB color data is composed of measurements along three axes in three-dimensional space. L* is a quantification of lightness. Higher values are lighter. a* is the red-green axis with positive numbers being more red. b* is the yellow-blue axis with positive numbers being more yellow.

40 Strength Retention Test

The strength retention test used to determine yarn strength after exposure to ultraviolet (UV) light is described herein. Fabric samples were exposed to UV light as described in the AATCC Test Method 16-1998, Option E described above. The strength of yarn raveled from the knit fabric prior to exposure, as well as, yarn raveled from the knit fabric after exposure to UV light was mea-

48

sured using an INSTRON™ machine, Model No. 4502. The strength retention was determined as shown below:

$$\text{Strength Retention \%} = \frac{(\text{Yarn Strength After UV Exposure})}{(\text{Yarn Strength Prior to UV Exposure})} \times 100$$

EXAMPLE 1

10

Preparation of a Polyamide Containing No Light-Stabilizing Moieties

A nylon 6 polymer (RV 2.7) was formed in a polymerization reaction. The following reactants were charged into a 250-liter autoclave: 75 kg caprolactam, 1800 g water, and 112.5 g (0.15 weight percent) of propionic acid. The mixture was heated to about 270°C in one hour, while the pressure increased to about 60 psi (3,102 mm Hg). After holding the mixture at about 60 psi (3,102 mm Hg) for about 30 minutes, the pressure was slowly released. To accelerate polymerization, the system was placed under a vacuum of about 9.67 psi (500 mm Hg) for the last 15 minutes. The polymer was then extruded under a positive nitrogen pressure and cut into chips. The chips were washed with hot water (about 90°C) and dried in a tumble dryer. The amino end group content measured about 37 meq/kg, and the carboxylic end group content measured about 50 meq/kg.

EXAMPLE 2

30

Preparation of a Polyamide Containing TAD Light-Stabilizing Moieties

A light-stabilized nylon 6 polymer was formed in a polymerization reaction. The following reactants were charged into a 250-liter autoclave: 75 kg caprolactam, 1800 g water, and 394 g (5.25 weight percent) of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD). The mixture was heated to about 270°C in one hour, while the pressure increased to about 60 psi (3,102 mm Hg). After holding the mixture at about 60 psi (3,102 mm Hg) for about 30 minutes, the pressure was slowly released. To accelerate polymerization, the system was placed under a vacuum of about 8.70 psi (450 mm Hg) for about 90 minutes. The polymer was then extruded under a positive nitrogen pressure and cut into chips. The chips were washed with hot water (about 90°C) and dried in a tumble dryer. The relative viscosity of the polymer was 1.46. The amino end group con-

tent was too high to measure, and the carboxylic end group content measured about 11 meq/kg.

EXAMPLE 3

5

Preparation of a Polyamide Containing TAD Light-Stabilizing Moieties and Adipic Acid Chain Regulator

A light-stabilized nylon 6 polymer was formed in a polymerization reaction. The following reactants were charged into a 250-liter autoclave: 50 kg caprolactam, 802 g water, 2.89 kg (5.25 weight percent) of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD), and 1.24 kg adipic acid (2.25 weight percent). The mixture was heated to about 270°C in one hour, while the pressure increased to about 60 psi (3,102 mm Hg). After holding the mixture at about 60 psi (3,102 mm Hg) for about 30 minutes, the pressure was slowly released. To accelerate polymerization, the system was placed under a vacuum of about 8.70 psi (450 mm Hg) for about 90 minutes. The polymer was then extruded under a positive nitrogen pressure and cut into chips. The chips were washed with hot water (about 90°C) and dried in a tumble dryer. The relative viscosity of the polymer was 1.46. The amino end group content was too high to measure, and the carboxylic end group content measured about 49 meq/kg.

25

EXAMPLE 4

Preparation of a Polyamide Containing TAD Light-Stabilizing Moieties and Terephthalic Acid Chain Regulator

30

A light-stabilized nylon 6 polymer was formed in a polymerization reaction. The following reactants were charged into a 250-liter autoclave: 50 kg caprolactam, 813 g water, 2.89 kg (5.25 weight percent) of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TAD), and 1.37 kg (2.5 weight percent) of terephthalic acid (TPA). The mixture was heated to about 270°C in one hour, while the pressure increased to about 60 psi (3,102 mm Hg). After holding the mixture at about 60 psi (3,102 mm Hg) for about 30 minutes, the pressure was slowly released. To accelerate polymerization, the system was placed under a vacuum of about 8.70 psi (450 mm Hg) for about 90 minutes. The polymer was then extruded under a positive nitrogen pressure and cut into chips. The chips were washed with hot water (about 90°C) and dried in a tumble dryer. The relative viscosity of the polymer was 1.48. The amino end group content was too high to measure, and the carboxylic end group content measured about 42 meq/kg.

45

EXAMPLE 5

Preparation of Solution-Dyed Nylon Fibers From Polymer Blends

5 Nylon-6 host polymer (BS700F available from BASF Corporation, Mt. Olive, NJ) was extruded at 260°C to 265°C along with Opal Gray color concentrate and an amount of light-stabilized polymer produced in Examples 2-4 above using a small-scale extruder. The above-mentioned components were fed to a spinning machine through
10 volumetric feeders. The resulting filaments contained 0.15 weight percent TAD, based on the total weight of the polymer-forming components.

The extruded filaments were cooled and solidified by a stream of
15 quench air at 15°C. After the application of a spin finish, the yarns were drawn at a draw ratio of 3.3 and textured in a texture jet at 215°C. The yarns were taken off at a draw roll speed of about 2350 m/min. The final yarns had a yarn construction of 1288 denier/58 filaments.

20

EXAMPLE 6

Testing of Nylon Fibers

25 Knitted fabric samples were produced by knitting fabrics using the three types of yarns produced in Example 5. Fabrics were knitted on a knitting machine, Model 6-CK, manufactured by L-R Machine Sales, Inc. (Chickamauga, GA) using the following settings: 6 inch-diameter, and 90 needles. The strength retention of
30 yarn samples removed from the fabric samples were measured after exposure to UV light according to AATCC 16E Test Method described above.

Knit tubes were tested for tenacity, strength retention, and colorfastness according to the test methods described above. The tenacity, strength retention, and colorfastness data is presented in Tables 1-3 below. As used in Tables 1-3 below, the designations "W" and "U" are used to describe "washed chips" and "unwashed chips" respectively.

40

45

Table 1. Tenacity Data of Yarns Formed From Polymer Blends

(Units - g/den.)

5	Sample	LS Polymer	Addition Polymer	Orig.	100 hrs	200 hrs	300 hrs	400 hrs
	1	-	BS700F	2.9	2.7	2.5	1.9	-
	2	Ex. 2	BS700F	2.6	2.5	2.5	2.4	2.3
	3	Ex. 3	BS700F	2.7	2.5	2.4	2.3	2.3
10	4	Ex. 4W	BS700F	2.7	2.6	2.5	2.4	2.2
	5	Ex. 4U	BS700F	2.8	2.6	2.4	2.2	2.5

Table 2. Strength Retention Data of Yarns Formed From Polymer Blends

15	Sample	LS Polymer	Addition Polymer	Orig.	100 hrs	200 hrs	300 hrs	400 hrs
	1	-	BS700F	100%	94%	86%	66%	-
	2	Ex. 2	BS700F	96%	96%	92%	88%	96%
	3	Ex. 3	BS700F	93%	89%	85%	85%	93%
20	4	Ex. 4W	BS700F	96%	93%	89%	81%	96%
	5	Ex. 4U	BS700F	93%	86%	79%	89%	93%

Table 3. Colorfastness (ΔE) Data of Yarns Formed From Polymer Blends

25	Sample	LS Polymer	Addition Polymer	Orig.	100 hrs	200 hrs	300 hrs	400 hrs
	1	-	BS700F	-	-	-	-	-
	2	Ex. 2	BS700F	2.00	2.27	2.42	2.53	2.00
	3	Ex. 3	BS700F	1.87	2.30	2.36	2.51	1.87
30	4	Ex. 4W	BS700F	1.87	2.23	2.44	2.48	1.87
	5	Ex. 4U	BS700F	1.93	2.24	2.37	2.50	1.93

As indicated by the data in Tables 1-3, yarns made according to the present invention have improved photostability, as measured by yarn tenacity, and strength retention, when compared to the photostability of conventional polyamide yarns.

While the specification has been described in detail with respect to specific embodiments thereof, it will be appreciated that those skilled in the art, upon attaining an understanding of the foregoing, may readily conceive of alterations to, variations of, and equivalents to these embodiments. Accordingly, the scope of the present invention should be assessed as that of the appended claims and any equivalents thereto.

Claims

What is claimed is:

5

1. A light-stabilized polymer comprising at least 2 wt% of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer, based on a total weight of polymer-forming components.

10

2. The light-stabilized polymer of Claim 1, wherein the one or more light-stabilizing moieties are present in an amount ranging from about 2.5 wt% to about 15 wt%, based on the total weight of polymer-forming components.

15

3. The light-stabilized polymer of Claim 2, wherein the one or more light-stabilizing moieties are present in an amount ranging from about 3.0 wt% to about 10 wt%, based on the total weight of polymer-forming components.

20

4. The light-stabilized polymer of Claim 3, wherein the one or more light-stabilizing moieties are present in an amount ranging from about 5.0 wt% to about 10 wt%, based on the total weight of polymer-forming components.

25

5. The light-stabilized polymer of Claim 1, wherein the one or more light-stabilizing moieties are formed from one or more hindered amines, hindered phosphites, hindered phosphonites, hindered phenols, or a combination thereof.

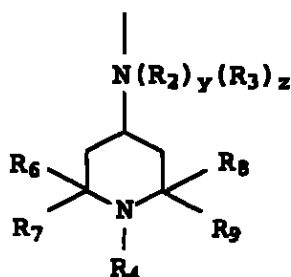
30

6. The light-stabilized polymer of Claim 5, wherein the one or more light-stabilizing moieties are formed from one or more hindered amines.

35

7. The light-stabilized polymer of Claim 6, wherein the one or more light-stabilizing moieties have a chemical structure:

40



45

wherein:

2

R_1 and R_3 each independently represent hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms;

5 R_4 represents hydrogen, benzyl, an alkyl group containing from 1 to 20 carbon atoms, or $-OR_5$;

R_5 represents hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 20 carbon atoms;

10 R_6 , R_7 , R_8 and R_9 each independently represent hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms; and

y and z each independently represent 0 or 1, and $(y + z)$ is equal to 1.

15

8. The light-stabilized polymer of Claim 1, wherein the one or more light-stabilizing moieties comprise derivatives of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine.

20 9. The light-stabilized polymer of Claim 1, wherein the polymer is formed from caprolactam monomers, and 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine.

