



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

05-49747

54. TITULO

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA POLIAMIDA CON
DIOXIDO DE TITANTO

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO

Ludwigshafen, República Federal de Alemania,

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438,019 de Usaquén,

22. BOGOTA, D.C.,

207099

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA Y LINEARCTU

Indicacion : 05043717 00000000

Folios: 34

Fecha (AMB): 2005-05-23 17:28:08

Trámite : 011 PCI-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAⁿ

Dependencia: 2020 DIVISION DE MARCAS Y DISEÑOS

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL****SOLICITUD DE:****1**☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☐ Capítulo I.☒ Capítulo II.**2****SOLICITANTE
(71)**Nombre: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de la República Federal de AlemaniaDirección: 67056 Ludwigshafen,
República Federal de AlemaniaDomicilio: Ludwigshafen,
República Federal de Alemania**IDENTIFICACIÓN**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: 211 86 50
E-mail: clientes@camvp.com.
Domicilio: Bogotá, Colombia.**IDENTIFICACIÓN**C.C. ☒NIT ☐C.E. ☐Otro ☐

Cual _____

Número 438.019 T.P 31.929**4****INVENTOR (ES)
(72)**1. **Christoph PLACHETTA**
Danzinger Str. 1,
67117 Limburgerhof,
República Federal de Alemania3. **Hans-Harald HÜNGER**
Robiniestr. 8, 67158 Ellerstadt,
República Federal de Alemania2. **Manfred HECKMANN**
Mosbacher Str. 73,
68259 Mannheim,
República Federal de Alemania4. **Robert WEISS**
Triftweg 25,
67281 Kirchheim,
República Federal de Alemania**5****PCT (86)**Solicitud Internacional No. PCT/EP2003/011574Fecha: 18 de Octubre de 2003Publicación Internacional No. WO 2004/037908 A1Fecha: 6 de Mayo de 2004**6****Título (54)****PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UNA POLIAMIDA CON DIÓXIDO DE TITANIO****7****Clasificación Internacional (51) C08K 3/22****8****Prioridad**

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒ NO ☐DE24 de Octubre de 2002102 49 797.4**9****Comprobante de pago No.: 05 – 35.930****Fecha: 16 de Mayo de 2005**

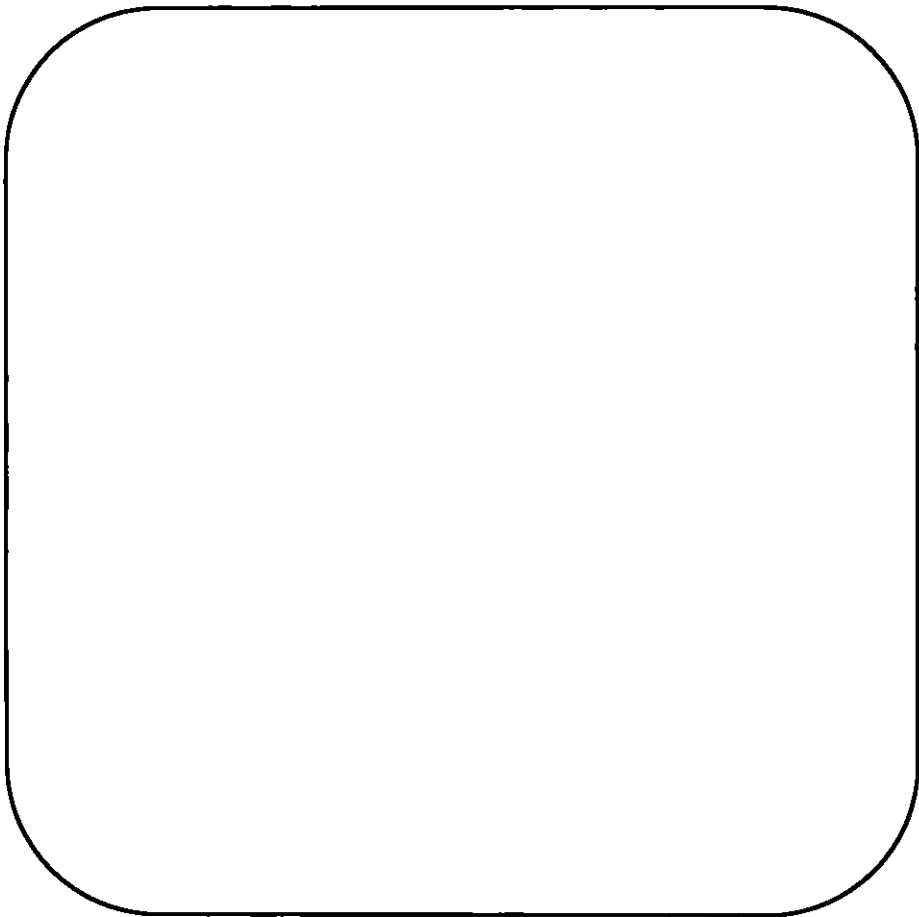
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 443.000.00.
- ☐ 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: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : 
C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929


PRP

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. 833; **GONZALO PERDOMO**, tpa. 831; **ERNESTO CAVELIER**, tpa. 11519; y **EMILIO FERRERO**, tpa. 31929; 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 al 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 substituir 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]
 Firma

ppa. Welzel

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

VERTRETUNG UND VOLLMACHT

Ich (wir) unten Unterzeichnender (de)
BASF Aktiengesellschaft

wohnhaft in **Ludwigshafen, República Federal de Alemania**

verleihen durch dieses Schreiben an **GERMAN CAVELIER**, tpa. 833; **GONZALO PERDOMO**, tpa. 831; **ERNESTO CAVELIER**, tpa. 11519; und **EMILIO FERRERO**, tpa. 31929; 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 Stellvertreters, oder wenn der erste Stellvertreter aus anderen Gründen aussetzen muss, oder der dritte Stellvertreter, oder der zweite Stellvertreter, beziehungsweise, oder beide, werden ihre Absicht aussprechen und mittels der Unterschrift 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 inamfort 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, beendeten, einer oder anderen, ordnungsgemäss werden die Vertretung ausüben und sie zu sich nehmen nur auf Grund sie auszuüben, mit Aufhören zur Zeit der Ausübung der Vertretung durch den ersten, den zweiten oder den dritten Stellvertreter beziehungsweise.

Ausserdem, und unter denselben Regeln, wir verleihen den genannten Rechtsanwälte die Vollmacht, und um den Schutz meines (unseres) industriellen Eigentum zu erhalten, und gegen den unlauteren Wettbewerb; zu dessen Zweck ich (wir) die genannten Bevollmächtigten ernenne(n), damit sie uns vor beliebigen Institutionen oder Personen, die die Rechtsprechung ausüben oder nicht, vor allem vor denen mit Verwaltungs, streitigem Verwaltungs, und juristischem Charakter, in allen was sich auf folgende Angelegenheiten bezieht, zu vertreten: a) Erlangung von Patenten, Modellen und Zeichnungen; Registrierung von Waren-, Spitzmal-, Defense- und Servicezeichen; Aufbewahrung von Handelsnamen und -zeichen; ihre Erneuerung und Übertragung, Namen und Wohnsitzänderung, freiwillige Annullierung und die Registrierung von Vertragslizenzen; 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 ersetzen, regeln, davon Abstand nehmen, annullieren, empfangen, verzichten, Meldungen annehmen und gerichtliche und aussergerichtliche Bevollmächtigte ernennen, und die Handlungen der halbamtlichen Vertreter bestätigen.

Unterzeichnet heute am **17. März 1989**

in **D-6700 Ludwigshafen**

[Firma]
 Unterschrift

ppa. Richters

U.R.Nr. 1407/89

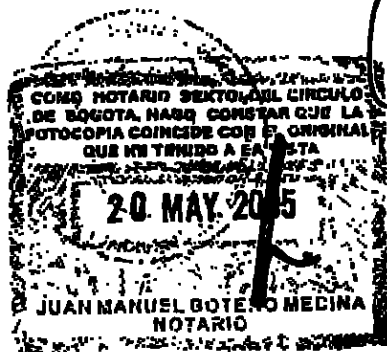
Ich beglaube hiermit die Echtheit der vorstehend
eigenhändig vor mir vollzogenen Unterschriften der für
die Firma BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen am Rhein
handelnden Herren:

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-
scheinige ich, daß die Herren Dr. Welzel und Dr. Richters
als Prokuristen gemeinschaftlich zur Vertretung und
Zeichnung der Firma BASF Aktiengesellschaft mit dem
Sitz in Ludwigshafen am Rhein berechtigt sind.

Ludwigshafen am Rhein, den 17. März 1989



Th. Walter
als amtlich bestellter Vertreter
des Notars Dr. Justizrat Dr. Kohler

Die Echtheit vorstehender Unterschrift des Notarassessors

Thomas Walter

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

Frankenthal (Pfalz), den einundzwanzigsten März neunzehnhundert-
neunundachtzig

Präsident des Landgerichts

Franz Serfas
(Franz Serfas)



Kostenvermerk: Gebühr 20.-- DM

LUZ ARMAU, DEPT. DE
INSTRUMENTOS Y
RECORDADORA
Bogotá No. 556 Financiera



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 como Notario en el Circulo
Notarial de Frankenthal (Pfalz)-----
que la compañía BASF Aktiengesellschaft-----
es una sociedad constituida de acuerdo con las leyes
de la República Federal de Alemania y cumple su objeto
conforme a las mismas; que el(los) señor(es) Dr. Gunther
WELZEL y el Dr. Peter RICHTERS-----
quien(es) en sus carácter(es) de apoderados-----
----- y cuya(s) firma(s) fué
(fueron) autenticada(s) ante el Notario Thomas Walter----
----- es(son) su(s) representan-
te(s) legal(es) en este país.

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

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

Frankfurt a. M. 06 ABR 1989

PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE

Por \$45.00 del Law E. G. N. N.



N-0077

Martha Niño de Stand
Cónsul General de Colombia

SEILLON GENERAL

COMO NOTARIO SEITO DEL CHUJO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
20 MAY 2005
JUAN MANUEL BOTERO MEDINA
NOTARIO

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES
Bogotá, 12 ABR. 1988 No. 85464
HAGO CONSTAR
Verónica Niño
cuyo firma aparece al pie del presente
documento, designada en esa fecha
en las funciones de notario.

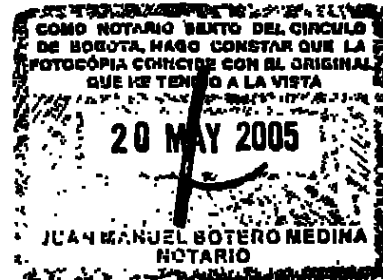
Manuel Bermudez
MANUEL BERMUDEZ ACUÑA
Jefe de la Oficina de Legales



CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

N. O. O. P. P.

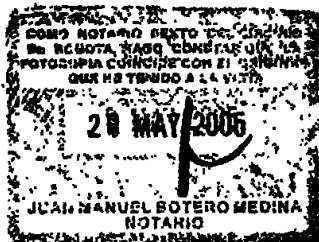
CONSULADO GENERAL



CONSULADO GENERAL

Die konsularische Legalisierung ist notwendig.

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



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

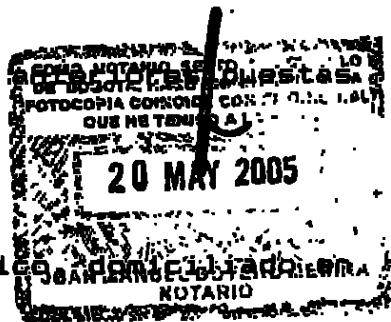
Certifico la autenticidad de las firmas
ante mí, por los señores:

1. Dr. Gunther W e l z e l , químico,
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 ANRAGA DE HERBEN
TRADUCCION OFICIAL
Resolución No. 599 Ministado



Certifico, por haber tenido a la vista el registro de comercio HR B 3000, del juzgado de Ludwigshafen, que los doctores Wizel 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

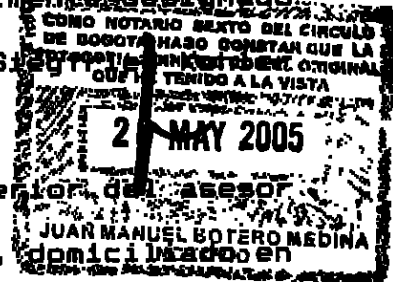
Notario de Ludwigshafen

Th. Walter

Asesor del notario como repre

sentante oficialmente designado

del notario Dr. Siegfried Kohler



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

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

LUZ ARIAGA DE HENNER
TRADUCTORAS E INTERPRETES
Seal ción No. 595 Minibats

8

El Presidente del Tribunal Regional

Fdp. firma ilegible (sello redondo:)

(Fränz Serfas)

El Presidente del Tribunal Regional
de Frankenthal (Pfalz)

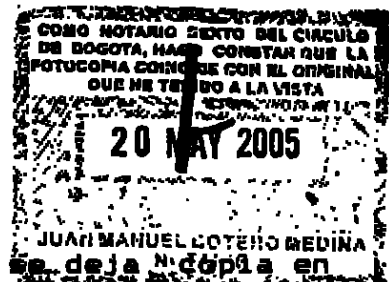
Nota: Derrechos 20,-- DM

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

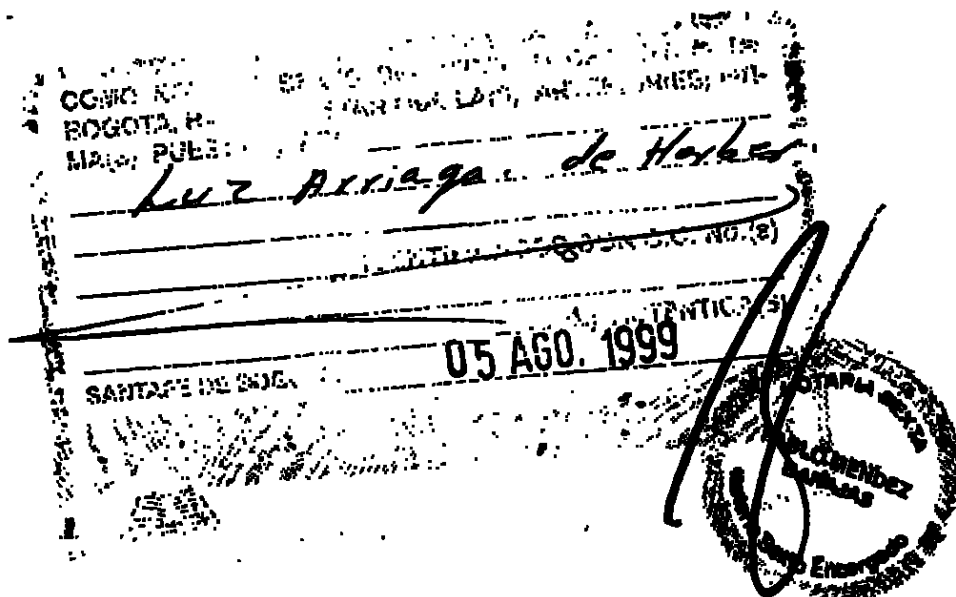
Pagado impuesto de timbre US\$ 6,00

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

Bogotá, 26 de abril de 1989



LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
Luz Arriaga de Herber
Registación No. 599 Minutario





MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
LEGALIZACIONES
Expediente No. 89045
Fecha: 28 MAR. 1963
Pase conctivo
Cuyo el señor Luz DE HERRERA
cuyo firma aparece al pie del presente
documento, desmpeña en esa fecho
en la ciudad de México.

El Jefe Consular
Encargado

LEER LAS INSTRUCCIONES QUE SE ENCUENTRAN EN EL REVERSO DE ESTE FORMULARIO.

REVISAR EL VALOR DEL BORRADOR DE ESTE FORMULARIO.

DEBEN ESTAR UTILIZANDOS CON ALGUN VALOR; EN CASO CONTRARIO, ESCRIBA CERO (0)

881051599954



DECLARACION Y PAGO DEL

IMPUESTO D

TIMBR
NACIONAL

16 013 01 000045 1

16 013 01 000045 1

1 Administración de Impuestos de: BOGOTA		Código 03	2 Teléfono 2120100
3 Documento de Identificación (marque X) C.C. o T.I. ☐ NIT. ☒ No. 850041367 D.V. ☒		4 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 80 caracteres). CAVELIER ABOGADOS	
5 C.C. o T.I. ☒ NIT. ☐ No. 19' 301.629 D.V. ☐		6 Apellidos y Nombres o Razón Social de las partes (máximo 80 caracteres). FORERO ROCHA JAIME	
7 Dirección (de la persona o entidad identificada en la casilla 4) Cra. 4a. No. 72-35	Municipio BOGOTA	Departamento CUNDINAMARCA	8 Número documento 1
9 Relación (en) tipo(s) de documento(s), indicando número, fecha, valor y naturaleza de la transacción. TIMBRE TRADUCCION OFICIAL No. 2056 DE ABRIL 26 DE 1999 PAGO DERECHOS TRADUCCION DE UN PODER COLO 0361-52-218-8 20 MAY 2005 JUAN MANUEL SANCHEZ MEDINA NOTARIO REVISADO SECCION DE NEGOCIOS GENERALES ASISTENTE CONTABLE SECCION DE NEGOCIOS GENERALES			

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

1 VALOR DEL IMPUESTO A PAGAR	750
2 Sanciones	0
3 Impuesto de mora	0
4 TOTAL A PAGAR (impuestos 1 + 2 + 3)	750
5 Valor del pago	750
6 Saldo a pagar	0
7 Código	03
8 Razón	0

70

CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

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

CORREO ELECTRONICO MUNDIAL: CAVE

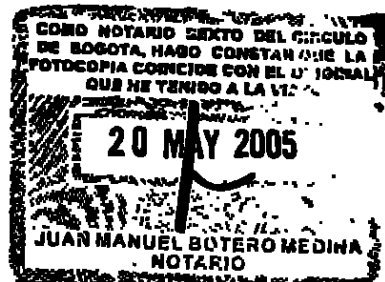
TELEFONO (57) (1) 2120100

CABLES: CAVELEYES

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

Poderdante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Poder conferido el: 17-03-89



Yo, GERMAN CAVELIER, obrando en mi calidad de apoderado principal del poderdante arriba mencionado, manifiesto a Usted que sustituyo el poder conferido en el doctor EMILIO FERRERO, Abogado con Tarjeta Profesional No. 31.929, con todas las facultades que me fueron conferidas.

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

Señor Jefe,

GERMAN CAVELIER.

T.P.A. No. 832

C.C. No. 2.877.924 de Bogotá

Acepto:

EMILIO FERRERO

T.P.A. No. 31.929

C.C. No. 438.019 de Usaquén

DILIGENCIA DE AUTENTICACION DE FIRMA
CON PRESENTACION PERSONAL

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

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

quien exhibió su cédula de ciudadanía número 6729-97
expedida en 4/Ago/92 y la tarjeta profesional
número 31.929 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: R.D. MUÑOZ (Aparicio)
y declaró que la firma que aparece en el documento

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-c. mparecio, el Doctor 6729-97

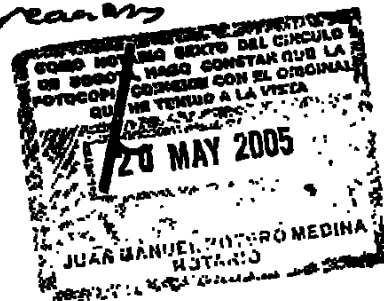
quien exhibió la cédula de ciudadanía número 2072224
expedida en 26 y la tarjeta profesional
número 637 del Ministerio de Justicia, con
el presente documento dirigido a: División Nueva Creación
y declaró que la firma que aparece en el documento

FIRMA AUTOGRAFA DEL DECLARANTE

01 OCT. 1993

Santafé de Bogotá, D. C.

AUTORIZO LA ANTERIOR



CESION

ASSIGNMENT

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

I (we), the undersigned

Christoph Plachetta
Danziger Str.1, 67117 Limburgerhof
Germany
Citizen of Germany
Manfred Heckmann
Mosbacher Str.73, 68259 Mannheim
Germany
Citizen of Germany
Hans-Harald Hüniger
Robinienstr.8, 67158 Ellerstadt
Germany
Citizen of Germany
Robert Weiß
Triftweg 25, 67281 Kirchheim
Germany
Citizen of Germany

→
domiciliado(s) en
→

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

→ Procedimiento para la obtención de una
poliamida pigmentada con
dióxido de titanio

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

BASF Aktiengesellschaft

constituída y existente de conformidad con las leyes de

Alemania

domiciliada en

67056 Ludwigshafen, Alemania

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

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

Production of a titania-pigmented polyamide

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

BASF Aktiengesellschaft

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of

Germany

domiciled in

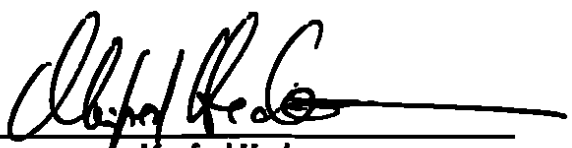
67056 Ludwigshafen, Germany

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

Dado y firmado hoy	Given and signed this	26. Juni 2003
Firma	Signature	



Christoph Placheta



Manfred Heckmann



Hans-Harald Hüniger



Robert Weip

AUTENTICACION NOTARIAL (INDIVIDUO)

NOTARIAL AUTHENTICATION (INDIVIDUAL)

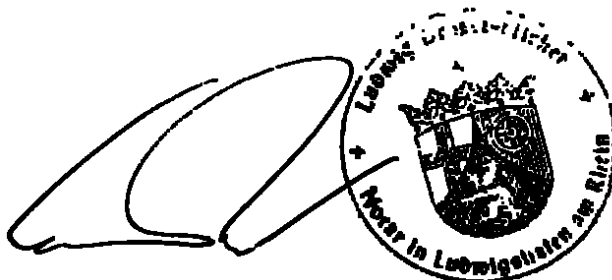
A los días del mes de de 200

On this 26th day of June 2003

ante mí, Notario Público de

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

compareció(eron) personalmente

personally appeared Christoph Plachetta,
Manfred Heckmann, Hans-Harald Hüniger
and Robert Weißa quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y
quien(es) tiene(n) capacidad legal para otorgarlo.to me known, and known to me to be the person(s) who
executed that foregoing document, and who has(have)
legal capacity to execute it.

Notario Público

Notary Public

Notarization and legalized by means of Apostille

© CAVELIER ABOGADOS

WPPDERE-343

CO Assignment Form 01 11/98

Urk.R.Nr. 1601/2003

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

1. Mr. Christoph **Plachetta**, residing at Danziger Str. 1, 67117 Limburgerhof, Germany, personally known to me,
2. Mr. Manfred **Beckmann**, residing at Mosbacher Str. 73, 68259 Mannheim, Germany, personally known to me,
3. Mr. Hans-Harald **Hünger**, residing at Robinienstr. 8, 67158 Ellerstadt, Germany, personally known to me,
4. Mr. Robert **Weiß**, residing at Triftweg 25, 67281 Kirchheim, Germany, personally known to me,

are true and valid.

Ludwigshafen/Rhine, this 26th day of June, 2003

Notary Public

Wert: 5.112,92 Euro

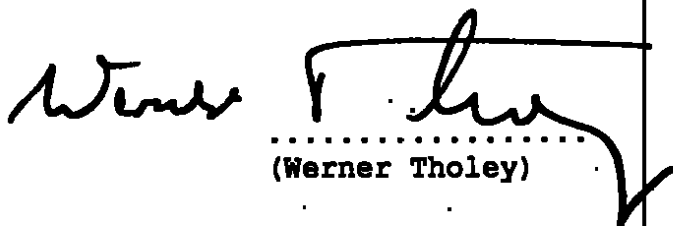
A P O S T I L L E

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

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

Bestätigt

5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 30. Juni 2003
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 624-629/03
9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift


.....
(Werner Tholey)

Kostenvermerk:
Gebühr 12,00 €

TRADUCCION OFICIAL No. 10662

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

Traducción de las legalizaciones en alemán que se encuentran a continuación de un documento de cesión, escrito en español e inglés, por medio del cual los señores

Christoph Plachetta
Danziger Str.I, 67117 Limburgerhof
Alemania
Ciudadano de Alemania
Manfred Heckmann
Mosbacher Str. 73, 68259 Mannheim
Alemania
Ciudadano de Alemania
Hans-Harald Hüngrer
Robinienstr.8, 67158 Ellerstadt
Alemania
Ciudadano de Alemania
Robert Weiß
Triftweg 25, 67281 Kirchheim
Alemania
Ciudadano de Alemania

declaran bajo juramento ser únicos y verdaderos inventores de la invención

Procedimiento para la obtención de una poliamida pigmentada con dióxido de titanio

y ceden sin limitación a la sociedad BASF Aktiengesellschaft, domiciliada en 67056 Ludwigshafen, Alemania, todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia. Dado y firmado el 26 de junio 2003. Hay cuatro firmas ilegibles de los mencionados señores.

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Resolución No.599 Minjusticia

Autenticación notarial en inglés (individuo) de las firmas antecedentes por el notario de Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer, el 26 de junio de 2003.

(Firma ilegible del notario y sello redondo notarial, en tinta).