25 10. The light-stabilized polymer of Claim 1, wherein the polymer is formed from caprolactam monomers, and from about 5.0 wt% to about 10 wt% of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, based on the total weight of caprolactam monomers.

30 11. A method of making the light-stabilized polymer of Claim 1, wherein the method comprises:

35 polymerizing a mixture of one or more polymer-forming monomers and at least 2 wt% of one or more light-stabilizing compounds, based on a total weight of the polymer-forming components.

40 12. The method of Claim 11, wherein the mixture comprises one or more polyamide-forming monomers and from about 5.0 wt% to about 10 wt% of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, based on a total weight of the polymer-forming components.

13. A method of making a thermoformable article comprising shaping the light-stabilized polymer of Claim 1.

45 14. A method of making a thermoformable article comprising:

54

3

forming a light-stabilized polymer having from about 2.5 to about 15.0 weight percent of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain, wherein the weight of the one or more light-stabilizing moieties is based on a total weight of polymer-forming components;

blending the light-stabilized polymer with one or more additional polymers, which are substantially free of light-stabilizing moieties, to form a polymer blend; and

shaping the polymer blend to form a light-stabilized polymer blend having a weight percent of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along one or more polymer chains of less than about 2.0 weight percent, based on the weight of the polymer blend.

15. The method of Claim 14, wherein the light-stabilized polymer is formed from caprolactam monomers and 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine; and the one or more additional polymers comprise polyamide having no light-stabilizing moieties covalently bonded along the polyamide chain.
16. The method of Claim 15, wherein the weight percent of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine moieties covalently bonded along one or more polymer chains is from about 0.08 to about 0.40 weight percent, based on the weight of the polymer blend.
17. The method of Claim 16, wherein the weight percent of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine moieties covalently bonded along one or more polymer chains is from about 0.10 to about 0.30 weight percent, based on the weight of the polymer blend.
18. The method of Claim 16, wherein the weight percent of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine moieties covalently bonded along one or more polymer chains is about 0.15 weight percent, based on the weight of the polymer blend.
19. The method of Claim 14, wherein the shaping step is an extrusion step.
20. A fiber formed from the method of Claim 19.

Abstract of the Disclosure

Light-stabilized polymers having a high concentration of light-
5 stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain
are disclosed. A method of making light-stabilized polymers ha-
ving a high concentration of light-stabilizing moieties cova-
lently bonded along the polymer chain is also disclosed.

10 Further, a method of making thermoformable articles is disclosed.
The method includes mixing one or more light-stabilized polymers
having a high concentration of light-stabilizing moieties cova-
lently bonded along the polymer chain with one or more additional
polymeric materials, which are substantially free from light-sta-
15 bilizing moieties.

20

25

30

35

40

45

M 56 56

Artículos polímeros estabilizados frente a la luz y métodos para la obtención de los mismos

Descripción

El presente invento se refiere a artículos polímeros estabilizados frente a la luz y artículos hechos de los mismos. El presente invento se refiere también a un método para la obtención de polímeros estabilizados a la luz y a artículos que contienen los mismos.

Ya han habido muchos intentos de mejorar la estabilidad a la luz de polímeros, tales como poliamidas. Un método de mejorar la estabilidad a la luz de polímeros consiste en incorporar uno o más componentes en la estructura del polímero, en donde el uno o los varios componentes comprenden una proporción estabilizante a la luz. Cuando la proporción estabilizante a la luz está presente en la cadena polímera del polímero resultante, entonces ésta mejora la estabilidad del polímero frente a la luz. Por ejemplo, nylon y fibras de nylon obtenidas por polimerización de caprolactama en presencia de un compuesto de piperidina inhibido, como p.ej. 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TAD), presentan una estabilidad a la luz mejorada gracias a la proporción de TAD estabilizante frente a la luz, tal y como lo enseñan las patentes estadounidenses Nos. 5,851,238; 6,136,433 y 6,150,496, todas las cuales están asignadas a la BASF Corporation, Mt. Olive, NJ, cuyo contenido entero está incorporado en la presente por referencia.

57

En las patentes de BASF arriba mencionadas, la concentración de las proporciones de TAD a lo largo de una cadena polímera estabilizada a la luz asciende a menos del 2 por ciento en peso. En la mayoría de los casos, se alcanzan las propiedades estabilizantes a la luz cuando la concentración de TAD es por debajo de unos 0,5 por ciento en peso, con respecto al peso de los monómeros formadores de polímero.

En algunos países alrededor del mundo, por ejemplo, en China, la capacidad de fabricación de polímeros estabilizados frente a la luz que contienen compuestos de amina inhibidas, como p.ej. TAD, es limitada o inexistente. Debido a la estrecha oferta de polímeros estabilizados a la luz en el mercado mundial, sólo se puede vender una cantidad limitada de polímeros estabilizados a la luz a estos países.

Además, la capacidad de fabricación de polímeros estabilizados a la luz en forma de películas y/o fibras es limitada.

Típicamente, cuando se establece una planta de fabricación de una determinada película o fibra estabilizada a la luz, esta planta produce una determinada película o fibra polímera estabilizada frente a la luz en grandes cantidades para optimizar la eficiencia de fabricación y para minimizar paradas resultantes de cambios en la línea de producto. Cualquier método para mejorar la capacidad de producción y/o flexibilidad de producción sería beneficioso para la industria de películas y fibras.

Lo que se necesita en el estado de la técnica es un método para la obtención de polímeros estabilizados a la luz y artículos estabilizados a la luz capaces de mejorar la

capacidad y/o flexibilidad de producción.

El presente invento resuelve algunas de las dificultades y problemas discutidos arriba por haber encontrado un método para la obtención de polímeros estabilizados a la luz y artículos estabilizados a la luz, cuyo método mejora la capacidad y flexibilidad de producción. El método comprende la formación de un "material de reserva" en forma de un polímero estabilizado a la luz con una alta concentración de proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera. El material de reserva (a saber, el polímero estabilizado a la luz con una alta concentración de proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera) puede ser usado tal cual o puede ser transformado con uno o más materiales polímeros adicionales, dando un artículo termoconformable, como p.ej. una película o una fibra. El método de la presente invención produce un material de reserva único, que puede ser usado tal cual o con materiales adicionales, mejorando de este modo la capacidad y flexibilidad de producción.

Por tanto, la presente invención se refiere a polímeros estabilizados a la luz con una alta concentración de proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera.

La presente invención se refiere igualmente a un método para la obtención de polímeros estabilizados a la luz con una alta concentración de proporciones estabilizantes frente a la luz

ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera.

La presente invención se refiere, adicionalmente, a un método para la obtención de artículos termoconformables, cuyo método comprende la obtención de uno o más polímeros estabilizados a la luz con una alta concentración de proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera, y la mezcla de uno o más polímeros estabilizados a la luz con una alta concentración de proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera con uno o más materiales polímeros adicionales, formando una mezcla polímera, en la que los uno o más materiales polímeros adicionales están exentos de proporciones estabilizantes frente a la luz.

La presente invención se refiere, además, a un método para hacer negocio, cuyo método comprende la etapa de ofrecer a la venta un polímero estabilizado a la luz con una alta concentración de proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera. El método de hacer negocio puede comprender, adicionalmente, la mezcla del polímero estabilizado a la luz con una alta concentración de proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera con uno o más materiales polímeros adicionales, en donde los uno o más materiales polímeros adicionales están exentos de proporciones estabilizantes frente a la luz.

Estos y otros objetos, efectos, características y ventajas del presente invento se pondrán de relieve tras revisar la

descripción detallada y las modalidades preferidas siguientes y las reivindicaciones anexas.

Para hacer más claros los principios del presente invento, se presentará, en lo sucesivo, una descripción detallada de modalidades específicas del invento y se usará un lenguaje específico para describirlas. Sin embargo, cabe destacar, que este lenguaje específico no debe entenderse como limitación del ámbito del presente invento, sino que éste abarcará las alteraciones, modificaciones, equivalentes y otras aplicaciones de los principios de la invención discutidas, que se presentan en caso normal al perito en el campo al que el presente invento pertenece.

Un aspecto de la presente invención se refiere a polímeros estabilizados a la luz con una alta concentración de proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera. El término: "alta concentración" en la forma usada en la presente, se refiere a una concentración por encima de unos 2 por ciento en peso de una o más proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera, con respecto al peso total de los monómeros formadores de polímero y los compuestos que contienen las proporciones estabilizantes a la luz. Preferentemente, los polímeros estabilizados a la luz comprenden de aprox. 2,5 hasta aprox. 15 por ciento en peso de uno o más proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera, con respecto al peso total de los monómeros formadores de polímero y los compuestos que contienen proporciones estabilizantes a la luz. Mas preferentemente, los polímeros estabilizados a la

luz comprenden de unos 3 hasta un 10 por ciento en peso de uno o más proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera, con respecto al peso total de los monómeros formadores de polímero y los compuestos que contienen proporciones estabilizantes a la luz. Aún más preferentemente, los polímeros estabilizados a la luz comprenden unos 5 hasta unos 10 por ciento en peso de una o más proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera, con respecto al peso total de los monómeros formadores de polímero y los compuestos que contienen proporciones estabilizantes a la luz.

Los polímeros estabilizados a la luz según la presente invención pueden ser generados a partir de una variedad de monómeros y proporciones estabilizantes frente a la luz. Monómeros apropiados para ser usados en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, monómeros formadores de poliamida, tales como compuestos de diamina, ácidos dicarboxílicos, sales de diamina de ácido dicarboxílico, monómeros de caprolactama y combinaciones de los mismos; monómeros formadores de poliéster; monómeros formadores de poliuretano; y monómeros formadores de poliimida.

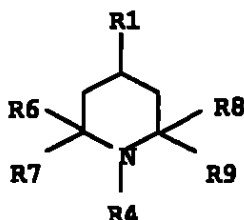
En una modalidad de la presente invención, los polímeros estabilizados a la luz se forman a partir de monómeros formadores de poliamida. Las poliamidas estabilizadas a la luz pueden ser formadas a partir de monómeros de caprolactama, por lo menos un compuesto de diamina, por lo menos un ácido dicarboxílico, por lo menos una sal de diamina de ácido dicarboxílico y combinaciones de los mismos. Preferentemente, las poliamidas estabilizadas a la luz se forman de monómeros

de caprolactama; por lo menos un compuesto de diamina seleccionado de hexametilenediamina y tetrametilenediamina; por lo menos un ácido dicarboxílico seleccionado de ácido adípico, ácido sebácico y ácido tereftálico, y combinaciones de los mismos. Más preferentemente, las poliamidas estabilizadas a la luz se forman a partir de monómeros de caprolactama; por lo menos un ácido dicarboxílico seleccionado de ácido adípico y ácido tereftálico y combinaciones de los mismos.