Nuevamente, autenticación notarial en inglés de las firmas antecedentes por el notario de Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer, el 26 de junio de 2003.

bajo el No. 1601/2003.- (Hilo y oblea notarial en relieve). Valor: 5.112,92 Euros

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. Ha sido firmado por el notario Daxel (sic)-Fischer
3. Actuando en calidad de notario público
4. Lleva el sello del notario Draxel-Fischer, notario de Ludwigshafen am Rhein

Certificado

5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 30 de junio de 2003
7. por el Presidente del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb – 624-629/03
9. Sello
(Hilo y oblea del Tribunal Regional)

10. Firma
Fdo.: firma ilegible
(Werner Tholey)

Costas:

Derechos 12,00 €

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

Bogotá, 21 de abril de 2005

C. 1973

LUZ ARRIAGA DE HENRER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Resolución No.599 Minjusticia

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

355109

Luz Arango
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2005 ABR 06 12:34

JEFE DE REGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE
BOGOTA (HAGA CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

Luz Arango
de J. Arango

COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA
SANTAFE DE BOGOTA. 26-ABR-2005

Padre Menéndez
BAHIA

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 04.20/05a realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia, registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento mediante el cual Christoph Plachetta, Danziger Str.1, 61117 Limburgerhof, Alemania, ciudadano alemán; Manfred Heckmann, Mosbacher Str.73, 68259 Mannheim, Alemania, ciudadano alemán; Hans-Harald Hüngrer, Robinienstr.8, 67158 Ellerstadt, Alemania, ciudadano alemán; Robert Weiß, Triftweg 25, 67281 Kirchheim, Alemania, ciudadano alemán, declaran bajo juramento ser únicos y verdaderos inventores de la invención: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UNA POLIAMIDA PIGMENTADA CON DIÓXIDO DE TITANIO" y declaran así mismo que ceden y transfieren sin limitación a favor de la sociedad BASF Aktiengesellschaft constituida y existente de conformidad con las leyes de Alemania, domiciliada en el 67056 Ludwigshafen, Alemania todos los derechos inherentes a dicha invención y que dicha Compañía queda facultada para solicitar a su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia.

Dado y firmado el 26 de junio de 2003

<u>Firma Ilegible</u>
Christoph Plachetta
<u>Firma Ilegible</u>
Manfred Hackmann
<u>Firma Ilegible</u>
Hans-Harald Hüngrer
<u>Firma Ilegible</u>
Robert Weiß

AUTENTICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUO) expedida el 26 de junio de 2003 por Notario Público de Ludwigshafen, República Federal de Alemania certificando las firmas de Christoph Plachetta, Manfred Heckmann, Hans-Harald Hüngrer y Robert Weiß en el anterior documento.

Firma Ilegible
Notario Público

Sello Notarial

Urk.R. Nr. 1601/2003

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

1. El señor Christoph Plachetta, domiciliado en Danziger Str.1, 61117 Limburgerhof, Alemania, a quién conozco personalmente,
2. El señor Manfred Heckmann, domiciliado en Mosbacher Str.73, 68259 Mannheim, Alemania, a quién conozco personalmente,
3. El señor Hans-Harald Hüniger, domiciliado en Robinienstr.8, 67158 Ellerstadt, Alemania, a quién conozco personalmente,
4. El señor Robert Weiß, domiciliado en Triftweg 25, 67281 Kirchheim, Alemania, a quién conozco personalmente,

son auténticas y válidas.

Ludwigshafen/Rhine, hoy 26 de junio de 2003

Sello de
Oblea

Firma Ilegible
Notario Público

(Anexo)

Sello de Apostille expedido en la República Federal de Alemania y certificada el 30 de junio de 2003 con el Nr. 91 Eb - 624-629/03 firmado por Werner Tholey.

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

DVZ/ID-6680/WPCL002G/COLO 00361-841-050-4

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

NO SE ASUME
VERACIDAD DEL TEXTO
2005 ABR 26 12:34
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
355116
Diego Vargas
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE
Diego Ferrer
Diego
COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA
SANTAFE DE BOGOTA. 26 ABR 2005

NOTARIA SEXTA
PAULO MENDEZ
BARRERA

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ **Publicación Internacional WO 2004/037908 A1**

Descripción:

Páginas 1-14 en el idioma original

Páginas 1-15 en español

Reivindicaciones: Número (s) 1-6

Figuras: Número (s) _____

2. ☐ **Forma PCT/RO/101. PCT Request**
3. ☐ **Forma PCT/RO/106. Invitation to Correct Defects.**
4. ☒ **Forma PCT/ISA/210. Informe de Búsqueda Internacional.**
5. ☐ **Forma PCT/ISA/220. Notificación De La Transmisión Del Informe De Búsqueda Internacional Y De La Opinión Escrita De La Administración Encargada De La Búsqueda Internacional, O De La Declaración.**
6. ☐ **Forma PCT/ISA/237. Opinión Escrita De La Administración Encargada De La Búsqueda Internacional.**
7. ☐ **Forma PCT/IB/304. Notification Concerning Submission Or Transmittal Of Priority Document.**
8. ☐ **Forma PCT/IB/306. Notification Of The Recoding Of A Change.**
Descripción De Modificación:

9. ☐ **Forma PCT/IB/308. Notice Informing The Applicant Of The Communication Of The International Application To The Designated Offices.**
10. ☐ **Forma PCT/IB/332. Information Concerning Elected Offices Notified Of Their Election.**
11. ☐ **Forma PCT/IPEA/401. PCT Demand**
12. ☐ **Forma PCT/IPEA/402. Notification Of Receipt Of Demand By Competent International Preliminary Examining Authority.**
13. ☐ **Forma PCT/IPEA/408. Written Opinion.**
14. ☐ **Forma PCT/IPEA/416. Notification Of Transmittal Of The International Preliminary Examination Report.**
15. ☒ **Forma PCT/IPEA/409. Informe Del Examen Preliminar Internacional.**
16. ☐ **Traducción Al Español Del Informe Del Examen Preliminar Internacional.**
17. ☐ **Traducción Al Español De Los Anexos Presentados Junto Con El Informe Del Examen Preliminar Internacional.**

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/037908 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08K 3/22, B01F 7/00, 7/16

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011574

(81) Bestimmungsstaaten (national): AB, AG, AL, AM, AN, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, 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, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Oktober 2003 (18.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 49 797.4 24. Oktober 2002 (24.10.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KR, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), europäisches Patent (AM, AZ, BY, EG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NR, SN, TD, TG).

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

(72) Erfinder; und

Veröffentlicht:

(73) Erfinder/Anmelder (nur für US): PLACHETTA, Christoph (DE/DE); Demziger Str.1, 67117 Limburgerhof (DE). HECKMANN, Manfred (DE/DE); Mosbacher Str.73, 68299 Mannheim (DE). HÜNGER, Hans-Harald (DE/DE); Robinsenstr.8, 67158 Erlenstadt (DE). WEISS, Robert (DE/DE); Triftweg 25, 67281 Kirchheim (DE).

— mit internationalen Recherchenberichten

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF A POLYAMIDE PIGMENTED WITH TITANIUM DIOXIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MIT TITANDIOXID FARBENTFARBENEN POLYAMIDS

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a polyamide containing titanium dioxide pigments. Said method is characterized by the fact that titanium dioxide pigments are dispersed in an initial mixture containing water and caprolactam by means of a device comprising a dispersion chamber, a disk-shaped rotor that is disposed inside said dispersion chamber, a stator that is provided with radial openings, is arranged within the dispersion zone of the dispersion chamber, and is connected to the rotor, a substance inlet located on each side of the rotor, preferably with a respective axial duct section such that the two flows of substances are combined in the peripheral edge area of the rotor disk, and a product outlet which is placed on the outer edge of the dispersion zone of the dispersion chamber, by feeding the titanium dioxide pigments to the dispersion chamber through one of said substance inlets while feeding the initial mixture containing water and caprolactam to the dispersion chamber through the other of said substance inlets, whereby a product mixture containing water, caprolactam, and the used titanium dioxide pigment is obtained via the product outlet, and the product mixture is polymerized so as to obtain a polyamide containing titanium dioxide pigments. Also disclosed are polyamides obtained according to the inventive method and the use of such polyamides as a masterbatch.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines Titandioxid-Farbpigmenten enthaltenden Polyamids, dadurch gekennzeichnet, dass man Titandioxid-Farbpigmente in einer Ausgangsmischung enthaltend Wasser und Caprolactam mittels einer Vorrichtung dispergiert, wobei die Vorrichtung eine Dispergierkammer, einen in dieser Dispergierkammer angeordneten scheibenförmigen Rotor, einen in Verbindung mit dem Rotor in der Dispergierzone der Dispergierkammer angeordneten, mit radialen Öffnungen versehenen Stator, auf jeder Seite des Rotors einen Stoffeinzlass, vorzugsweise mit jeweils einem axialen Kanalschnitt dergestalt, dass die Zusammenführung der beiden Stoffströme im äußeren Randbereich der Rotorscheibe angeordnet ist, und einen Produktauslass am äußeren Rand der Dispergierzone der Dispergierkammer, aufweist, indem man die Titandioxid-Farbpigmente durch einen der genannten Stoffeinzlässe und die Ausgangsmischung, enthaltend Wasser und Caprolactam durch den anderen der genannten Stoffeinzlässe der Dispergierkammer zuführt und eine Produktmischung, enthaltend Wasser, Caprolactam und das eingesetzte Titandioxid-Farbpigment, über den Produktauslass erhält, und die Produktmischung zu einem Titandioxid-Farbpigmenten enthaltenden Polyamid polymerisiert, sowie nach diesem Verfahren erhältliche Polyamide und die Verwendung solcher Polyamide als Masterbatch.

WO 2004/037908 A1

Verfahren zur Herstellung eines mit Titandioxid pigmentierten Polyamids**Beschreibung**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Titandioxid-Pigmente enthaltenden Polyamids, nach einem solchen Verfahren erhältliche Polyamide und die Verwendung solcher Polyamide als Masterbatch zur Einfärbung oder Mattierung von Polymeren.

- 10 Die Verwendung von Titandioxid zur Mattierung oder Einfärbung von Polyamiden ist allgemein bekannt.

- 15 Dabei ist es allgemein wünschenswert, dass das Titandioxid in möglichst fein und gleichmäßig dispergierter Form vorliegt und die durch Einfärbung oder Mattierung mit Titandioxid erhaltenen Polyamide bei der weiteren Verarbeitung, beispielsweise beim Verspinnen, eine möglichst geringe Abrasivität, hervorgerufen insbesondere durch die Titandioxid-Pigmente, aufweisen.

Zum Einbringen der Titandioxid-Pigmente in das Polyamid sind verschiedene Techniken bekannt.

- 20 So beschreibt Fourné, Synthetische Fasern, Carl Hanser Verlag, München-Wien, 1995, Seite 629-630, Kapitel 8.8 und 8.8.1., die Zugabe von Titandioxid zu Beginn der Polymerisation oder die Zugabe eines Masterbatches, also einem Polyamid mit hohem Titandioxid-Gehalt, zu dem zu polymerisierenden, im wesentlichen Titandioxid-freien Hauptstrom, zum Zweck der Mattierung von Polyamiden.

- 25 Aus EP-A-70 452 ist das Einkneten des Titandioxids in Caprolactam mit anschließendem Verkneten mit Wasser, Aufschlämmen der erhaltenen Paste mit Wasser, Sedimentieren der groben Titandioxid-Partikel und Dekantieren von dem sedimentierten Anteil bekannt.

- 30 Diese Verfahren zur Herstellung von mit Titandioxid pigmentierten Polymeren sind immer noch nicht befriedigend und eine weitere Verbesserung wünschenswert.

- 35 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, dass die Herstellung von mit Titandioxid pigmentierten Polyamiden mit verbesserten Eigenschaften auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines Titandioxid-Pigmente enthaltenden Polyamids, dadurch gekennzeichnet, dass man

2

Titandioxid-Pigmente in einer Ausgangsmischung enthaltend Wasser und Caprolactam mittels einer Vorrichtung dispergiert,

wobei die Vorrichtung

- 5 eine Dispergierkammer,
- einen in dieser Dispergierkammer angeordneten scheibenförmigen Rotor,
- einen in Verbindung mit dem Rotor in der Dispergierzone der Dispergierkammer angeordneten, mit radialen Öffnungen versehenen Stator,
- auf jeder Seite des Rotors einen Stoffeinlaß, vorzugsweise mit jeweils einem axialen Kanalschnitt derart, dass die Zusammenführung der beiden Stoffströme im äußeren Randbereich der
- 10 Rotorscheibe angeordnet ist, und
- einen Produktauslaß am äußeren Rand der Dispergierzone der Dispergierkammer, aufweist,

- 15 indem man die Titandioxid-Pigmente durch einen der genannten Stoffeinlässe und die Ausgangsmischung, enthaltend Wasser und Caprolactam durch den anderen der genannten Stoffeinlässe der Dispergierkammer zuführt und eine Produktmischung, enthaltend Wasser, Caprolactam und das eingesetzte Titandioxid-Pigment, über den Produktauslaß erhält,

- 20 und

die Produktmischung zu einem Titandioxid-Pigmente enthaltenden Polyamid polymerisiert

gefunden.