En otra modalidad de la presente invención, los polímeros estabilizados a la luz comprenden una de las siguientes poliamidas con una alta concentración de proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera: nylon 6, nylon 6/6, nylon 4/6, nylon 6/10, nilones aromáticos, como p.ej, poli(meta-fenilen-isoftalamida) y poli(para-fenilen-tereftalamida). Poliamidas apropiadas incluyen, pero no están limitadas a, las poliamidas descritas en la patente estadounidense No. 3,287,324 a favor de Sweeny y la patente estadounidense No. 3,671,542 a favor de Kwoleck, ambas de las cuales están incorporadas en la presente por referencia, así como las poliamidas descritas en las patentes estadounidenses Nos. 5,851,238; 6,136,433 y 6,150,496, todas las cuales están asignadas a la BASF Corporation, Mt. Olive, NJ, y todas las cuales están incorporadas en la presente por referencia.

Una o más proporciones estabilizantes frente a la luz pueden estar covalentemente ligadas a los polímeros arriba descritos. Proporciones estabilizantes frente a la luz apropiadas para ser usadas en la presente invención incluyen, pero no están

limitadas a, aminas inhibidas, fosfitos inhibidos, fosfonitas inhibidas y fenoles inhibidos. Aminas inhibidas apropiadas para ser usadas en la presente invención incluyen, pero no están limitadas a, amines que presentan la estructura química que está representada en la fórmula I siguiente:



en donde

R₁ representa -NR₂R₃;

R₂ y R₃ representan, independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 7 átomos de carbono;

R₄ representa hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, o -OR₅;

R₅ representa hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono; y

R₆, R₇, R₈ y R₉ representan, independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 7 átomos de carbono. Otras aminas inhibidas apropiadas incluyen, sin estar limitadas a, aminas aromáticas inhibidas comercializadas bajo los nombres comerciales: NYLOSTAB™ S-BED de Clariant Corporation (Charlotte, NC); y TINUVIN® 765, TINUVIN® 770, y TINUVIN® 622 disponible de Ciba Specialty Chemicals Corporation (Tarrytown,

NY).

Fosfitos inhibidos y fosfonitas inhibidas, que pueden ser usados en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, fosfitos inhibidos y fosfonitas inhibidas que se venden bajo los nombres comerciales: IRGAFOS® 168, IRGAFOS® TNPP, y IRGAFOS® P-EPQ, todos los cuales se consiguen de Ciba Specialty Chemicals Corporation (Tarrytown, NY).

Fenoles inhibidos apropiados para ser usados en la presente invención incluyen, sin estar limitados a, fenoles inhibidos comercializadas bajo los nombres comerciales: IRGANOX® 245, IRGANOX® 1098, IRGANOX® 259, IRGANOX® 1135, IRGANOX® 1010, IRGANOX® 1222, IRGANOX® 1076, IRGANOX® 1330, IRGANOX® 1425, y IRGANOX® MD1024, todos los cuales son disponibles de Ciba Specialty Chemicals Corporation (Tarrytown, NY).

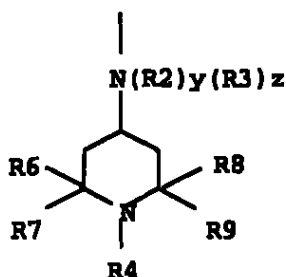
Mezclas apropiadas, tales como las mezclas de fenoles inhibidos y fosfitos inhibidos, que pueden ser usados en la presente invención incluyen, sin estar limitados a, composiciones comercializadas bajo los nombres comerciales: IRGANOX® B215, IRGANOX® B225, IRGANOX® B561, IRGANOX® B900, y IRGANOX® B1171, todos ellos disponibles de Ciba Specialty Chemicals Corporation (Tarrytown, NY).

Preferentemente, los uno o más compuestos estabilizantes a la luz comprenden aminas inhibidas con una estructura química representada en la fórmula 1 de arriba. Más preferentemente, los uno o más compuestos estabilizantes a la luz comprenden aminas inhibidas con una estructura química como aquella representada en la fórmula 1 de arriba, en la que R₁

65

representa $-NR_1R_2$; R_1 y R_2 representan, independientemente, hidrógeno; R_3 representa hidrógeno, bencilo, o un grupo alquilo que contiene de 1 a 7 átomos de carbono; y R_4 , R_5 , R_6 y R_7 representan, independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 7 átomos de carbono. Aún más preferentemente, los uno o más compuestos estabilizantes a la luz comprenden 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TAD).

En una modalidad preferida de la presente invención, los polímeros estabilizados a la luz se forman a partir de uno o más monómeros formadores de polímero, tal y como están descritos arriba, y una o más aminas inhibidas, estabilizantes a la luz con una estructura química representada en la fórmula I de arriba. El polímero resultante comprende una o más proporciones representadas en la siguiente fórmula II:



en donde

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 tienen las definiciones arriba indicadas; y

y y z representan, independientemente, 0 ó 1, asciendo la suma de (y + z) a 1.

Más preferentemente, los polímeros estabilizados a la luz se forman a partir de uno o más monómeros formadores de polímero, tal y como se describen arriba, y una o más proporciones de

2063/06295

amina inhibida estabilizantes a la luz con una estructura química representada en la fórmula II, en donde R_1 representa hidrógeno; R_2 representa hidrógeno, bencilo, o un grupo alquilo que contiene de 1 a 7 átomos de carbono; R_3 , R_4 , R_5 y R_6 representan, independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 7 átomos de carbono; y es 1; y z es 0. Aún más preferentemente, los polímeros estabilizados a la luz se forman a partir de uno o más monómeros formadores de polímero, tal y como se describen arriba, y una o más proporciones de amina inhibida estabilizantes a la luz con una estructura química representada en fórmula II, en donde R_1 representa hidrógeno; R_2 representa hidrógeno, bencilo, o un grupo alquilo que contiene de 1 a 7 átomos de carbono; R_3 , R_4 , R_5 y R_6 representan, independientemente, un grupo metilo; y es 1; y z es 0.

En una modalidad preferida de la presente invención, los polímeros estabilizados a la luz se forman a partir de uno o más monómeros formadores de poliamida arriba descritos y una o más proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a la poliamida resultante. Preferentemente, los polímeros estabilizados a la luz se forman a partir de uno o más monómeros de caprolactama y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TAD). Se ha determinado, que una composición preferida para la obtención de poliamida estabilizada a la luz comprende de unos 2,5 hasta unos 15 por ciento en peso de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TAD) en caprolactama, con respecto al peso de la caprolactama. Más preferentemente, una composición para la obtención de una poliamida estabilizada a la luz comprende de unos 3,0 hasta unos 10,0 por ciento en peso de 4-amino-2,2,6,6-

tetrametilpiperidina (TAD) en caprolactama, con respecto al peso de la caprolactama. Aún más preferentemente, una composición para la obtención de una poliamida estabilizada a la luz comprende de unos 5,0 a unos 10,0 por ciento en peso de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TAD) en caprolactama, con respecto al peso de la caprolactama.

La presente invención se refiere, además, a un método para la obtención de polímeros estabilizados a la luz con una alta concentración de proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera. Un proceso de polimerización apropiado para la obtención de polímeros estabilizados a la luz de la presente invención se encuentra descrito en la patente estadounidense No. 5,149,758 a favor de Matthies, cuyo contenido total está incorporado en la presente por referencia, pero con la adición de por lo menos uno o más compuestos estabilizantes a la luz en la mezcla de polimerización. Los uno o más compuestos estabilizantes a la luz y los monómeros formadores de polímero pueden ser adicionados separadamente o como mezcla en un reactor, en el que se realiza la polimerización.

Adicionalmente a los monómeros formadores de polímero y los uno o más compuestos estabilizantes a la luz, la mezcla de polimerización puede incluir otros componentes de reacción. Componentes de reacción apropiados incluyen, pero no están limitados a, reguladores de cadena, pigmentos e iniciadores. En una modalidad de la presente invención, los uno o más monómeros formadores de polímero y los uno o más compuestos estabilizantes a la luz son combinados con una cantidad efectiva de por lo menos un regulador de cadena convencional.

El/los regulador(es) de cadena actúa(n) como controladores del peso molecular.

El regulador de cadena particular, o la combinación de regulador de cadena y la cantidad de los mismos se seleccionan según el peso molecular deseado y la estabilidad a la fusión deseada del polímero estabilizado a la luz final. En el caso de poliamidas estabilizadas a la luz, se selecciona por lo menos un regulador de cadena para obtener el contenido deseado en grupos amino terminales del producto de poliamida final y la estabilidad a la fusión deseada del producto de poliamida final. El contenido deseado en grupos amino terminales del producto de poliamida final puede depender también de la tenibilidad deseada de los hilos o fibras producidas a partir del producto de poliamida final. La estabilidad a la fusión deseada del producto de poliamida final puede depender también de requisitos prácticos para la transformación de la poliamida, especialmente, para la hilatura de la poliamida.

Reguladores de cadena apropiados para ser usados en la presente invención incluyen, sin estar limitados a, ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, aminas, diaminas y combinaciones de los mismos. Ácidos monocarboxílicos apropiados incluyen, sin estar limitados a, ácido acético, ácido propiónico, ácido toluico y ácido benzoico. Ácidos dicarboxílicos apropiados incluyen, sin estar limitados a, ácidos alcanodicarboxílicos con 4 a 10 átomos de carbono, especialmente, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico y ácido dodecanodioco; ácidos cicloalcanodicarboxílicos con 5 a 8 átomos de carbono, especialmente, ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico; y ácidos

2063/06295

benzodicarboxílicos, especialmente, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido naftalen-2,6-dicarboxílico. Aminas apropiadas incluyen, sin estar limitadas a, hexilamina, ciclohexilamina, octilamina, bencilamina, y 2-feniletilamina. Diaminas apropiadas incluyen, sin estar limitadas a, alcanodiaminas con 2 a 18 átomos de carbono, especialmente, tetrametilen-diamina, hexametilen-diamina, y dodecan-diamina; cicloalcano-diaminas con 5 a 8 átomos de carbono y aril-diaminas con 6 a 24 átomos de carbono, especialmente para-fenilen-diamina, meta-fenilen-diamina, meta-xililen-diamina, y para-xililen-diamina. Preferentemente, los uno o más reguladores de cadena usado en la presente invención comprende uno o más ácidos dicarboxílicos y una o más diaminas. Los reguladores de cadena de ácido dicarboxílico o diamina usados pueden ser idénticos o diferentes que el ácido dicarboxílico o la diamina usados como compuestos formadores de poliamida,

El/los reguladores se pueden usar en una cantidad de 0 hasta unos 50 % en peso, con respecto al peso de los monómeros formadores de polímero. Preferentemente, los uno o más reguladores de cadena se usan en una cantidad de 0 hasta unos 30 % en peso, con respecto al peso de los monómeros formadores de polímero. Más preferentemente, los uno o más reguladores de cadena se pueden usar en una cantidad de unos 0,01 hasta unos 2,0 % en peso, con respecto al peso de los monómeros formadores de polímero.

En una modalidad de la presente invención, el método para la obtención de polímeros estabilizados a la luz, la polimerización de los monómeros formadores de polímero se lleva a cabo en presencia de uno o más compuestos

76
20

estabilizantes a la luz de la fórmula I y uno o más pigmentos. Pigmentos apropiados para ser usados en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, dióxido de titanio y compuestos cromóforos de naturaleza orgánica o inorgánica. El/los pigmento(s) se pueden adicionar a los monómeros formadores de polímero o a la mezcla a polimerizar en una cantidad preferida de hasta unos 5 por ciento en peso, con respecto al peso de los monómeros formadores de polímero. Más preferentemente, los uno o más pigmentos, cuando están presentes, se adicionan a la mezcla de polimerización en una cantidad que varía de aprox. 0,01 hasta aprox. 2,0 por ciento en peso, con respecto al peso de los monómeros formadores de polímero.

La presente invención se refiere asimismo a un método para la obtención de artículos termocomformables, cuyo método comprende la obtención de uno o más polímeros estabilizados a la luz con una alta concentración de proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera, y el termoconformado de los uno o más polímeros estabilizados a la luz. Procedimientos de termoconformado apropiados incluyen, pero no están limitados a, procesos de extrusión, procesos de pultrusión, y procesos de moldeo discontinuos. Se puede aplicar cualquier procedimiento y cualquier aparato de termoconformado convencionales para la transformación de los polímeros estabilizados a la luz de la presente invención.

En una modalidad de la presente invención, el método para la obtención de artículos termoconformables comprende la formación de uno o más polímeros estabilizados a la luz con

21

una alta concentración de proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera; la mezcla de los uno o más polímeros estabilizados a la luz con los uno o más materiales polímeros adicionales, formando una mezcla polímera, en cuyo método los uno o más materiales polímeros adicionales contienen proporciones estabilizantes frente a la luz o están sustancialmente exentas de proporciones estabilizantes frente a la luz; y el termoconformado de la mezcla polímera, dando una mezcla de polímero estabilizado a la luz. La mezcla de polímero estabilizado a la luz resultante contiene una cantidad deseada de uno o más proporciones estabilizantes frente a la luz dentro de la mezcla polímera.

Se puede usar cualquier polímero termoconformable en combinación con los uno o más polímeros estabilizados a la luz con una alta concentración de proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera. Polímeros termoconformables apropiados incluyen, pero no están limitados a, poliamidas, poliolefinas, poliésteres, policaprolactama, ABS, y combinaciones de los mismos. Los por cientos en peso de cada componente en la mezcla polímera puede variar según las propiedades deseadas de la mezcla de polímero estabilizado a la luz. Típicamente, la mezcla polímera contiene por lo menos un 1,0 por ciento en peso of uno o más polímeros estabilizados a la luz con una alta concentración de proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera, y hasta un 99,5 por ciento en peso de uno o más polímeros adicionales.

En un ejemplo de una modalidad de la presente invención, un método para la formación de artículos termoconformables en forma de una mezcla de polímero estabilizado a la luz comprende la formación de un polímero estabilizado a la luz que contiene alrededor de 2,5 hasta alrededor de 15,0 por ciento en peso de una o más proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera, refiriéndose el peso de las una o más proporciones estabilizantes frente a la luz al peso de los monómeros formadores de polímero; la mezcla del polímero estabilizado a la luz con uno o más polímeros adicionales, que están sustancialmente exentos de proporciones estabilizantes frente a la luz, dando una mezcla polímera; y la co-extrusión de la mezcla de polímero, dando un polímero estabilizado a la luz con un porcentaje en peso de una o más proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera de menos de unos 2,0 por ciento en peso, con respecto al peso de la mezcla de polímero. Cabe destacar, que el ejemplo arriba descrito puede ser usado para la obtención de múltiples mezclas de polímero con una cantidad deseada en proporciones estabilizantes frente a la luz dentro de la mezcla polímera.

En una modalidad preferida de la presente invención, el método para la obtención de artículos termoconformables en forma de un polímero mezclado, estabilizado a la luz comprende la formación de una poliamida estabilizada a la luz que contiene más de un 2,0 por ciento en peso hasta unos 10,0 por ciento en peso de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TAD) ligada covalentemente a lo largo de la cadena de poliamida, refiriéndose el peso de la TAD al peso de los monómeros

formadores de poliamida; la mezcla de la poliamida estabilizada a la luz con una o más poliamidas adicionales, que están sustancialmente exentas de proporciones estabilizantes frente a la luz, dando una mezcla polímera; y la coextrusión de la mezcla polímera dando una mezcla de poliamida estabilizada a la luz con un porcentaje en peso de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TAD) ligada covalentemente a lo largo de una parte de las cadena de poliamida de unos 0,05 hasta unos 2,0 por ciento en peso, con respecto al peso de la mezcla de poliamida. Cabe destacar, que la selección del compuesto estabilizante a la luz, el porcentaje inicial del compuesto estabilizante a la luz y el porcentaje final de las proporciones estabilizantes frente a la luz en la mezcla polímera del ejemplo arriba descrito pueden variar según las propiedades deseadas de la mezcla de polímero resultante. Cabe mencionar, además, que la etapa de la mezcla puede tener lugar durante una etapa de co-extrusión, en lugar de una mezcla antes de la etapa de extrusión.

La presente invención se refiere, además, a artículos producidos a partir de los polímeros estabilizados a la luz y la mezcla de polímeros estabilizados a la luz. Ejemplos no limitativos de tales artículos incluyen fibras, hilos, alfombras, géneros textiles, películas, espumas y artículos multicapa que contienen uno o más de los artículos descritos. Las fibras se pueden obtener, sometiendo los polímeros estabilizados a la luz de la presente invención a cualquier procedimiento formador de fibra convencional, como, por ejemplo, aquellos descritos en la patente estadounidense No. 4,983,448 a favor de Karageorgiou y la patente estadounidense No. 5,487,860 a favor de Kent et al., cuyo contenido entero

está incorporado en la presente por referencia. Un procedimiento formador de fibra preferido consiste en la hilatura rápida de los polímeros estabilizados a la luz de la presente invención a velocidades de estiraje de por lo menos unos 4.000 m/min. Similarmente se puede obtener géneros, sometiendo los polímeros estabilizados a la luz de la presente invención a cualquier procedimiento formador de género convencional, como, por ejemplo, aquél descrito en la patente estadounidense No. 4,918,947 a favor de Speich, cuyo contenido entero está incorporado en la presente por referencia.

En una modalidad de la presente invención, los artículos obtenidos a partir de los polímeros estabilizados a la luz arriba descritos se tiñen. Cuando el polímero estabilizado a la luz de la presente invención es una poliamida estabilizada a la luz, entonces la poliamida estabilizada a la luz puede ser teñida con los colorantes convencionales usados para la tintura de nilones como, por ejemplo, colorantes ácidos metalizados y no metalizados. Se pueden aplicar las condiciones del baño de tintura usuales. En un ejemplo de una modalidad, se prepara un baño de tintura de un volumen igual a unas veinte veces el peso del artículo a teñir. Se adicionan químicos de tratamiento, que incluyen un agente de quelado para impedir el depósito o la formación de complejos de los iones de metal en agua dura, un agente de igualación para el colorante, y, en caso de colorantes ácidos metalizados, un donador de ácido para reducir lentamente el pH del baño de tintura. Se agrega la materia colorante y se regula el pH del baño. Se calienta la solución a la temperatura deseada de, típicamente, unos 95°C hasta unos 110°C en un intervalo de unos 0,5°C hasta unos 3,0°C por minuto, y se mantiene esta

temperatura durante unos 30 minutos hasta unos 60 minutos, Se enfría el baño de tintura o se elimina, y se lavan los artículos detenidamente con agua fresca. Los artículos teñidos se secan en un secador de tambor o un horno, como p.ej. una rama de tendido y secado , o se hacen pasar encima de tubos de calentamiento. A continuación, se pueden termofijar los artículos secados optativamente, para mejorar su estabilidad dimensional.

Alternativamente, se pueden teñir las fibras hechas a partir de las poliamidas estabilizadas a la luz de la presente invención en solución antes de conformarlas en artículos. Se pueden aplicar las condiciones de la tintura en solución usuales para nylon. En un ejemplo de modalidad, la poliamida estabilizada a la luz de la presente invención se funde y se tinte con un colorante, como p.ej. un pigmento, un colorante, cualquier otro compuesto cromóforo o una combinación de los mismos. La poliamida estabilizada a la luz teñida se someta a una hilatura, obteniéndose hilos o géneros según los métodos convencionales, como aquellos descritos, por ejemplo, en la patente estadounidense No. 4,983,448 a favor de Karageorgiou, la patente estadounidense No. 5,487,860 a favor de Kent et al., y la patente estadounidense No. 4,918,947 a favor de Speich.

La presente invención se refiere, adicionalmente, a un método para hacer negocio, cuyo método comprende la etapa de ofrecer a la venta un polímero estabilizado a la luz con una alta concentración de proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera. El método de hacer negocio puede comprender, además, la etapa de

ofrecer a la venta uno o más materiales polímeros adicionales, en donde los uno o más materiales polímeros adicionales están sustancialmente exentos de proporciones estabilizantes frente a la luz; y la mezcla del polímero estabilizado a la luz con una alta concentración de proporciones estabilizantes frente a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera con los uno o más materiales polímeros adicionales, dando una mezcla de polímero que tiene el contenido deseado en proporciones estabilizantes frente a la luz a lo largo de la cadena polímera dentro de la mezcla de polímero.

La presente invención está ilustrada con más detalle en los ejemplos siguientes, que no deben ser interpretadas en forma alguna como limitativas del ámbito de la presente invención. Por el contrario, debe hacerse constar, que se pueden aplicar varias otras modalidades, modificaciones y equivalentes de los ejemplos, que tras leer la presente descripción pueden ofrecerse al perito en la materia, sin apartarse del espíritu de la presente invención y/o el ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

EJEMPLOS

Los siguientes métodos de ensayo se usaron para determinar las propiedades físicas y químicas de los artículos de polímero producidos en los ejemplos siguientes.

Ensayo para medir el contenido en grupos terminales

El contenido de grupos amino terminales se determina, disolviendo aprox. 2,0 g del polímero en unos 60 ml de una

77-74

mezcla de fenol-metanol (68:32). Esta solución se tritura con HCl aprox. 0,20 normal a aprox. 25_ C mediante un método potenciométrico, en donde el punto final se determina por un pronunciado aumento potencial.