- 25

Weiterhin wurden nach diesem Verfahren erhaltene Polyamide und die Verwendung solcher Polyamide als Masterbatch zur Mattierung oder Einfärbung eines Polymers gefunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft die Herstellung eines Polyamids.

- 30

Unter Polyamiden werden Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Mischungen von synthetischen langkettigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Amid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide sind Nylon 6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetramethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 7 (Polyanthrantholactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon 12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide tragen bekanntermaßen den generischen Namen Nylon. Unter Polyamiden werden auch die sogenannten Aramide ver-

- 35

3

standen (aromatische Polyamide), wie Poly-metaphenylen-isophthalamid (NOMEX[®] Faser, US-A-3,287,324) oder Poly-paraphenylen-terephthalamid (KEVLAR[®] Faser, US-A-3,671,542).

Die Herstellung von Polyamiden kann prinzipiell nach zwei Verfahren erfolgen.

5

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

Die Polymerisation aus Lactamen als Ausgangsmonomeren oder Ausgangs-oligomeren bezeichnet man üblicherweise als Polyaddition.

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

Als Monomere kommen

30

Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams, wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam,

- 35 Monomere oder Oligomere von C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere, sowie deren Salze, wie Alkalisalze, beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze,

- C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{13} - Aminocarbonsäurenitrilen, wie 6-Aminocapronitril, 11-Aminoundecansäurenitril,
- 5 Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} - Aminosäuramiden, wie 6-Aminocapronsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 10 Ester, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkylester, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-ester, von C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{13} - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäureester, beispielsweise 6-Aminocapronsäuremethylester, 11-Aminoundecansäureester, beispielsweise 11-Aminoundecansäuremethylester,
- 15 Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin, mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 20 Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin, mit einer C_6 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 25 Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin, mit einer C_6 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_7 - bis C_{13} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendlessigsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 30 Monomere oder Oligomere eines C_6 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin, mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,
- 35

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

- Monomere oder Oligomere eines C_9 - bis C_{20} - vorzugsweise C_9 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,
- 5 mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 10 Monomere oder Oligomere eines C_8 - bis C_{20} - vorzugsweise C_8 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin, mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenyldieselsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 15 Monomere oder Oligomere eines C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin, mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dintrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,
- 20 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- Monomere oder Oligomere eines C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,
- 25 mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{10} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 30 Monomere oder Oligomere eines C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin, mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenyldieselsäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
- 35 sowie Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pflöpfungen solcher Ausgangsmomere oder Ausgangsoliomere in Betracht.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Lactam Caprolactam, als Diamin Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin oder deren Gemische und als Dicarbonsäure Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure oder deren Gemische ein. Besonders bevorzugt ist als Lactam Caprolactam, als Diamin Hexamethyldiamin und als Dicarbonsäure Adipinsäure oder Terephthalsäure oder deren Gemische.

Besonders bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmonomere oder Ausgangs oligomere, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 6,12, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12 oder den Aramiden Poly-metaphenyleneisophthalamid oder Poly-paraphenylene-terephthalamid, insbesondere zu Nylon 6 oder Nylon 6,6, führen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man bei der Herstellung der Polyamide einen oder mehrere Kettenregler einsetzen. Als Kettenregler kommen vorteilhaft Verbindungen in Betracht, die eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, im Falle von Systemen in Form von Fasern bevorzugt zwei, bei der Polyamidbildung reaktive Amino-Gruppen oder eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, im Falle von Systemen in Form von Fasern bevorzugt zwei bei der Polyamidbildung reaktive Carboxyl-Gruppen aufweisen.

Im ersten Fall erhält man Polyamide, bei denen die zur Herstellung des Polyamids eingesetzten Monomeren eine höhere Zahl an zur Bildung der Polymerkette eingesetzten Amino-Gruppen oder deren Äquivalente als zur Bildung der Polymerkette eingesetzte Carbonsäure-Gruppen oder deren Äquivalente aufweisen.

Im zweiten Fall erhält man Polyamide, bei denen die zur Herstellung des Polyamids eingesetzten Monomeren eine höhere Zahl an zur Bildung der Polymerkette eingesetzten Carbonsäure-Gruppen oder deren Äquivalente als zur Bildung der Polymerkette eingesetzte Amino-Gruppen oder deren Äquivalente aufweisen.

Als Kettenregler können vorteilhaft Monocarbonsäuren, wie Alkancarbonsäuren, beispielsweise Essigsäure, Propionsäure, wie Benzol- oder Naphthalinmonocarbonsäure, beispielsweise Benzoesäure, Dicarbonsäuren, wie C_4 - C_{10} -Alkandicarbonsäure, beispielsweise Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, C_7 - C_8 -Cycloalkandicarbonsäuren, beispielsweise Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, Benzol- oder Naphthalindicarbonsäure, beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkylamine, wie Cyclohexylamin, C_4 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_4 - bis C_{10} - aromatische Monoamine, wie Anilin, oder C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - arylaliphatische Monoamine, wie Benzylamin, Diamine, wie C_4 - C_{10} -Alkandiamine, beispielsweise Hexamethyldiamin eingesetzt werden.

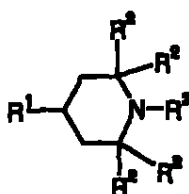
Die Kettenregler können unsubstituiert oder substituiert sein, beispielsweise durch aliphatische Gruppen, vorzugsweise C_1 - C_8 -Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, *i*-Propyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl, *i*-Butyl, *s*-Butyl, *n*-Pentyl, *n*-Hexyl, *n*-Heptyl, *n*-Octyl, 2-Ethylhexyl, OH, =O, C_1 - C_8 -Alkoxy, COOH, C_2 - C_8 -Carbalkoxy, C_1 - C_{18} -Acyloxy, oder C_1 - C_8 -Alkylamino, Sulfonsäure oder deren Salze, wie Alkali- oder Erdalkalisalze, Cyano, oder Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom. Beispiele für substituierte Kettenregler sind Sulfisophthalsäure, deren Alkali- oder Erdalkalisalze, wie Lithium-, Natrium oder Kalium-Salze, Sulfisophthalsäureester, beispielsweise mit C_1 - C_{18} -Alkanolen, oder Sulfisophthalsäuremono- oder diamide, insbesondere mit zur Bildung von Polyamiden geeigneten, mindestens eine Amingruppe tragenden Monomeren, wie Hexamethylendiamin oder 8-Aminocapronsäure.

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

Vorteilhaft kann man einen Kettenregler in Mengen von höchstens 1,0 Mol-%, vorzugsweise höchstens 0,8 Mol-%, insbesondere höchstens 0,5 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

Vorteilhaft kann das Polyamid ein an die Polymerkette chemisch gebundenes sterisch gehinderttes Piperidin-Derivat enthalten. Das Polyamid kann dabei als sterisch gehinderttes Piperidin-Derivat auch Gemische solcher sterisch gehinderter Piperidin-Derivate enthalten.

Bevorzugt kommen als sterisch gehinderttes Piperidin-Derivate solche der Formel



wobei

30

R^1 für eine funktionelle Gruppe steht, die zur Amidbildung gegenüber der Polymerkette des Polyamids fähig ist, vorzugsweise eine Gruppe $-(NH)R^2$, wobei R^2 für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht, oder eine Carboxylgruppe oder ein Carboxyderivat oder eine Gruppe $-(CH_2)_x(NH)R^2$, wo-

bei X für 1 bis 6 steht und R5 für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht, oder eine Gruppe - (CH₂)_YCOOH, wobei Y für 1 bis 6 steht, oder ein -(CH₂)_YCOOH Säurederivat, wobei Y für 1 bis 6 steht,

insbesondere für eine Gruppe -NH₂ steht,

5

R¹ für eine Alkylgruppe steht, vorzugsweise eine C1-C4-Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, insbesondere eine Methylgruppe,

10

R² für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder O-R⁴ steht, wobei R⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₇ Alkyl steht,

insbesondere R² für Wasserstoff steht,

In Betracht.

15

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

Besonders bevorzugt als sterisch gehindertes Piperidin-Derivat ist 4-Amino-2,2,6,6-

20

Tetramethylpiperidin.

Vorteilhaft kann man das sterisch gehinderte Piperidin-Derivat in Mengen von mindestens 0,01 Mol-%, vorzugsweise mindestens 0,05 Mol-%, insbesondere mindestens 0,1 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

25

Vorteilhaft kann man das sterisch gehinderte Piperidin-Derivat in Mengen von höchstens 0,8 Mol-%, vorzugsweise höchstens 0,6 Mol-%, insbesondere höchstens 0,4 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

30

Solche Polyamide, die ein an die Polymerkette chemisch gebundenes sterisch gehindertes Piperidin-Derivat enthalten, sowie Verfahren zur Herstellung solcher Polyamide sind beispielsweise in WO 95/28443, WO 97/05189, WO 98/50610, WO 98/46323, WO 99/48949, EP-A-822 275, EP-A-843 696 und den deutschen Anmeldungen 10030515.6, 10030512.1 und 10058291.5 beschrieben.

35

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft die Herstellung von mit Titandioxid pigmentiertem Polyamid.

Das Titandioxid kann in allen möglichen Modifikationen, wie Anatas, Rutil oder Brookit, oder deren Gemische eingesetzt werden. Bevorzugt sind Anatas oder Rutil oder deren Gemische, insbesondere Anatas, wobei synthetischer Anatas üblicherweise herstellungsbedingt geringe Mengen an Rutil, beispielsweise bis zu 5 Gew.-% bezogen auf Gesamtgewicht, enthalten kann.

5

Die spezifische BET-Oberfläche des Titandioxids ist an sich nicht kritisch, wobei mit zunehmender BET-Oberfläche im allgemeinen die Reaktivität des Titandioxids, wie die sogenannte Kreidungswirkung, zunimmt, und andererseits mit abnehmender BET-Oberfläche im allgemeinen die durchschnittliche mittlere Partikelgröße zunimmt.

10

Für die Verwendung des Titandioxids als Mattierungs- oder Einfärbemittel ist einerseits eine geringe Kreidungswirkung, andererseits eine geringe Partikelgröße erwünscht.

Die für das jeweilige Polyamid und den jeweiligen Verwendungszweck optimale BET-Oberfläche kann durch wenige einfache Vorversuche leicht ermittelt werden.

15

Zur Verminderung der Kreidungswirkung des Titandioxids, also zur Herabsetzung der photochemischen Aktivität hinsichtlich einer Zersetzung der umgebenden Polyamid-Matrix, kann das Titandioxid mit Verbindungen anderer Elemente, beispielsweise der Oxide, vorteilhaft von Mangan, Eisen, Antimon, Silizium oder Aluminium beschichtet sein.

20

Derartige Titandioxid-Pigmente sowie deren Herstellung sind allgemein bekannt und geeignete Titandioxid-Pigmente kommerziell erhältlich.

Erfolgsgemäß dispergiert man Titandioxid-Pigmente in einer Ausgangsmischung enthaltend Wasser und Caprolactam.

25

Vorteilhaft sollte in der Ausgangsmischung, enthaltend Wasser und Caprolactam, das Mengenverhältnis zwischen Wasser und Caprolactam im Bereich von 50/50 bis 99/1, vorzugsweise von 80/20 bis 97/3, insbesondere von 83/7 bis 85/5 Masse/Masse liegen.

30

Die Ausgangsmischung kann vorteilhaft ein Dispergierhilfsmittel enthalten.

Als Dispergierhilfsmittel kommen Schutzkolloide und/oder Emulgatoren, wie sie beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 – 420 bzw. S. 192 – 208 beschrieben werden, besonders bevorzugt Na_2HPO_4 (z.B. Dinatriumhydrogenphosphat – 12 Hydrat; Chem. Werke Bu-

35

10

denhelm) sowie Na-Salze modifizierter Polyacrylsäuren mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 4000 (z.B. Sokalan PA 20 PN; BASF) oder deren Gemische in Betracht.

5 Das Dispergierhilfsmittel kann vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 5,0, insbesondere von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf Ausgangsmischung, eingesetzt werden.