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

Exposición al arco de xenón (luz ultravioleta, "UV"):

Géneros de punto tubulares se exponen según el método de ensayo de AATCC 16-1998, opción E: "Water-Cooled Xenon-Arc Lamp, Continuous Light" a 2125 kJ (500 horas) en incrementos de 425 kJ (100 horas). Después de la exposición, se mide la tenacidad de las muestras mediante el método de cuerda individual, en donde especímenes de hilo de cuerda individual se rompen con velocidad de estirado constante, usando una máquina de ensayo de resistencia a la rotura, INSTRON[™]. Las unidades se indican en gramos por denier (g/den.).

Exposición al ozono y NO₂:

Géneros de punto tubulares se examinan según el método de ensayo de AATCC 129-1996, "Colorfastness to Ozon in the Atmosphere Under High Humidities" y el método de ensayo de AATCC 164-1992, "Colorfastness to oxides of Nitrogen in the Atmosphere Under High Humidities". Los datos en forma de la

diferencia de color total (ΔE) se coleccionan después de 1, 2, 3, 4, 6 y 8 ciclos.

Diferencia de color total (ΔE):

Se mide el color valiéndose del espectrofotómetro de Applied Color Systems (ACS) que genera valores de 1976 CIE LAB (iluminante D6500, lectura de 10 grados). Se realizan cálculos de valores Delta E o ΔE (diferencia total de color), en comparación con controles no expuestos. Detalles acerca de las medidas de CIE LAB y el cálculo de la diferencia total de color (ΔE) se encuentran en la literatura científica del ramo, por ejemplo, Billmeyer y Saltzman, Principles of Color Technology, 2a Edición, J. Wiley & Sons, New York, (1981). Valores ΔE altos indican un mayor cambio de color y con ello una mayor degradación en las propiedades de la fibra teñida. Los datos de color de CIE LAB comprenden medidas a lo largo de tres ejes en el espacio tridimensional. L^* es una cuantificación de la claridad. Valores más altos son más claros. a^* es el eje rojo-verde, indicando los valores positivos más rojo. b^* es el eje de amarillo-azul, indicando los valores positivos más amarillo.

Ensayo de retención de resistencia

El ensayo de retención de resistencia aplicado para determinar la resistencia del hilo después de la exposición a luz ultravioleta (UV) se describe en la presente. Muestras de género se exponen a luz ultravioleta en la forma descrita en el método de ensayo AATCC 16E para la estabilidad a la luz, opción E, arriba descrito. Se mide la resistencia de hilo

desenrollado del género de punto antes de la exposición al igual que la resistencia de hilo desenrollado del género de punto después de la exposición a la luz ultravioleta, valiéndose de una máquina de INSTRON[™], modelo 4502. La retención de resistencia se determina a como se describe a continuación:

$$\text{reten.de resist. (\%)} = \frac{(\text{resist. del hilo después de expos. UV})}{(\text{resist. del hilo antes de expos. UV})} \times 100$$

EJEMPLO 1

Preparación de una poliamida que no contiene ningunas proporciones estabilizantes frente a la luz

Se prepara un polímero de nylon 6 (RV 2,7) en una reacción de polimerización. Se introducen los siguientes componentes de reacción en un autoclave de 250 litros: 75 kg de caprolactama, 1800 g de agua, y 112,5 g (0,15 por ciento en peso) de ácido propiónico. Se calienta la mezcla a aprox. 270°C en una hora, mientras la presión aumenta a aprox. 60 psi (3.102 mm Hg). Después de mantener la mezcla a aprox. 60 psi (3.102 mm Hg) durante unos 30 minutos, se descomprime lentamente. Para acelerar la polimerización, se somete el sistema a un vacío de unos 9,67 psi (500 mm Hg) durante por lo menos 15 minutos. Luego se extrusiona el polímero bajo una presión positiva de nitrógeno y se corta en chips. Los chips se lavan con agua caliente (aprox. 90°C) y se secan en un secador de tambor. El contenido en grupos amino terminales asciende a aprox. 37 meq/kg y el contenido en grupos terminales carboxílicos es de

aprox. 50 meq/kg.

EJEMPLO 2

Preparación de una poliamida que contiene proporciones estabilizantes frente a la luz de TAD

Un polímero de nylon 6 estabilizado a la luz se prepara en una reacción de polimerización. Los siguientes componentes de reacción se introducen en un autoclave de 250 litros: 75 kg de caprolactama, 1800 g de agua, y 394 g (5,25 por ciento en peso) de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TAD). La mezcla se calienta a aprox. 270°C en una hora, mientras que la presión aumenta a aprox. 60 psi (3.102 mm Hg). Después de mantener la mezcla a unos 60 psi (3.102 mm Hg) durante unos 30 minutos, se descomprime lentamente. Para acelerar la polimerización, se somete el sistema a un vacío de unos 8,70 psi (450 mm Hg) durante unos 90 minutos. Luego se extrusiona el polímero a una presión de nitrógeno positiva y se corta en chips. Los chips se lavan con agua caliente (aprox. 90°C) y se secan en un secador de tambor. La viscosidad relativa del polímero es de 1,46. El contenido en grupos amino terminales es demasiado alto para medirlo y el contenido en grupos carboxílicos terminales es de aprox. 11 meq/kg.

EJEMPLO 3

Preparación de una poliamida que contiene proporciones estabilizantes frente a la luz de TAD y un regulador de cadena de ácido adípico

Un polímero de nylon 6 estabilizado a la luz se prepara en una reacción de polimerización. Los siguientes componentes de reacción se introducen en un autoclave de 250 litros: 50 kg de caprolactama, 802 g de agua, 2,89 kg (5,25 por ciento en peso) de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TAD), y 1.24 kg de ácido adípico (2,25 por ciento en peso). La mezcla se calienta a aprox. 270°C en una hora, mientras que la presión aumenta a aprox. 60 psi (3.102 mm Hg). Después de mantener la mezcla a unos 60 psi (3.102 mm Hg) durante unos 30 minutos, se descomprime lentamente. Para acelerar la polimerización, se somete el sistema a un vacío de unos 8,70 psi (450 mm Hg) durante unos 90 minutos. Luego se extrusiona el polímero a una presión de nitrógeno positiva y se corta en chips. Los chips se lavan con agua caliente (aprox. 90°C) y se secan en un secador de tambor. La viscosidad relativa del polímero es de 1,46. El contenido en grupos amino terminales es demasiado alto para ser medido y el contenido en grupos carboxílicos terminales asciende a aprox. 49 meq/kg.

EJEMPLO 4

Preparación de una poliamida que contiene proporciones estabilizantes frente a la luz de TAD y un regulador de cadena de ácido tereftálico

Un polímero de nylon 6 estabilizado a la luz se prepara en una reacción de polimerización. Los siguientes componentes de reacción se introducen en un autoclave de 250 litros: 50 kg de caprolactama, 813 g de agua, 2,89 kg (5,25 por ciento en peso) de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TAD), y 1,37 kg (2,5 por ciento en peso) de ácido tereftálico (TPA). La mezcla se

calienta a aprox. 270°C en una hora, mientras que la presión aumenta a aprox. 60 psi (3,102 mm Hg). Después de mantener la mezcla a unos 60 psi (3,102 mm Hg) durante unos 30 minutos, se descomprime lentamente. Para acelerar la polimerización, se somete el sistema a un vacío de unos 8.70 psi (450 mm Hg) durante unos 90 minutos. Luego se extrusiona el polímero a una presión de nitrógeno positiva y se corta en chips. Los chips se lavan con agua caliente (aprox. 90°C) y se secan en un secador de tambor. La viscosidad relativa del polímero es de 1,48. El contenido en grupos amino terminales es demasiado alto para ser medido y el contenido en grupos terminales carboxílicos es de aprox. 42 meq/kg.

EJEMPLO 5

Preparación de fibras de nylon teñidas en solución a partir de mezcla de polímero

Un polímero huésped de nylon-6 (BS700F disponible de BASF Corporation, Mt. Olive, NJ) se extrusiona a 260°C hasta 265°C junto con concentrado de gris opalino y una cantidad de polímero estabilizado a la luz producido en los EJEMPLOS 2-4 arriba descritos, usando una extrusora de escala pequeña. Los componentes arriba mencionados se alimentan en una máquina de hilatura a través de alimentadores volumétricos. Los filamentos resultantes contienen 0,15 por ciento en peso de TAD, con respecto al peso total de los componentes formadores de polímero.

Los filamentos extrusionados se enfrían y se solidifican mediante una corriente de aire de enfriamiento a 15°C. Después

83

de haber aplicado un acabado de hilatura se estiran los hilos a una velocidad de estiraje de 3,3 y se texturizan en un jet de texturización a 215_C. Los hilos se desarrollan a una velocidad del rodillo de estiraje de aprox. 2350 m/min. Los hilos finales tienen una construcción de hilo de 1288 denier/58 filamentos.

EJEMPLO 6

Ensayo de las fibras de nylon

Se producen muestras de géneros de punto, tricotando géneros con los tres tipos de hilos producidos según el Ejemplo 5. Se preparan los géneros en una tricotosa, modelo 6-CK, fabricado por L-R Machine Sales, Inc. (Chickamauga, GA), usando los siguientes ajustes: diámetro de 6 pulgadas y 90 agujas. La retención de resistencia de las muestras de hilos quitados del género se mide después de la exposición a luz ultravioleta según el método de ensayo de AATCC 16E arriba descrito.

Se examinan géneros de punto tubulares con respecto a su tenacidad, retención de resistencia y solidez de teñido según los métodos de ensayo arriba indicados. Los datos de tenacidad, retención de resistencia y solidez de teñido se presentan en las Tablas 1-3 siguientes. En las Tablas 1-3 abajo representadas, las letras "W" y "U" usadas significan "chips lavados" y "chips no lavados" respectivamente.

84

Tabla 1, Datos de tenacidad de hilos formados a partir de mezclas de polímero

(Unidades - g/den.)

Muestra	Polímero de LS	Polímero adicionado	Orig.	100 hrs	200 hrs	300 hrs	400 hrs
1	-	BS700F	2,9	2,7	2,5	1,9	-
2	Ej. 2	BS700F	2,6	2,5	2,5	2,4	2,3
3	Ej. 3	BS700F	2,7	2,5	2,4	2,3	2,3
4	Ej. 4W	BS700F	2,7	2,6	2,5	2,4	2,2
5	Ej. 4U	BS700F	2,8	2,6	2,4	2,2	2,5

Tabla 2, Datos de retención de resistencia de hilos formados a partir de mezclas de polímero

Muestra	Polímero de LS	Polímero adicionado	Orig.	100 hrs	200 hrs	300 hrs	400 hrs
1	-	BS700F	100%	94%	86%	66%	-
2	Ej. 2	BS700F	96%	96%	92%	88%	96%
3	Ej. 3	BS700F	93%	89%	85%	85%	93%
4	Ej. 4W	BS700F	96%	93%	89%	81%	96%
5	Ej. 4U	BS700F	93%	86%	79%	89%	93%

45 ~~85~~

Tabla 3. Datos de solidez de teñido (ÅE) e hilos formados a partir de mezclas de polímero

Muestra	Polímero de LS	Polímero adicionado	Orig.	100 hrs	200 hrs	300 hrs	400 hrs
1	-	BS700F	-	-	-	-	-
2	Ej. 2	BS700F	2,00	2,27	2,42	2,53	2,00
3	Ej. 3	BS700F	1,87	2,30	2,36	2,51	1,87
4	Ej. 4W	BS700F	1,87	2,23	2,44	2,48	1,87
5	Ej. 4U	BS700F	1,93	2,24	2,37	2,50	1,93

A como indican los datos en las Tablas 1-3, los hilos hechos según la presente invención tienen una fotoestabilidad mejorada, según se desprende de la tenacidad del hilo y la retención de resistencia, en comparación con la fotoestabilidad de hilos de poliamida convencionales.

Habiendo descrito la invención en detalle con respecto a modalidades específicas de la misma, se hace constar, que los peritos en la materia al comprender el contenido de la misma podrán concebir fácilmente alteraciones, variaciones y equivalentes de estas modalidades. Por tanto, el ámbito de la presente invención debe entenderse como aquél correspondiente a las reivindicaciones adjuntadas y muchas equivalentes de las mismas.

85
46

Reivindicaciones

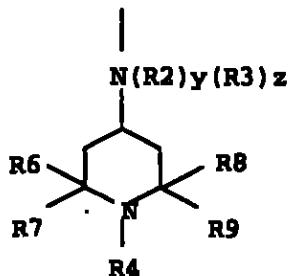
1. Un polímero estabilizado a la luz que comprende por lo menos 2% en peso de una o más proporciones estabilizantes a la luz ligadas covalentemente a lo largo del polímero, con respecto al peso total de los componentes formadores de polímero.
2. El polímero estabilizado a la luz según la reivindicación 1, en donde las una o más proporciones estabilizantes a la luz están presentes en una cantidad de unos 2,5% en peso hasta unos 15% en peso, con respecto al peso total de los componentes formadores de polímero.
3. El polímero estabilizado a la luz según la reivindicación 2, en donde las una o más proporciones estabilizantes a la luz están presentes en una cantidad de unos 3,0% en peso hasta unos 10% en peso, con respecto al peso total de los componentes formadores de polímero.
4. El polímero estabilizado a la luz según la reivindicación 3, en donde las una o más proporciones estabilizantes a la luz están presentes en una cantidad de unos 5,0% en peso hasta unos 10% en peso, con respecto al peso total de los componentes formadores de polímero.
5. El polímero estabilizado a la luz según la reivindicación 1, en donde las una o más proporciones estabilizantes a la luz son formadas a partir de una o más aminas inhibidas, fosfitos inhibidos, fosfonitas inhibidas,

87

fenoles inhibidos, o una combinación de los mismos.

6. El polímero estabilizado a la luz según la reivindicación 5, en donde las una o más proporciones estabilizantes a la luz son formadas a partir de una o más aminas inhibidas.

7. El polímero estabilizado a la luz según la reivindicación 6, en donde las una o más proporciones estabilizantes a la luz tienen una estructura química:



en donde:

R₂ y R₃ representan, independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 7 átomos de carbono;

R₄ representa hidrógeno, bencilo, un grupo alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, o -OR₅;

R₅ representa hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono;

R₆, R₇, R₈ y R₉ representan, independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 7 átomos de carbono;
y

28
98

y y z representan, independientemente 0 ó 1, e $(y + z)$ es igual a 1.

8. El polímero estabilizado a la luz según la reivindicación 1, en donde las una o más proporciones estabilizantes a la luz comprenden derivados de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.
9. El polímero estabilizado a la luz según la reivindicación 1, en donde el polímero se prepara a partir de monómeros de caprolactama, y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.
10. El polímero estabilizado a la luz según la reivindicación 1, en donde el polímero se prepara a partir de monómeros de caprolactama, y de unos 5,0% en peso hasta unos 10% en peso de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, con respecto al peso total de monómeros de caprolactama.
11. Un método para la obtención del polímero estabilizado a la luz según la reivindicación 1, cuyo método comprende:

la polimerización de una mezcla de uno o más monómeros formadores de polímero y por lo menos 2% en peso de uno o más compuestos estabilizantes a la luz, con respecto al peso total de los componentes formadores de polímero.
12. El método según la reivindicación 11, en donde la mezcla comprende uno o más monómeros formadores de poliamida y de aprox. 5,0% en peso hasta unos 10% en peso de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, con respecto al peso total

de los componentes formadores de polímero.

13. Un método para la obtención de un artículo termoconformable que comprende el moldeo del polímero estabilizado a la luz según la reivindicación 1.
14. Un método para la obtención de un artículo termoconformable que comprende:
la formación de un polímero estabilizado a la luz que tiene de aprox. 2,5 hasta unos 15,0 por ciento en peso de una o más proporciones estabilizantes a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera, refiriéndose el peso de las una o más proporciones estabilizantes a la luz al peso total de los componentes formadores de polímero;

la mezcla del polímero estabilizado a la luz con uno o más polímeros adicionales, que están sustancialmente exentos de proporciones estabilizantes a la luz, dando una mezcla de polímero; y

el moldeo de la mezcla de polímero, dando un polímero estabilizado a la luz que contiene un porcentaje de una o más proporciones estabilizantes a la luz ligadas covalentemente a lo largo de una o más cadenas polímeras, de menos de aprox. 2,0 por ciento en peso, con respecto al peso de la mezcla de polímero.
15. El método según la reivindicación 14, en donde el polímero estabilizado a la luz se prepara a partir de monómeros de caprolactama y 4-amino-2,2,6,6-

tetrametilpiperidina; y el uno o más polímeros adicionales comprenden poliamida que no contiene ningunas proporciones estabilizantes a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena de poliamida.

16. El método según la reivindicación 15, en donde el porcentaje en peso de las proporciones de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera asciende a unos 0,08 hasta unos 0,40 por ciento en peso, con respecto al peso de la mezcla de polímero.
17. El método según la reivindicación 16, en donde el porcentaje en peso de las proporciones de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera asciende a unos 0,10 hasta unos 0,30 por ciento en peso, con respecto al peso de la mezcla de polímero.
18. El método según la reivindicación 16, en donde el porcentaje en peso de las proporciones de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera asciende a unos 0,15 por ciento en peso, con respecto al peso de la mezcla de polímero.
19. El método según la reivindicación 14, en donde la etapa de moldeo es una etapa de extrusión.
20. Una fibra formada según el método según la reivindicación 19.

91

Resumen

Se describen polímeros estabilizados frente a la luz que contienen una alta concentración de proporciones estabilizantes a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera. También se describe un método para la obtención de polímeros que contienen una alta concentración de proporciones estabilizantes a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera.

Además, se describe un método para la obtención de artículos termoconformables, El método incluye la mezcla de uno o más polímeros estabilizados a la luz con una alta concentración de proporciones estabilizantes a la luz ligadas covalentemente a lo largo de la cadena polímera, con uno o más materiales adicionales, que están sustancialmente exentos de proporciones estabilizantes a la luz.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

(06.01.2002)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT
(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 2083/006295	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/PEAA18)	
International application No. PCT/EP02/05591	International filing date (day/month/year) 22.05.2002	Priority date (day/month/year) 14.06.2001
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC C08K5/00		
Applicant BASF CORPORATION		
1. This International preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet. ☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of 3 sheets.		
3. This report contains indications relating to the following items: I ☒ Basis of the opinion II ☐ Priority III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV ☒ Lack of unity of invention V ☒ Reasoned statement under Rule 68.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI ☐ Certain documents cited VII ☐ Certain defects in the international application VIII ☐ Certain observations on the international application		
Date of submission of the demand 13.12.2002	Date of completion of this report 04.09.2003	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Authorized Officer Russell, G Telephone No. +49 89 2399-8736 	

93

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. **PCT/EP02/05591**

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17).*)

Description, Pages

1-17 as originally filed

Claims, Numbers

1-13 received on 16.06.2003 with letter of 13.06.2003

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

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

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

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

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

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
☒ the claims, Nos.: 14-20
☐ the drawings, sheets:

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)).

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

6. Additional observations, if necessary:

94

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. **PCT/EP02/05591**

IV. Lack of unity of invention

1. In response to the invitation to restrict or pay additional fees, the applicant has:

- ☐ restricted the claims.
- ☒ paid additional fees.
- ☐ paid additional fees under protest.
- ☐ neither restricted nor paid additional fees.

2. ☐ This Authority found that the requirement of unity of invention is not complied with and chose, according to Rule 68.1, not to invite the applicant to restrict or pay additional fees.

3. This Authority considers that the requirement of unity of invention in accordance with Rules 13.1, 13.2 and 13.3 is

- ☐ complied with.
- ☐ not complied with for the following reasons:

4. Consequently, the following parts of the international application were the subject of international preliminary examination in establishing this report:

- ☒ all parts.
- ☐ the parts relating to claims Nos. .

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

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	11
	No: Claims	1-10,12,13
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	1-13
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-13
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

96
95

Paragraph I:

1. This International Authority found that the current international application does not comply with the requirements of unity (Rule 13 PCT; 4 inventions; see form PCT/ISA/206; see IV below). Following the invitation to restrict the claims or pay additional examination fees (Article 34(3), Rule 68.2 PCT), the applicant paid all additional examination fees without protest.
This examination is, thus, based on all parts (4 found inventions) of the application (see also III below).
2. This International Search Authority had found that certain claims were unsearchable, due to considerations under Article 5 and 6 PCT (see form PCT/ISA/210).
The search was based on those parts of the application relating to the stabilizer moieties (pgs. 4-6; Examples; claims 7-10, 12, 15-18), and polymer-forming components (pgs. 3-4; Examples; claims 9, 10, 15-18).
Current claims have since been restricted to the subject of invention 1.

Paragraph IV:

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-20

A light stabilized polymer comprising at least 2 wt.% of one or more (1) HALS light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer, a method of its production, a method of forming a thermoformable article, and a fiber formed from it.

2. Claims: 1-5,11,13,14,19,20

A light stabilized polymer comprising at least 2 wt.% of one or more (2) hindered phosphites as light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer, a method of its production, a method of forming a thermoformable article, and a fiber formed from it.

3. Claims: 1-5,11,13,14,19,20

A light stabilized polymer comprising at least 2 wt.% of one

or more (3) hindered phosphonites as light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer, a method of its production, a method of forming a thermoformable article, and a fiber formed from it.