Die Ausgangsmischung kann in einer bevorzugten Ausführungsform neben Caprolactam weitere der oben genannten, zur Bildung von Polyamiden geeignete Monomere, Kettenregler oder Piperidin-derivate, oder deren Gemische enthalten.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Ausgangsmischung Caprolactam als einziges zur Bildung von Polyamid geeignetes Monomer. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Ausgangsmischung keines der genannten Piperidin-derivate. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Ausgangsmischung keinen der genannten Kettenregler.

15

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man Titandioxid-Pigment und die Ausgangsmischung in einem Mengenverhältnis im Bereich von 1 / 99 bis 50 / 50, vorzugsweise von 10 / 90 bis 40 / 60, insbesondere von 15 / 85 bis 25 / 75 Masse/Masse einsetzen.

20

Erfindungsgemäß dispergiert man Titandioxid-Pigmente in der Ausgangsmischung mittels einer Vorrichtung, die

eine Dispergierkammer,

25

einen in dieser Dispergierkammer angeordneten scheibenförmigen Rotor,

einen in Verbindung mit dem Rotor in der Dispergierzone der Dispergierkammer angeordneten, mit radialen Öffnungen versehenen Stator,

auf jeder Seite des Rotors einen Stoffeinlaß, vorzugsweise mit jeweils einem axialen Kanalabschnitt derart, dass die Zusammenführung der beiden Stoffströme im äußeren Randbereich der

30

Rotorscheibe angeordnet ist, und

einen Produktauslaß am äußeren Rand der Dispergierzone der Dispergierkammer, aufweist.

35

Solche Vorrichtungen sind an sich bekannt. Bevorzugte Ausführungsformen geeigneter Vorrichtungen sind in WO 92/21436 und insbesondere bevorzugte Ausführungsformen geeigneter Vorrichtungen in WO 01/87474 beschrieben. Der Inhalt beider Schriften wird hiermit durch Zitation in die vorliegende Beschreibung übernommen („incorporation-by-reference“).

Geeignete Vorrichtungen sind kommerziell erhältlich, beispielsweise die Maschinen der Typen TDS oder vorzugsweise Conti-TDS der Firma Ystral GmbH Maschinenbau + Prozesstechnik, Deutschland.

5

Erfindungsgemäß erhält man eine Produktmischung, indem man die Titandioxid-Pigmente durch einen der genannten Stoffeintrasse und die Ausgangsmischung, enthaltend Wasser und Caprolactam durch den anderen der genannten Stoffeintrasse der Dispergierkammer zuführt und eine Produktmischung, enthaltend Wasser, Caprolactam und das eingesetzte Titandioxid-

10

Pigment, über den Produktauslaß erhält.

Die für den jeweiligen Maschinentyp und jeweils gewünschte Produktzusammensetzung optimalen Betriebsparameter können dabei durch wenige einfache Vorversuche leicht ermittelt werden.

15

Erfindungsgemäß polymerisiert man die Produktmischung zu einem Titandioxid-Pigmente enthaltenden Polyamid.

Die Polymerisation kann vorteilhaft nach einem der oben für die Herstellung von Polyamiden genannten Verfahren erfolgen.

20

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man die Produktmischung vor der Polymerisation lagern, beispielsweise in einem Absatzkessel, wobei vorteilhaft Zeiten im Bereich von 1 bis 100 Stunden, insbesondere von 10 bis 50 Stunden in Betracht kommen, um in der Produktmischung gegebenenfalls enthaltene gröbere Titandioxid-Pigmente sedimentieren zu lassen.

25

Nach dem Sedimentieren kann man die für die Polymerisation bestimmte Mischung von der Oberfläche abnehmen, wie Abpumpen. Der Bodensatz kann vorteilhaft in die Dispergierung zurückgeführt werden.

30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann vor der Polymerisation der Wasser-Gehalt der Produktmischung, insbesondere nach dem Sedimentieren der gröberen Titandioxid-Pigmente, reduziert werden nach an sich bekannten Verfahren, wie durch Verdampfen. Weiterhin in einer bevorzugten Ausführungsform der Monomeren-Gehalt der Produktmischung vor der Polymerisation erhöht werden, indem weiteres Monomer, wie Caprolactam, zugesetzt wird.

35

Die Entfernung von Wasser und die Zugabe von weiterem Monomer kann kombiniert angewandt werden, wobei die Abtrennung von Wasser vor, nach oder während, vorzugsweise vor, der Monomer-Zugabe erfolgen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man die Gehalte an Titandioxid, Polyamid-bildenden Komponenten und Wasser so einstellen, dass man als Produkt ein mit Titandioxid pigmentiertes Polyamid erhält, in dem der Titandioxid-Gehalt, bezogen auf Gesamtgewicht, im Bereich von 1 bis 50, vorzugsweise von 5 bis 45, insbesondere von 8 bis 40 Gew.-% beträgt.

5

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyamide können vorteilhaft als Masterbatch zur Mattierung oder Einfärbung eines Polymers verwendet werden. Hierbei kommt insbesondere die Zugabe des Masterbatches in geschmolzener Form zu einem polymerbildende Monomere, wie Caprolactam im Fall von Polyamid 6, enthaltenden Hauptstrom während der Polymerisation in Betracht. Ebenso bevorzugt kommt die Zugabe des Masterbatches zu einem von dem Masterbatch abweichenden Polymer in Betracht, beispielsweise durch Coextrusion oder Einmischen als Schmelze.

10

Grundsätzlich können zur Einarbeitung der erfindungsgemäßen, mit Titandioxid pigmentierten Polyamide in Polymere die für die Einarbeitung von mit Titandioxid pigmentierten Polyamiden in Polymere an sich bekannten Verfahren angewandt werden.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil auf, dass die im Polyamid enthaltenen Titandioxid-Pigmente eine mittlere durchschnittliche Partikelgröße, gemessen mittels Lichtmikroskope an Dünnschnitten $< 1,2 \mu\text{m}$ und damit kleiner als die Partikelgröße in nach dem Stand der Technik hergestellten Polyamiden ist.

20

Weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens können den Beispielen entnommen werden.

25

Beispiele

Herstellung der Masterbatche

30 Beispiel 1

Mittels einer Wasserringpumpe (Conti-TDS, Firma Ystral GmbH Maschinenbau und Prozesstechnik, Deutschland), wurden aus 1000 kg/h Titandioxid (Hombitan LOCR-SM, Firma Sachtleben Chemie GmbH, Dulsburg), und 4100 kg/h einer Mischung enthaltend 93,8 Gew.-% Wasser, 6,0 Gew.-% Caprolactam und 0,2 Gew.-% Dispergiemittel (Sokalan PA 20 PN, Firma BASF AG), innerhalb von 2 h eine Suspension hergestellt und in einen Rührbehälter überführt und dort mittels einer Ringleitung im Kreis umgepumpt.

35

Anschließend wurde die Suspension in einen Absetzbehälter überführt und die größeren Titandioxid-Partikel innerhalb von 48 Stunden absetzen gelassen.

5 Aus dem Absetzbehälter wurden dann von der Oberfläche 3,5 m³ Suspension in einen Vorratsbehälter gepumpt. Daraus werden 5 m³ innerhalb von 5 h zu 2300 l flüssigem Caprolactam bei einer Temperatur von 125°C und einem Druck von 0,5 bar gegeben, wobei mit der Suspension zugeführtes Wasser verdampfte. Hierdurch stieg die Temperatur der Schmelze bis auf 152°C an.

10 Danach wurde die Suspension in einen zweiten, mit Diphyl beheizten Kessel überführt und unter weiterer Verdampfung von Wasser bei konstant 8 bar Kesseldruck bis auf 257°C aufgeheizt. Dann wurde der Druck innerhalb von 35 min. von 8 bar auf 0,03 bar abgesenkt.

15 Nach Stickstoffaufgabe wurde die Schmelze einer Unterwassergranullierung zugeführt und das Granulat getrocknet.

Beispiel 2

20 Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren mit der Abweichung, dass anstelle von 5 m³ Titandioxid-haltiger Suspension nur 2 m³ und anstelle von 2300 l Caprolactam 3200 l Caprolactam eingesetzt wurden.

Vergleichsbeispiel

25 Es wurde ein Titandioxid-haltiges Polyamid gemäß EP-A-070 452, Beispiel hergestellt.

Verarbeitung der Masterbatches

a) Filtration

30

Die in Beispiel 1, Beispiel 2 und dem Vergleichsbeispiel erhaltenen Titandioxid-haltigen Polyamide wurden gemäß EP-A-070452 so mit Caprolactam abgemischt und polymerisiert, dass ein Polyamid mit einem Titandioxid-Gehalt von 1,6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, erhalten wurde. Die durch mit Masterbatch gemäß Beispiel 1 bzw. 2 erhaltenen Polyamide werden im folgenden als Polyamid 1 bzw. 2 bezeichnet, das mit dem Masterbatch gemäß Vergleichsbeispiel erhaltene Polyamid als Vergleichspolyamid.

35

14

Die Mischungen wurden in der Schmelze bei einer Temperatur von 282°C bei einem Durchsatz von 3,7 g/min durch ein Filtervlies mit einer durchschnittlichen mittleren Porenweite von 10 µm über 12 Stunden jeweils sechsmal filtriert.

- 5 Der durchschnittliche mittlere Druckaufbau, bestimmt als Differenz zwischen Enddruck und Anfangsdruck vor dem Filter dividiert durch die durchgesetzte Menge, betrug im Falle von Polyamid 1 bzw. 2 jeweils ca. 7 bar/kg, während der Druckaufbau im Falle des Vergleichspolyamids 10 bar/kg betrug.

- 10 b) Abrasion

Aus Polyamid 1 bzw. 2 und Vergleichspolyamid wurde jeweils ein Garn mit dem Titer 44/12 dtex hergestellt.

- 15 50 km des Garns wurden je zweimal über ein Kupferblech (Krümmung: 90°, Zugkraft 2cN; Geschwindigkeit: 150 m/min) gezogen.

Das Garn aus Polyamid 1 bzw. 2 wies eine durchschnittliche Abrasion von 3,8 mg / 100 km Garn auf, das Garn aus dem Vergleichspolyamid eine Abrasion von 4,2 mg / 100 km.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Titandioxid-Pigmente enthaltenden Polyamids, dadurch gekennzeichnet, dass man
- 5 Titandioxid-Pigmente in einer Ausgangsmischung enthaltend Wasser und Caprolactam mittels einer Vorrichtung dispergiert,
- wobei die Vorrichtung
- 10 eine Dispergierkammer,
einen in dieser Dispergierkammer angeordneten scheibenförmigen Rotor,
einen in Verbindung mit dem Rotor in der Dispergierzzone der Dispergierkammer angeordneten, mit radialen Öffnungen versehenen Stator,
auf jeder Seite des Rotors einen Stoffeinlass, vorzugsweise mit jeweils einem axialen Kanalabschnitt derart, dass die Zusammenführung der beiden Stoffströme im äußeren
- 15 Randbereich der Rotorscheibe angeordnet ist, und
einen Produktauslass am äußeren Rand der Dispergierzzone der Dispergierkammer, aufweist,
- 20 indem man die Titandioxid-Pigmente durch einen der genannten Stoffeinlässe und die Ausgangsmischung, enthaltend Wasser und Caprolactam durch den anderen der genannten Stoffeinlässe der Dispergierkammer zuführt und eine Produktmischung, enthaltend Wasser, Caprolactam und das eingesetzte Titandioxid-Pigment, über den Produktauslass erhält,
- 25 und
- die Produktmischung zu einem Titandioxid-Pigmente enthaltenden Polyamid polymerisiert.
- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Ausgangsmischung zusätzlich ein Dispergierhilfsmittel enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man aus der Produktmischung vor oder während der Polymerisation Wasser entfernt.
- 35 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man der Produktmischung vor oder während der Polymerisation Caprolactam zusetzt.