4. Claims: 1-5,11,13,14,19,20

A light stabilized polymer comprising at least 2 wt.% of one or more (4) hindered phenols as light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer, a method of its production, a method of forming a thermoformable article, and a fiber formed from it.

The common concept the common concept linking the alternatives of the claims [alternative (1)] was found to be neither new nor inventive (Arts. 33(2) and (3) PCT). In addition, a technical relationship between the various inventions which finds expression in one or more of the same of corresponding special technical features does not exist (Rule 13.2 PCT).

Thus, the application was deemed to relate to a plurality of inventions, or groups of inventions as indicated above, in the sense of Rule 13.1 PCT.

Paragraph V:

1. Novelty and inventive step (Articles 33(2) and 33(3) PCT)

1.1 D3 (US-B1-6218452) relates to polyamide and fibers therefrom having improved dyeability containing up to 5 wt.% (col. 17; l 39-41) of one or more bonded sterically hindered amino groups (claim 1).

Examples 1, 6, 13, 14, 17-20, 25-32, 34-49, 82 and 83 describe polyamides containing moieties derived from 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (containing the rest R₄). In particular, Example 13 describes the addition of such a modified polyamide to untreated polyamide by master batch techniques; Example 49 relates to Nylon fibers.

D4 (WO-A-91 03511) relates to polyamides having bound sterically hindered amine groups in high amounts used in the production of threads and fibers. The polymers can be easily dyed, have good stabilization properties, and colour fastness. Polyamides containing moieties derived from 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine are preferred (page 3; R₁₀ = formula a); R₁₁ is H or methyl;

R₁₂ is methyl). The stabilized may be added to polymeric compositions in amounts of 1-10 %, preferably 2-5 % (page 6; claims 1, 7, 8).

Examples 1-8, and 13-51 describe polyamides containing amino-tetramethylpiperidine residues (i.e., containing the rest R₆₀). Example 46 describes the addition of a modified polyamide to an unmodified polyamide (see claim 6) for the production of dyed fibers.

D5 (US-A-4 232131; e.g., see Examples 11 and 13; claims 1, 9, 19, 21) and D6 (US-A-4395508; e.g., see claims 1, 3, 5, 11, 12) also describe stabilized polyamide polymers containing high concentrations of bound HALS compounds, and their use in polymer compositions as stabilizers.

Therefore, the subject-matter of claims 1-10, 12, and 13 (invention 1) is considered to be novelty-destroyed in view of prior disclosures D3 to D6.

- 1.2 Polymers containing amounts of bound stabilizers in relatively high amounts (≥ 5 wt.-%) are known in the prior art. Prior disclosures D3 to D6 relate to the manufacture of thermo-formed articles such as fibers having improved dyeability as well as stabilization effects against light and heat, and furthermore to the addition of these stabilised polymers in the form of a master batch to other polyamides. Hence, the inventive idea underlying the present application is comprised in the prior art.

No comparative data is present in the current specification supporting an unexpected or surprising effect of the method of claim 11, whereby caprolactam monomer is employed as starting material, over the methods employed in D3 to D6. Hence, nothing inventive can be seen in claim 11.

- 1.3 The current specification (pgs. 2, 3, 12) relates also to methods of doing business which is excluded from examination is not required according to Rule 67.1(iii) PCT.

96

Claims

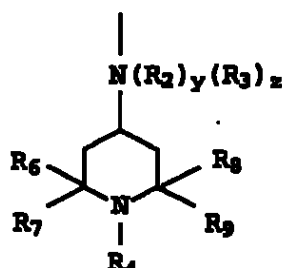
What is claimed is:

5

1. A light-stabilized polyamide comprising in an amount ranging from about 2.5 wt% to about 15 wt%, of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer, based on a total weight of polymer-forming components, having a structure:

10

15



wherein:

20

R₂ and R₃ each independently represent hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms;

25

R₄ represents hydrogen, benzyl, an alkyl group containing from 1 to 20 carbon atoms, or -OR₅;

R₅ represents hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 20 carbon atoms;

30

R₆, R₇, R₈ and R₉ each independently represent hydrogen or an alkyl group containing from 1 to 7 carbon atoms; and

y and z each independently represent 0 or 1, and (y + z) is equal to 1.

35

2. The light-stabilized polymer of Claim 1, wherein the one or more light-stabilizing moieties are present in an amount ranging from about 3.0 wt% to about 10 wt%, based on the total weight of polymer-forming components.

40

3. The light-stabilized polymer of Claim 2, wherein the one or more light-stabilizing moieties are present in an amount ranging from about 5.0 wt% to about 10 wt%, based on the total weight of polymer-forming components.

45

2063/06295

99

2

4. The light-stabilized polymer of Claim 1, wherein the one or more light-stabilizing moieties comprise derivatives of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine.
- 5 5. The light-stabilized polymer of Claim 1, wherein the polymer is formed from caprolactam monomers, and 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine.
6. The light-stabilized polymer of Claim 1, wherein the polymer
10 is formed from caprolactam monomers, and from about 5.0 wt% to about 10 wt% of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, based on the total weight of caprolactam monomers.
7. A method of making the light-stabilized polymer of Claim 1,
15 wherein the method comprises:
- polymerizing a mixture of one or more polymer-forming monomers and one or more light-stabilizing compounds in an amount ranging from 2.5 wt% to about 15 wt%, based on a total weight
20 of the polymer-forming components.
8. The method of Claim 7, wherein the mixture comprises one or more polyamide-forming monomers and from about 5.0 wt% to about 10 wt% of 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, based on
25 a total weight of the polymer-forming components.
9. A method of making a thermoformable article comprising shaping the light-stabilized polymer of Claim 1.
- 30 10. A method of making a thermoformable article comprising:
forming a light-stabilized polymer according to any of claims 1 to 6 having from about 2.5 to about 15.0 weight percent of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along the polymer chain, wherein the weight of the one or
35 more light-stabilizing moieties is based on a total weight of polymer-forming components;
- blending the light-stabilized polymer with one or more additional polymers, which are substantially free of light-stabilizing moieties, to form a polymer blend; and
40
- shaping the polymer blend to form a light-stabilized polymer blend having a weight percent of one or more light-stabilizing moieties covalently bonded along one or more polymer
45 chains of less than about 2.0 weight percent, based on the weight of the polymer blend.

2063/06295

100

3

11. The method of Claim 10, wherein the light-stabilized polymer is formed from caprolactam monomers and 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine; and the one or more additional polymers comprise polyamide having no light-stabilizing moieties covalently bonded along the polyamide chain.
12. The method of Claim 10, wherein the shaping step is an extrusion step.
13. A fiber formed from the method of Claim 12.

15

20

25

30

35

40

45

Patente, Marken u. Lizenzen
02 Okt. 2002
PCT

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

CIMNIAK, Thomas
BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

AST wsl

COMMUNICATION IN CASES FOR WHICH
NO OTHER FORM IS APPLICABLE

Date of mailing (day/month/year)
23 September 2002 (23.09.02)

Applicant's or agent's file reference
2063/006295 / Ci

REPLY DUE
see paragraph 1 below

International application No.
PCT/EP02/05591 ✓

International filing date (day/month/year)
22 May 2002 (22.05.02)

Applicant

BASF CORPORATION

1. ☐ REPLY DUE within _____ months/days from the above date of mailing
☐ NO REPLY DUE, however, see below
☒ IMPORTANT COMMUNICATION
☐ INFORMATION ONLY

2. COMMUNICATION:

The International Bureau acknowledges receipt on 06 August 2002 (06.08.02) of your letter regarding the recording of changes in accordance with Rule 92bis.

However, could you please clarify as whether you would like to delete the applicant BASF Aktiengesellschaft from the record.

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

Authorized officer

V. BLANC

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Telephone No. (41-22) 338.83.38

Traducción

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

Referencia del expediente del agente o solicitante 2083/006295	PARA ACTUACIONES ADICIONALES	Ver notificación de Transmisión del Reporte de Examen Preliminar (Formato PCT/IPEA416)
Solicitud Internacional No. PCT/EP02/05581	Fecha de presentación internacional (día/mes/año) 22.05.2002	Fecha de prioridad (día/mes/año) 14.06.2001
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o clasificación nacional e IPC C08K 5/00		
Solicitante BASF CORPORATION		

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 3 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 13.12.2002	Fecha de terminación de este reporte 04.09.2003
Nombre y dirección de correo de la autoridad encargada del examen preliminar Oficina de Patentes Europea D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tlx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4485	Funcionario Autorizado Russell, G Teléfono No. +49 89 2399 - 8738

Formato PCT/IPEA/408 (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 anexas 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:
1-13, recibidas el 16.06.2003 junto con la carta del 13.06.2003.

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. 14-20,
- ☐ 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. Observaciones adicionales, de ser necesarias:

104

IV. Carencia de unidad de la invención

1. En respuesta a la invitación de restringir o pagar tasas adicionales, el solicitante ha:
- ☐ ha restringido las reivindicaciones
 - ☒ ha pagado tasas adicionales
 - ☐ ha pagado tasas adicionales bajo protesta
 - ☐ no ha restringido ni pagado tasas adicionales
2. ☐ Esta Autoridad encontró que el requisito de unidad de invención no se cumple y escogió, de acuerdo a la regla 68.1, no invitar al solicitante a restringir o pagar tasas adicionales.
3. Esta Autoridad considera que el requisito de unidad de invención de acuerdo con las reglas 13.1, 13.2 y 13.3 :
- ☐ se cumple
 - ☐ no se cumple por las siguientes razones:
4. En consecuencia, las siguientes partes de la solicitud internacional fueron objeto de examen preliminar internacional para establecer este reporte:
- ☒ todas las partes
 - ☐ las partes relacionadas con las reivindicaciones Nos..

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	11	SI
	Reivindicaciones	1-10, 12, 13	NO
Nivel inventivo (NI)	Reivindicaciones		SI
	Reivindicaciones	1 - 13	NO
Aplicación Industrial (AI)	Reivindicaciones	1 - 13	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)

Párrafo I:

1. Esta Autoridad Internacional encontró que la presente solicitud internacional no cumple con los requisitos de unidad (regla 13 del PCT; 4 invenciones; ver formato PCT/ISA/206; ver IV abajo). Siguiendo la invitación de restringir las reivindicaciones o pagar tasas adicionales para examen (artículo 34(3), regla 68.2 PCT), el solicitante pagó todas las tasas adicionales para el examen sin protesta. Por lo tanto este examen se basa en todas las partes (4 invenciones encontradas) de la solicitud (ver también III abajo).
2. Esta Autoridad Internacional de Búsqueda ha encontrado que ciertas reivindicaciones no pudieron ser objeto de búsqueda, dadas las consideraciones bajo los artículos 5 y 6 del PCT (ver formato PCT/ISA/210).
La búsqueda fue basada en aquellas partes de la solicitud relacionadas con las partes del estabilizador (páginas 4-6; ejemplos; reivindicaciones 7-10, 12, 15-18), y componentes formadores de polímero (páginas 3-4; ejemplos; reivindicaciones 9, 10, 15-18).
Las actuales reivindicaciones han sido desde entonces restringidas al objeto de la invención 1.

Párrafo IV:

Esta Autoridad Internacional de Búsqueda encontró múltiples invenciones en esta solicitud internacional, como a continuación:

1. Reivindicaciones: 1 – 20

Un polímero estabilizado a la luz que comprende por lo menos 2 % en peso de uno o más (1) partes estabilizadoras de luz HALS enlazadas covalentemente a lo largo del polímero, un método para su producción, un

método de formación de un artículo termoformable, y una fibra formada del mismo.

2. Reivindicaciones: 1 – 5, 11, 13, 14, 19, 20

Un polímero estabilizado a la luz que comprende por lo menos 2 % en peso de uno o más (2) fosfitos inhibidos como partes estabilizadoras de luz enlazadas covalentemente a lo largo del polímero, un método de su producción, un método de formación de un artículo termoformable, y una fibra formada del mismo.

3. Reivindicaciones: 1 – 5, 11, 13, 14, 19, 20

Un polímero estabilizado a la luz que comprende por lo menos 2 % en peso de uno o más (3) fosfonitos inhibidos como partes estabilizadoras de luz enlazadas covalentemente a lo largo del polímero, un método de su producción, un método de formación de un artículo termoformable, y una fibra formada del mismo.

4. Reivindicaciones: 1 – 5, 11, 13, 14, 19, 20

Un polímero estabilizado a la luz que comprende por lo menos 2 % en peso de uno o más (4) fenoles inhibidos como partes estabilizadoras de luz enlazadas covalentemente a lo largo del polímero, un método de su producción, un método de formación de un artículo termoformable, y una fibra formada del mismo.

El concepto común que une las alternativas de las reivindicaciones [alternativa (1)] fue encontrado no ser nuevo ni inventivo (artículos 33(2) y (3) del PCT). Adicionalmente, no existe una relación técnica entre las varias invenciones la cual se encuentra expresada en una o más de las mismas que tenga características técnicas especiales correspondientes (regla 13.2 del PCT).

Por lo tanto, la solicitud fue considerada a relacionarse a una pluralidad de invenciones, o grupos de invenciones como se indico anteriormente, en el sentido de la regla 13.1 del PCT.

Párrafo V:

1. Novedad y Nivel inventivo (artículos 33(2) y 33(3) del PCT)

1.1. El documento D3 (US-B1-6218452) se relaciona con poliamidas y fibras de lo mismo que tienen tinturabilidad mejorada que contiene hasta 5 % en peso (col. 17; l 39-41) de uno o mas grupo amino unido que esta estéricamente impedido (reivindicación 1).

Ejemplos 1, 6, 13, 14, 17-20, 25-32, 34-49, 82 y 83 describen poliamidas que contienen partes derivadas de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (que contiene el residuo R'₄). En particular, el ejemplo 13 describe la adición de dicha poliamida modificada a poliamida sin tratar por medio de técnicas de mezcla madre; ejemplo 49 se relaciona con fibras de Nylon.

El documento D4 (WO-A-91 03511) se relaciona con poliamidas que tienen grupos amino unidos que están impedidos estéricamente en grandes cantidades utilizados en la producción de hilos de fibras. Los polímeros pueden ser fácilmente tinturados, tener buenas propiedades de estabilización, y firmeza de color. Poliamidas que contienen partes derivadas de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina son preferidas (página 3; R₁₀= fórmula a); R₁₁ es H o metilo; R₁₂ es metilo). El estabilizado puede ser adicionado a composiciones poliméricas en cantidades de 1-10%, preferiblemente 2-5% (página 6; reivindicaciones 1, 7, 8).

Ejemplos 1-8, y 13-51 describen poliamidas que contienen residuos de amino-tetrametilpiperidina (es decir, que contienen el residuo R₈₀), ejemplo 46 describe la adición de una poliamida modificada a una poliamida sin modificar (ver reivindicación 6) para la producción de fibras tinturadas.

El documento D5 (US-A-4 232131; por ejemplo, ver ejemplos 11 y 13; Reivindicaciones 1, 9, 19, 21) y el documento D6 (US-A- 4395508; por ejemplo, ver Reivindicaciones 1, 3,5, 11, 12) también describen polímeros de poliamidas estabilizadas que contienen altas concentraciones de compuestos HALS unidos, y su uso en composiciones de polímero como estabilizadores.

Por lo tanto, la materia objeto de las reivindicaciones 1-10, 12 y 13 (invención 1) es considerada tener la novedad destruida en vista de las anteriores revelaciones de los documentos D3 a D6.

- 1.2. Polímeros que contienen cantidades de estabilizadores enlazados con cantidades relativamente altas (≥ 5 % en peso) son conocidos en el arte previo. Anteriores revelaciones, documentos D3 a D6, se relacionan a la manufactura de artículos formados térmicamente tal como fibras que tienen tinturabilidad mejorada, así como efectos de estabilización contra luz y calor, y aun más a la adición de estos polímeros estabilizados en forma de una mezcla madre a otras poliamidas. Por lo tanto, la idea inventiva que soporta la presente solicitud de patente esta comprendida en el arte previo.

Ningún dato comparativo está presente en la actual memoria descriptiva que soporte un efecto inesperado o sorprendente al método de la reivindicación 11, en donde se emplea un monómero de caprolactama como material iniciador, frente a los métodos empleados en los documentos D3 a D6. Por ende, no se puede ver nada inventivo en la reivindicación 11.

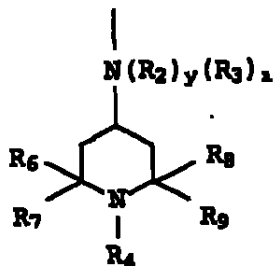
- 1.3. La actual memoria descriptiva (paginas 2, 3, 12) se relaciona también con 67 métodos de negocio lo cual esta excluido de examinación y no está requerido de acuerdo a la regla.1 (iii) del PCT.

2063/06295

Reivindicaciones

Lo que se reivindica es:

1. Una poliamida estabilizada a la luz que comprende en una cantidad que varía entre unos 2.5 % en peso a unos 15 % en peso, de uno o más porciones estabilizantes de luz ligadas covalentemente a lo largo del polímero, basado en un peso total de componentes formadores de polímero, que tiene una estructura:



en donde:

R_2 y R_3 cada uno independientemente representa hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 7 átomos de carbono;

R₄ representa hidrógeno, bencilo, un grupo alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, o -OR₅;

R₅ representa hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono;

R₆, R₇, R₈ y R₉ cada uno independientemente representa hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 7 átomos de carbono; y

y y z cada uno independientemente representa 1 o 1, y (y + z) es igual a 1.

2. El polímero estabilizado a la luz de la Reivindicación 1, en donde uno o más partes estabilizantes de luz están presentes en una cantidad que varía entre unos 3.0% en peso a unos 10% en peso, basado en el peso total de componentes formadores de polímero.
3. El polímero estabilizado a la luz de la Reivindicación 2, en donde uno o más partes estabilizantes de luz están presentes en una cantidad que varía entre unos 5.0% en peso a unos 10% en peso, basado en el peso total de componentes formadores de polímero.

1
C

4. El polímero estabilizado a la luz de la Reivindicación 1, en donde uno o más partes estabilizantes de luz comprenden derivados de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.
5. El polímero estabilizado a la luz de la Reivindicación 1, en donde el polímero es formado de monómeros de caprolactama, y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.
6. El polímero estabilizado a la luz de la Reivindicación 1, en donde el polímero es formado de monómeros de caprolactama, y de unos 5.0% en peso a unos 10% en peso ; de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, basado en el peso total de monómeros de caprolactama.
7. Un método para hacer el polímero estabilizado a la luz de la Reivindicación 1, en donde el método comprende:

polimerizar una mezcla de uno o más monómeros formadores de polímero y uno o más compuestos estabilizadores de luz en una cantidad que varia entre 2.5% en peso a unos 15% en peso, basado en un peso total de los componentes formadores de polímero.

8. El método de la reivindicación 7, en donde la mezcla comprende uno o más monómeros formadores de polímero y de unos 5.0% en peso a unos 10% en peso de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, con base en un peso total de los componentes formadores de polímero.
9. Un método para hacer un artículo termoformable que comprende dar forma al polímero estabilizado a la luz de la Reivindicación 1.
10. Un método para hacer un artículo termoformable que comprende:

formar un polímero estabilizado a la luz de acuerdo a cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6 que tiene entre unos 2.5 a unos 15.0 % en peso de uno o más porciones estabilizantes de luz enlazadas covalentemente a lo largo de la cadena de polímeros, en donde el peso de uno o más porciones estabilizantes de luz está basada en un peso total de componentes formadores de polímero;

mezclar el polímero estabilizado a la luz con uno o más polímeros adicionales, los cuales son sustancialmente libres de porciones estabilizantes a la luz, para formar una mezcla de polímero; y

dar forma a la mezcla de polímero para formar un polímero estabilizado a la luz que tiene un porcentaje en peso de una o más porciones estabilizantes de luz enlazadas covalentemente a lo largo de una o más cadenas de polímero o menos de unos 2.0 porcentaje en peso, con base en el peso de la mezcla de polímero.

11. El método de la Reivindicación 10, en donde el polímero estabilizado a la luz es formado de monómeros de caprolactama y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; y los uno o más polímeros adicionales comprenden poliamidas que no tienen porciones estabilizantes a la luz enlazadas covalentemente a lo largo de la cadena de poliamidas.
12. El método de la Reivindicación 10, en donde el paso de dar forma es un paso de extrusión.
13. Una fibra formada por el método de la reivindicación 12.

244

114

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA Y CONTROL

Radicacion : 04000000000000000000

Folios: 114

Fecha (MM): 2004-01-14 17:11:23

Tramite : 011 PCT-PATENT 479 FASE NUCI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 688
FECHA : ENERO 6 DE 2004

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	10497411	06/01/2004	67,154,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. CONTABILITICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 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. _____

Cabo 11577-841-001-5

115

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION ☒	()	()
- 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:



2020
Bogotá, D.C.,

Doctor:
Emilio Ferrero
Apoderado
BASF Corporation and BASF Aktiengesellschaft.

Oficio N° 04219

ASUNTO:	Radicación N°	04-2058
	Solicitud Internacional	PCT/EP2002/05591
	Fecha inicio fase nacional	14/01/2004
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Folios	001

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

- ☐ La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486).

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

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


ALIX CARMONA CESPÉDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha, 3 ABR 2004.

23 April 2004