5. Titandioxid-Pigmente enthaltendes Polyamid, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.
- 5 6. Verwendung von nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 erhältlichen, Titandioxid-Pigmente enthaltenden Polyamids als Masterbatch zur Mattierung oder Einfärbung eines Polymers.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/11574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 C08K3/22 B01F7/00 B01F7/16		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 C08K C08L B01F		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 879 120 A (WEHR RUDOLF) 7 November 1989 (1989-11-07) claims 1-4; example 1	1-6
Y	WO 01/087474 A (JACOB HANS JOACHIM ; YSTRAL GMBH MASCHB & PROCESSTE (DE)) 22 November 2001 (2001-11-22) cited in the application claims 1-10	1-6
A	EP 0 070 452 A (BASF AG) 26 January 1983 (1983-01-26) cited in the application claims 1,2	1-6
A	US 4 710 535 A (VUILLEMEY GEORGES ET AL) 1 December 1987 (1987-12-01) claims 1,2,8	1-6
☐ 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 doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim 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		Date of mailing of the international search report
30 January 2004		11/02/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5816 Patenthaus 2 NL - 8200 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-8240, Tx 31 881 apo nl, Fax (+31-70) 340-8018		Authorized officer Glanddier, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No
PCT/EP 03/11574

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4879120 A	07-11-1989	DE 3730538 A1	30-03-1989
		CA 1329672 C	17-05-1994
		EP 0306872 A2	15-03-1989
		JP 1104618 A	21-04-1989
WO 0187474 A	22-11-2001	DE 10023694 A1	29-11-2001
		AT 255952 T	15-12-2003
		CA 2406040 A1	22-11-2001
		WO 0187474 A2	22-11-2001
		DE 50101144 D1	22-01-2004
		EP 1282465 A2	12-02-2003
EP 0070452 A	26-01-1983	US 2003107948 A1	12-06-2003
		DE 3128476 A1	03-02-1983
		CA 1180834 A1	08-01-1985
		DE 3262979 D1	15-05-1985
		EP 0070452 A1	26-01-1983
US 4710535 A	01-12-1987	US 4388425 A	14-06-1983
		FR 2583424 A1	19-12-1986
		BE 904912 A1	12-12-1986
		BR 8603013 A	17-03-1987
		CA 1276345 C	13-11-1990
		CH 667878 A5	15-11-1988
		CN 86103842 A ,B	31-12-1986
		DE 3619884 A1	18-12-1986
		ES 8801344 A1	01-03-1988
		GB 2176492 A ,B	31-12-1986
		IE 58476 B1	22-09-1993
		IN 167715 A1	08-12-1990
		IT 1191807 B	23-03-1988
		JP 7094603 B	11-10-1995
		JP 62043457 A	25-02-1987
		LU 86466 A1	13-01-1987
		NL 8601479 A ,B,	02-01-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Recherchebericht
PCT/EP 03/11574

A. KLASSEIFERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K3/22 B01F7/00 B01F7/16

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

B. RESEARCHERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfteil (Klassifikationssymbol und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08K C08L B01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfteil gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

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

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
Y	US 4 879 120 A (WEHR RUDOLF) 7. November 1989 (1989-11-07) Ansprüche 1-4; Beispiel 1	1-6
Y	WO 01/087474 A (JACOB HANS JOACHIM ; YSTRAL GMBH MASCHB & PROCESSTE (DE)) 22. November 2001 (2001-11-22) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-10	1-6
A	EP 0 070 452 A (BASF AG) 26. Januar 1983 (1983-01-26) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2	1-6
A	US 4 710 535 A (VUILLENEY GEORGES ET AL) 1. Dezember 1987 (1987-12-01) Ansprüche 1,2,8	1-6

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentzitate

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

 - "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - "E" Dieses Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eingetrag)
 - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschusses der internationalen Recherche 30. Januar 2004	Abschussdatum des internationalen Recherchenberichts 11/02/2004
---	--

Name und Postanschrift der internationalen Recherchebehörde Europäisches Patentamt, P.O. Box 1 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3018	Bevollmächtigter Beauftragter Glanddier, A
---	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Rechen
PCT/EP 03/11574

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4879120 A	07-11-1989	DE 3730538 A1 CA 1329672 C EP 0306872 A2 JP 1104618 A	30-03-1989 17-05-1994 15-03-1989 21-04-1989
WO 0187474 A	22-11-2001	DE 10023694 A1 AT 255952 T CA 2406040 A1 WO 0187474 A2 DE 50101144 D1 EP 1282465 A2 US 2003107948 A1	29-11-2001 15-12-2003 22-11-2001 22-11-2001 22-01-2004 12-02-2003 12-06-2003
EP 0070452 A	26-01-1983	DE 3128476 A1 CA 1180834 A1 DE 3262979 D1 EP 0070452 A1 US 4388425 A	03-02-1983 08-01-1985 15-05-1985 26-01-1983 14-06-1983
US 4710535 A	01-12-1987	FR 2583424 A1 BE 904912 A1 BR 8603013 A CA 1276345 C CH 667878 A5 CN 86103842 A ,B DE 3619884 A1 ES 8801344 A1 GB 2176492 A ,B IE 58476 B1 IN 167715 A1 IT 1191807 B JP 7094603 B JP 62043457 A LU 86466 A1 NL 8601479 A ,B,	19-12-1986 12-12-1986 17-03-1987 13-11-1990 15-11-1988 31-12-1986 18-12-1986 01-03-1988 31-12-1986 22-09-1993 08-12-1990 23-03-1988 11-10-1995 25-02-1987 13-01-1987 02-01-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Recherchebericht
PCT/EP 03/11574

A. KLASSEIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08K3/22 B01F7/00 B01F7/16		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfung (Klassifikationsnummern und Klassifikationsnummern) IPK 7 C08K C08L B01F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESSENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 879 120 A (WEHR RUDOLF) 7. November 1989 (1989-11-07) Ansprüche 1-4; Beispiel 1	1-6
Y	WO 01/087474 A (JACOB HANS JOACHIM ; YSTRAL GMBH MASCHB & PROCESSTE (DE)) 22. November 2001 (2001-11-22) In der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-10	1-6
A	EP 0 070 452 A (BASF AG) 26. Januar 1983 (1983-01-26) In der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2	1-6
A	US 4 710 535 A (VUILLEMEY GEORGES ET AL) 1. Dezember 1987 (1987-12-01) Ansprüche 1,2,8	1-6
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Besseres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung befragt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angegeben) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 30. Januar 2004		Abgabedatum des internationalen Recherchenberichts 11/02/2004
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.O. 8818 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-8040, Tx. 31 651 apo nl, Fax (+31-70) 340-8018		Bevollmächtigter Beauftragter Glanddier, A

32

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT (Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000054004	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/16)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/11574	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 18.10.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 24.10.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08K3/22		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser Internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Bescheids
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 20.02.2004	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 14.01.2005
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80296 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4485	Bevollmächtigter Bediensteter Schmitz, V Tel. +49 89 2399-6034 

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/11574

I. Grundlage des Berichts

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

Beschreibung, Seiten

1-14 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-6 in der ursprünglich eingereichten Fassung

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

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

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

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

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

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

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

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

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

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 03/11574**

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

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

1. Feststellung	
Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-6 Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (IS)	Ja: Ansprüche 1-6 Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (IA)	Ja: Ansprüche 1-6 Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Zu Punkt I**Grundlage des Bescheides**

Die Grundlage des Bescheids ist die original eingereichte Anmeldung.

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Artikel 33(2) und 33(3) PCT

- 1.1 Die Anmeldung scheint die Erfordernisse der Artikel 33(2) und 33(3) bezüglich Neuheit und erfinderische Tätigkeit zu erfüllen.

2. Gewerbliche Anwendbarkeit

- 2.1 Die beanspruchten Inhalte der Anmeldung sind gewerblich anwendbar.

Procedimiento para la obtención de una poliamida pigmentada con dióxido de titanio

Descripción

5 La presente descripción se refiere a un procedimiento para la obtención de una poliamida que contiene pigmentos de dióxido de titanio, a poliamidas obtenidas según un procedimiento de este tipo y al uso de tales poliamidas como mezclas básicas para la coloración o el mateado de polímeros.

10 El uso de dióxido de titanio para el mateado o la coloración de poliamidas es generalmente conocido.

En este proceso, generalmente, es deseable, que el dióxido de titanio esté presente en forma lo más fina y uniformemente distribuida posible y que las poliamidas obtenidas por coloración o mateado con dióxido de titanio tengan una abrasividad lo más baja posible en el
15 tratamiento posterior, por ejemplo, el hilado, producida, especialmente por los pigmentos de dióxido de titanio.

Para la incorporación de pigmentos de dióxido de titanio en la poliamida se conocen diferentes técnicas.
20

Por ejemplo, en Fourné, Synthetische Fasern, Carl Hanser Verlag, München-Wien, 1995, páginas 629-630, capítulos 6.8 y 6.8.1., se describe la adición de dióxido de titanio al comienzo de la polimerización o la adición de una mezcla básica (masterbatch) es decir, de
25 una poliamida con un alto contenido de dióxido de titanio, a la corriente principal substancialmente exenta de dióxido de titanio a polimerizar, para el mateado de poliamidas.

De la EP-A-70 452 se conoce la entremezcla del dióxido de titanio en caprolactama por amasado con amasado subsiguiente con agua, suspensión de la pasta obtenida con agua,
30 sedimentación de la partículas gruesas de dióxido de titanio y decantación de la parte sedimentada.

Sin embargo, estos procedimientos para la obtención de polímeros pigmentados con dióxido de titanio todavía no son satisfactorios y es deseable mejorarlos aún más.

La presente invención tuvo por objeto proveer un procedimiento, que permitiese obtener poliamidas pigmentadas con dióxido de titanio con propiedades mejoradas de manera técnicamente sencilla y económica.

5 Por tanto, se ha encontrado un procedimiento para la obtención de una poliamida que contiene pigmentos de dióxido de titanio, que está caracterizado porque

se dispersan pigmentos de dióxido de titanio en una mezcla de partida que contiene agua y caprolactama mediante un dispositivo,

10

cuyo dispositivo presenta:

una cámara de dispersión,

un rotor discoidal dispuesto en esta cámara de dispersión,

15

un estator con orificios radiales, que está dispuesto en la cámara de dispersión en conexión con el rotor,

una entrada de producto en cada lado del rotor, cuyas dos entradas tienen, preferentemente, cada vez una sección de canal axial tal, que las dos corrientes de producto sean reunidas en la región del borde exterior del disco rotor, y

20

una salida de producto en el borde exterior de la zona de dispersión de la cámara de dispersión,

en donde los pigmentos de dióxido de titanio son alimentados por una de las entradas de producto mencionadas y la mezcla de partida, que contiene agua y caprolactama, es alimentada por la otra de las entradas de producto en la cámara de dispersión, obteniéndose una
25 mezcla de producto, que contiene agua, caprolactama y el pigmento de dióxido de titanio usado por vía de la salida de producto,

y

30 la mezcla de producto es polimerizada en una poliamida que contiene pigmentos de dióxido de titanio.

Además, se han encontrado poliamidas obtenidas según este procedimiento y el uso de tales poliamidas como mezcla básica para el mateado o la coloración de un polímero.

35

El procedimiento de la invención se refiere a la obtención de una poliamida.

Bajo poliamidas se entienden homopolímeros, copolímeros, mezclas e injertaciones de poliamidas sintéticas de cadena larga, que contienen como componente esencial grupos amido recurrentes en la cadena principal polímera. Ejemplos de tales poliamidas son: nylon 6 (poli-caprolactama), nylon 6,6 (polihexametilenadipamida), nylon 4,6 (politetrametilenadipamida), nylon 6,10 (polihexametilensebasamida), nylon 7 (polienantolactama), nylon 11 (poliundecanolactama), nylon 12 (polidodecanolactama). Estas poliamidas llevan, como se sabe, el nombre genérico: "nylon". Por poliamidas se entienden también las llamadas aramidas (poliamidas aromáticas), tales como poli-metafenilen-isoftalamida (fibra NOMEX[®], US-A-3,287,324) o poli-parafenilen-tereftalamida (fibra KEVLAR[®], US-A-3,671,542).

10

Básicamente, se pueden obtener las poliamidas mediante dos procedimientos diferentes.

En la polimerización de ácidos dicarboxílicos y diaminas, al igual que en la polimerización de aminoácidos o sus derivados, tales como nitrilos de ácido aminocarboxílico, amidas de ácido aminocarboxílico, ésteres de ácido aminocarboxílico o sales de ácido aminocarboxílico, los grupos terminales amino y carboxilo de los monómeros u oligómeros de partida reaccionan entre sí, formando un grupo amido y agua. El agua puede ser eliminada, luego, de la masa polímera. En la polimerización de amidas de ácido aminocarboxílico, los grupos amino y amido terminales de los monómeros u oligómeros de partida reaccionan entre sí, formando un grupo amido y amoníaco. El amoníaco puede ser eliminado, luego, de la masa polímera. Esta reacción de polimerización se suele denominar "policondensación".

20

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

25

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

30

35

Como monómeros son apropiados:

Monómeros u oligómeros de una lactama arilalifática o, preferentemente, alifática con 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente, 2 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, enantolactama, undecanolactama, dodecanolactama o caprolactama,

- 5 monómeros o oligómeros de ácidos aminocarboxílicos con 2 a 20, preferentemente, 3 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, ácido 6-aminocaprónico, ácido 11-aminoundecanoico, así como sus dímeros trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros, así como sus sales, por ejemplo, sales alcalinas, por ejemplo, sales de litio, sodio, potasio,
- 10 nitrilos de ácidos aminocarboxílicos con 2 a 20, preferentemente, 3 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, 6-aminocapronitrilo, nitrilo de ácido 11-aminoundecanoico, monómeros u oligómeros de amidas de aminoácidos con 2 a 20 átomos de carbono, tales como amida de ácido 6-aminocaprónico, amida de ácido 11-aminoundecanoico, así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,
- 15 ésteres, preferentemente, ésteres alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono, tales como éster metílico, etílico, n-propílico, i-propílico, n-butílico, i-butílico, s-butílico de aminoácidos con 2 a 20, preferentemente, 3 a 18 átomos de carbono, como p.ej. 6-aminocapronatos, tal como 6-aminocapronato de metilo, 11-aminoundecanoatos, por ejemplo, 11-aminoundecanoato de metilo,
- 20 monómeros u oligómeros de una alquildiamina con 2 a 20, preferentemente, 2 a 12 átomos de carbono, como p.ej. tetrametilendiamina o preferentemente, hexametilendiamina, con un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 20, preferentemente, 2 a 14 átomos de carbono, o sus mononitrilos o dinitrilos, tales como ácido sebácico, diácido dodecanoico, ácido adípico, dinitrilo de ácido sebácico, dinitrilo de ácido decanoico o adipodinitrilo, así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,
- 25 monómeros u oligómeros de una alquildiamina con 2 a 20, preferentemente, 2 a 12 átomos de carbono, como p.ej. tetrametilendiamina o preferentemente, hexametilendiamina, con un ácido dicarboxílico aromático con 8 a 20, preferentemente, 8 a 12 átomos de carbono, o sus derivados, por ejemplo, cloruros, tal como ácido 2,6-naftalíndicarboxílico, preferentemente, ácido isoftálico o ácido tereftálico, así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,
- 30
- 35

- monómeros u oligómeros de una alquildiamina con 2 a 20, preferentemente, 2 a 12 átomos de carbono, como p.ej. tetrametilendiamina o preferentemente, hexametilendiamina, con un ácido dicarboxílico arilalifático con 9 a 20, preferentemente, 9 a 18 átomos de carbono, o sus derivados, por ejemplo, cloruros, tales como ácido o-fenilendiacético, m-fenilendiacético o p-fenilendiacético, así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,
- monómeros u oligómeros de una diamina aromática con 6 a 20, preferentemente, 6 a 10 átomos de carbono, tales como m-fenilendiamina o p-fenilendiamina, con un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 20, preferentemente, 2 a 14 átomos de carbono, o sus mono o dinitrilos, tales como ácido sebácico, ácido dodecanoico, ácido adípico, dinitrilo de ácido sebácico, dinitrilo de ácido decanoico o adipodinitrilo, así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,
- monómeros u oligómeros de una diamina aromática con 6 a 20, preferentemente, 6 a 10 átomos de carbono, como p.ej. m-fenilendiamina o p-fenilendiamina, con un ácido dicarboxílico aromático con 8 a 20, preferentemente, 8 a 12 átomos de carbono o sus derivados, por ejemplo, cloruros, tal como ácido 2,6-naftalindicarboxílico, preferentemente, ácido isoftálico o ácido tereftálico, así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,
- monómeros u oligómeros de una diamina aromática con 6 a 20, preferentemente, 6 a 10 átomos de carbono, como p.ej. m-fenilendiamina o p-fenilendiamina, con un ácido dicarboxílico arilalifático con 9 a 20, preferentemente, 9 a 18 átomos de carbono, o sus derivados, por ejemplo, cloruros, como p.ej. ácido m-fenilendiacético o ácido p-fenilendiacético, así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,
- monómeros u oligómeros de una diamina arilalifática con 7 a 20, preferentemente, 8 a 18 átomos de carbono, como p.ej. m-xilendiamina o p-xilendiamina, con un ácido dicarboxílico alifático con 2 a 20, preferentemente, 2 a 14 átomos de carbono o sus mono o dinitrilos, como p.ej. ácido sebácico, ácido doccanoico, ácido adípico, dinitrilo de ácido sebácico, dinitrilo de ácido decanoico o adipodinitrilo, así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

monómeros u oligómeros de una diamina arilalifática con 7 a 20, preferentemente, 8 a 18 átomos de carbono, como p.ej. m-xililendiamina o p-xililendiamina, con un ácido dicarboxílico aromático con 6 a 20, preferentemente, 6 a 10 átomos de carbono o sus derivados, por ejemplo, cloruros, tal como ácido 2,6-naftalindicarboxílico,

5 preferentemente, ácido isoftálico o ácido tereftálico, así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

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

10 con un ácido dicarboxílico arilalifático con 9 a 20, preferentemente, 9 a 18 átomos de carbono, o sus derivados, por ejemplo, cloruros, tales como ácido o-fenilendiacético, m-fenilendiacético o p-fenilendiacético, así como sus dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros,

15 así como homopolímeros, copolímeros, mezclas o injertaciones de tales monómeros u oligómeros de partida.

En una modalidad preferida, se usa caprolactama como lactama, tetrametilendiamina, hexametilendiamina o sus mezclas como diamina y ácido adípico, ácido sebácico, diácido 20 decanoico, ácido tereftálico, ácido isoftálico o sus mezclas como ácido dicarboxílico. Muy preferentemente, se usa caprolactma como lactama. Hexametilendiamina como diamina y ácido adípico o ácido tereftálico o sus mezclas como ácido.

Se prefieren, especialmente, aquellos monómeros u oligómeros de partida, que en la polime- 25 rización den las poliamidas: nylon 6, nylon 6,6, nylon 4,6, nylon 6,10, nylon 6,12, nylon 7, nylon 11, nylon 12 o las aramidas: poli-metafenilen-isoftalamida o poli-parafenilen-tereftalamida, especialmente, nylon 6 o nylon 66.

En una modalidad preferida, se puede usar en la obtención de las poliamidas uno o varios 30 reguladores de cadena. Como reguladores de cadena son apropiados, ventajosamente, compuestos que presentan uno o varios, por ejemplo, dos, tres o cuatro, en caso de sistemas en forma de fibras, preferentemente, dos, grupos amino reactivos en la formación de poliamida o uno o varios, por ejemplo, dos, tres o cuatro, en caso de sistemas en forma de fibras, preferentemente, dos grupos carboxilo reactivos en la formación de poliamida.

En el primer caso se obtienen poliamidas, en las que los monómeros usados en la obtención de la poliamida presentan un número más alto de grupos amino o sus equivalentes usados para la formación de la cadena polímera, que de grupos de ácido carboxílico o sus equivalentes usados para la formación de la cadena polímera.

5

En el segundo caso se obtienen poliamidas, en las que los monómeros usados para la obtención de la poliamida presentan un número más alto de grupos de ácido carboxílico o sus equivalentes usados para la formación de la cadena polímera, que de grupos amino o sus equivalentes usados para la formación de la cadena polímera.

10

Como reguladores de cadena son apropiados, ventajosamente, los ácidos monocarboxílicos, tales como los ácidos alcanocarboxílicos, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, los ácidos benceno o naftalín-monocarboxílicos, por ejemplo, ácido benzóico, ácidos dicarboxílicos, tales como ácidos alcanodicarboxílicos con 4 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanoico, ácidos cicloalcanodicarboxílicos con 5 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido benceno o naftalindicarboxílico, por ejemplo, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalín-2,6-dicarboxílico, las alquilaminas con 2 a 20, preferentemente, 2 a 12 átomos de carbono, como ciclohexilamina, las monoaminas aromáticas con 6 a 20, preferentemente, 6 a 10 átomos de carbono, como anilina, o las monoaminas aralifáticas con 7 a 20, preferentemente, 8 a 18 átomos de carbono, como bencilamina, diaminas, las alcanodiaminas con 4 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, hexametilendiamina.

20

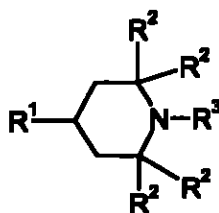
Los reguladores de cadena pueden ser sustituidos o no sustituidos, por ejemplo, por grupos alifáticos, preferentemente, grupos alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, i-propilo, n-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, OH, =O, alcoxi -C₁-C₈, COOH, carbalcoxi-C₂-C₈, aciloxi-C₁-C₁₀, o alquilamino-C₁-C₈, ácido sulfónico o sus sales, tales como sales alcalinas o, cloro, o haluros, por ejemplo, flúor, cloro, bromo. Ejemplos de reguladores de cadena sustituidos son el ácido sulfoisoftálico, sus sales alcalinas o alcalinotérricas, por ejemplo, de litio, sodio o potasio, ésteres sulfoisoftálicos, por ejemplo, con alcoholes C₁-C₁₆, o monoamidas o diamidas de ácido sulfoisoftálico, especialmente, con monómeros apropiados para la formación de poliamidas, con por lo menos un grupo amino, como por ejemplo, hexametilendiamina o ácido 6-aminocaprónico. Ventajosamente, se puede usar un regulador de cadena en cantidades de por lo menos 0,01% en mol, preferentemente, por lo menos 0,05% en mol, especialmente, por lo menos 0,2% en mol, con respecto a un mol de grupos de amida de ácido de la poliamida.

30

35

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

- 5 Ventajosamente, la poliamida puede contener un derivado de piperidina estéricamente inhibido, unido químicamente con la cadena polímera. La poliamida puede contener como derivado de piperidina estéricamente inhibido también mezclas de tales derivados de piperidina estéricamente inhibidos.
- 10 Como derivados de piperidina estéricamente inhibidos se prefieren aquellos de la fórmula



en la que

- 15 R^1 significa un grupo funcional capaz de formar amida frente a la cadena polímera de la poliamida,
preferentemente, un grupo $-(NH)R^5$, donde R^5 significa hidrógeno o alquilo- C_1-C_8 , o un grupo carboxilo o un derivado de carboxilo o un grupo $-(CH_2)_X(NH)R^6$, en donde X es 1 a 6 y R^6 significa hidrógeno o alquilo- C_1-C_8 , o un grupo $-(CH_2)_YCOOH$, donde Y es 1 a 6, o un derivado de ácido $-(CH_2)_YCOOH$, donde Y es 1 a 6,
especialmente, el grupo $-NH_2$,
- 20 R^2 representa un grupo alquilo, preferentemente, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, s-butilo, t-butilo,
especialmente, un grupo metilo,
- 25 R^3 significa hidrógeno, alquilo- C_1-C_4 u $O-R^4$, donde R^4 significa hidrógeno o alquilo- C_1-C_7 ,
- 30

R^3 significa, especialmente, hidrogeno.

Generalmente, en tales compuestos, los grupos amino terciarios, especialmente, secundarios, de los sistemas anulares de piperidina no reaccionan debido a su inhibición estérica.

5

Como derivado de piperidina estéricamente inhibido se prefiere la 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

10 Ventajosamente, se puede usar el derivado de piperidina estéricamente inhibido en cantidades de por lo menos 0,01 % en mol, preferentemente, por lo menos 0,05 % en mol, especialmente, por lo menos 0,1 % en mol, con respecto a un mol de grupos amida de ácido de la poliamida.

15 Ventajosamente, se puede usar el derivado de piperidina estéricamente inhibido en cantidades de, como máximo, 0,8 % en mol, preferentemente, como máximo, 0,6 % en mol, especialmente, como máximo, 0,4 % en mol, con respecto a un mol de grupos amida de ácido de la poliamida.

20 Tales poliamidas, que contienen un derivado de piperidina estéricamente inhibido unido químicamente con la cadena polímera, así como procedimientos para la obtención de tales poliamidas se describen, por ejemplo, en WO 95/28443, WO 97/05189, WO 98/50810, WO 99/46323, WO 99/48949, EP-A-822 275, EP-A-843 696 y las solicitudes de patente alemana 10030515.6, 10030512.1 y 10058291.5.

25 El procedimiento de la invención se refiere a la obtención de poliamida pigmentada con dióxido de titanio.

30 El dióxido de titanio puede ser usado en todas las modificaciones posibles, por ejemplo, como anatasa, rutilo o brookita o sus mezclas. Se prefieren la anatasa o el rutilo o sus mezclas, especialmente la anatasa, conteniendo la anatasa sintética, generalmente, reducidas cantidades, por ejemplo, hasta 5% en peso, de rutilo debido a su obtención.

35 La superficie específica de BET del dióxido de titanio en si no es crítica, pero generalmente, con la mayor superficie de BET aumenta la reactividad del dióxido de titanio, como p.ej. el llamado efecto de entizado, y con una menor superficie de BET suele aumentar el tamaño de partícula medio.

Cuando se desea usar el dióxido de titanio como agente de mateado o colorante son deseados, por una parte, un reducido efecto de entizado y, por la otra, un tamaño de partícula pequeño.

5

La superficie de BET óptima para el fin de aplicación respectivo puede ser determinada fácilmente mediante algunos ensayos previos.

10 Para reducir el efecto de entizado del dióxido de titanio, es decir, para reducir la actividad fotoquímica con respecto a una descomposición de la matriz polímera rodeante, el dióxido de titanio puede estar recubierto con compuestos de otros elementos, por ejemplo, de óxidos, ventajosamente, de manganeso, hierro, antimonio, silicio o aluminio

15 Tales pigmentos de dióxido de titanio y su obtención son generalmente conocidos y pigmentos de dióxido de titanio apropiados se venden en el comercio.

Según la invención, se dispersan los pigmentos de dióxido de titanio en una mezcla de partida que contiene agua y caprolactama.

20 Ventajosamente, en la mezcla de partida que contiene agua y caprolactama debería variar la relación cuantitativa entre agua y caprolactama de 50/50 hasta 99/1, preferentemente, de 80/20 hasta 97/3, especialmente, de 93/7 hasta 95/5 masa/masa.

Ventajosamente, la mezcla de partida puede contener un dispersante.

25

Como dispersantes son apropiados los coloides protectores y/o emulsionantes, tal y como se describen en: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, col. XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 411 – 420 o bien páginas 192 – 208, prefiriéndose, sobre todo, Na_2HPO_4 (p.ej. hidrogenfosfato de disodio- 12
30 hdrato; Chem. Werke Budenheim) y las sales de Na de ácidos poliacrílicos modificados con un peso molecular medio de aprox. 4000 (p.ej.. Sokalan PA 20 PN; BASF) o sus mezclas.

El dispersante puede usarse en cantidades de, preferentemente, 0,01 a 5,0, especialmente, 0,1 a 1,0 % en peso, con respecto a la mezcla de partida.

35

En una modalidad preferida, la mezcla de partida puede contener además de caprolactama otros monómeros apropiados para la formación de poliamida, reguladores de cadena o derivados de piperidina o sus mezclas.

- 5 En otra modalidad preferida, la mezcla de partida contiene caprolactama como único monómero capaz de formar poliamida. En una modalidad especialmente preferida, la mezcla de partida contiene ninguno de los derivados de piperidina mencionados. En una modalidad especialmente preferida, la mezcla de partida no contiene ninguno de los reguladores de cadena mencionados.

10

En el procedimiento de la invención se pueden usar el pigmento de dióxido de titanio y la mezcla de partida en una relación cuantitativa de 1 / 99 hasta 50 / 50, preferentemente, de 10 / 90 hasta 40 / 60, especialmente, de 15 / 85 hasta 25 / 75 masa/masa

- 15 Según la invención, se dispersan los pigmentos de dióxido de titanio en la mezcla de partida mediante un dispositivo, que presenta:

una cámara de dispersión,

un rotor discoidal dispuesto en esta cámara de dispersión,

- 20 un estator con orificios radiales, que está dispuesto en la cámara de dispersión en conexión con el rotor,

una entrada de producto en cada lado del rotor, cuyas dos entradas tienen, preferentemente, cada vez una sección de canal axial tal, que las dos corrientes de producto sean reunidas en la región del borde exterior del disco rotor, y

- 25 una salida de producto en el borde exterior de la zona de dispersión de la cámara de dispersión

- Tales dispositivos son en si conocidos. Unas modalidades preferidas de dispositivos apropiados se describen en la WO 92/21436 y unas modalidades especialmente preferidas se describen en la WO 01/87474. El contenido de ambas publicaciones está incorporada en la presente memoria por referencia („Incorporation-by-reference“).
- 30

- Dispositivos apropiados se obtienen en el comercio, por ejemplo, las máquinas de los tipos TDS o, preferentemente, Conti-TDS de la Cía. Ystral GmbH Maschinenbau + Prozesstechnik, Alemania.
- 35

Según la invención, se obtiene una mezcla de producto, alimentando los pigmentos de dióxido de titanio por una de las entradas de producto mencionadas, y la mezcla de partida, que contiene agua y caprolactama por la otra de las entradas de producto mencionadas, descargándose por la salida de producto una mezcla de producto, que contiene agua, caprolactama y el pigmento de dióxido de titanio.

5

Los parámetros de servicio óptimos para el correspondiente tipo de máquina y la composición de productos deseada en cada caso pueden ser determinados fácilmente por medio de algunos ensayos previos sencillos.

10

Según la invención, se polimeriza la mezcla de producto dando una poliamida que contiene pigmentos de dióxido de titanio.

La polimerización se puede efectuar, ventajosamente, según uno de los procedimientos para la obtención de poliamida arriba mencionados.

15

En una modalidad ventajosa se puede almacenar la mezcla de producto antes de la polimerización, por ejemplo, en una caldera de sedimentación, siendo apropiados tiempos de sedimentación de 1 a 100 horas, especialmente, de 10 a 50, para que los pigmentos de dióxido de titanio más gruesos eventualmente presentes en la mezcla de producto puedan sedimentarse.

20

Después de la sedimentación se puede quitar la mezcla destinada a la polimerización de la superficie, por ejemplo, con bomba. El sedimento en el fondo puede ser reciclado, ventajosamente a la dispersión.

25

En otra modalidad preferida se puede reducir antes de la polimerización el contenido de agua de la mezcla de producto, especialmente, después de la sedimentación de los pigmentos de dióxido de titanio más gruesos, valiéndose para ello de procedimientos en sí conocidos, como p.ej. evaporación. Además, en otra modalidad preferida se puede aumentar el contenido de monómeros en la mezcla de producto antes de la polimerización, adicionando más monómero, como p.ej. caprolactama. La eliminación del agua y la adición de monómero adicional pueden ser combinadas, pudiéndose realizar la separación del agua antes, después o durante, preferentemente, antes de la adición de monómero.

30

35

En una modalidad preferida, se pueden regular los contenidos en dióxido de titanio, componentes formadores de poliamida y agua de tal manera, que como producto se obtenga una poliamida pigmentada con dióxido de titanio, en donde el contenido en dióxido de titanio, con respecto al peso total, varía de 5 a 45, especialmente, de 8 a 40 % en peso.

5

Las poliamidas obtenidas mediante el procedimiento de la invención pueden usarse, ventajosamente, como mezclas básicas para el mateado o la coloración de una poliamida, siendo especialmente favorable la adición de la mezcla básica en forma fundida a una corriente principal que contiene monómeros formadores de polímero, como p.ej. caprolactama en caso de poliamida 6, durante la polimerización. También es preferida la adición de la mezcla básica a un polímero divergente de la mezcla básica, por ejemplo por co-extrusión o entremezcla en estado fundido.

10

Básicamente, se pueden aplicar para la incorporación de las poliamidas pigmentadas con dióxido de titanio de la invención en polímeros los procedimientos en sí conocidos.

15

El procedimiento de la invención tiene la ventaja, que los pigmentos de dióxido de titanio contenidos en la poliamida presentan un tamaño de partícula medio promedio, medido mediante fotomicroscopía en cortes delgados de $< 1,2 \mu\text{m}$, siendo, por tanto más pequeños que los tamaños de partícula de las poliamidas preparadas según el estado de la técnica.

20

Otras ventajas del procedimiento de la invención pueden desprenderse de los ejemplos siguientes.

25 Ejemplos

Obtención de mezclas básicas

Ejemplo 1

30

Mediante una bomba de anillo hidráulico (Conti-TDS, Cía. Ystral GmbH Maschinenbau und Prozesstechnik, Alemania), se preparó en el curso de dos horas una suspensión con 1000 kg/h de dióxido de titanio (Hombitan LOCR-SM, Cía. Sachtleben Chemie GmbH, Dulsburg), y 4100 kg/h de una mezcla que contiene 93,8 % en peso de agua, 6,0 % en peso de caprolactama y 0,2 % en peso de dispersante (Sokalan PA 20 PN, Cía. BASF AG) y se transfirió

35

esta suspensión en un recipiente de agitación donde fue bombeada en circuito mediante un tubería circular.

5 A continuación, se hizo pasar la suspensión en un recipiente de sedimentación donde se dejaron sedimentar las partículas más gruesas de dióxido de titanio dentro de 48 horas.

10 Del recipiente de sedimentación se bombearon, entonces, de la superficie 3,5 m³ de la suspensión en un recipiente de almacenamiento. De estos se alimentaron 5 m³ dentro de 5 h a 2300 l de caprolactama líquida a una temperatura de 125°C y una presión de 0,5 bar, evaporándose con la suspensión el agua adicionada. Por ello, aumentó la temperatura de la fusión a hasta 152°C.

15 A continuación, se hizo pasar la suspensión en una segunda caldera calentada con difenilo y allí fue calentada con evaporación ulterior de agua bajo una presión constante en la caldera de 6 bar a hasta 257°C.

A continuación, se redujo la presión dentro de 35 min. de 6 bar a 0,03 bar.

20 Después de alimentar nitrógeno, se sometió la fusión a una granulación bajo agua y se secó el granulado.

Ejemplo 2

25 Se procedió como en el Ejemplo 1, pero en lugar de 5 m³ de suspensión conteniendo dióxido de titanio- se usaron únicamente 2 m³ y en lugar de 2300 l de caprolactama se usaron 3200 l de caprolactama.

Ejemplo comparativo

30 Se preparó una poliamida conteniendo dióxido de titanio según el Ejemplo de la EP-A-070 452.

Elaboración de las mezclas básicas

a) Filtración

- 5 Las poliamidas conteniendo dióxido de titanio del Ejemplo 1, Ejemplo 2 y del Ejemplo comparativo se entremezclaron con caprolactama de acuerdo con la EP-A-070452, de tal manera, que se obtuvo una poliamida con un contenido dióxido de titanio de 1,8 % en peso, con respecto al peso total. Las mezclas básicas obtenidas de acuerdo con el Ejemplo 1 o bien el Ejemplo. 2 se denominan, en lo sucesivo, "poliamida 1" o bien "poliamida 2", y la poliamida
10 obtenida con la mezcla básica según el ejemplo comparativo se denomina "poliamida comparativa"

15 Las mezclas fueron filtradas seis veces respectivamente en estado fundido a una temperatura de 262°C y con un caudal de 3,7 g/min a través de filtro de tela no tejida con una anchura de poros media promedio de 10 µm en el curso de 12 horas.

20 El incremento de la presión media, determinada como la diferencia entre la presión final y la presión inicial antes del filtro, dividida por la cantidad pasada, ascendió en el caso de la poliamida 1 o bien la poliamida 2 a aprox. 7 bar/kg respectivamente, mientras que el incremento de la presión en caso de la poliamida comparativa ascendió a 10 bar/kg.

b) Abrasión

25 A partir de la poliamida 1 o bien la poliamida 2 y la poliamida comparativa se fabricó un hilo con un título de 44f12 dtex.

50 km del hilo se estiraron dos veces sobre una chapa de latón (alabeo: 90°, fuerza de tracción: 2cN; velocidad: 150 m/min).

30 El hilo de poliamida 1 o bien poliamida. 2 presentaban una abrasión promedio de 3,8 mg / 100 km del hilo, el hilo de la poliamida comparativa presentó una abrasión de 4,2 mg / 100 km.

Reivindicaciones

1.
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- Procedimiento para la obtención de una poliamida que contiene pigmentos de dióxido de titanio, caracterizado porque
- se dispersan pigmentos de dióxido de titanio en una mezcla de partida que contiene agua y caprolactama mediante un dispositivo,
- cuyo dispositivo presenta:
- una cámara de dispersión,
- un rotor discoidal dispuesto en esta cámara de dispersión,
- un estator con orificios radiales, que está dispuesto en la cámara de dispersión en conexión con el rotor,
- una entrada de producto en cada lado del rotor, cuyas dos entradas tienen,
- preferentemente, cada vez una sección de canal axial tal, que las dos corrientes de producto sean reunidas en la región del borde exterior del disco rotor, y
- una salida de producto en el borde exterior de la zona de dispersión de la cámara de dispersión,
- en donde los pigmentos de dióxido de titanio son alimentados por una de las entradas de producto mencionadas y la mezcla de partida, que contiene agua y caprolactama, es alimentada por la otra de la entradas de producto en la cámara de dispersión, obteniéndose una mezcla de producto, que contiene agua, caprolactama y el pigmento de dióxido de titanio usado por vía de la salida de producto,
- y
- la mezcla de producto es polimerizada en una poliamida que contiene pigmentos de dióxido de titanio.
2.
3.
- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la mezcla de partida contiene adicionalmente un dispersante.
- Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde se elimina agua de la mezcla de producto antes o durante la polimerización.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, en donde a la mezcla de producto se agrega caprolactama antes o durante la polimerización.
5. Poliamida que contiene dióxido de titanio obtenido según un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4.
6. Uso de una poliamida que contiene pigmentos de dióxido de titanio, obtenida según un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, como mezcla básica para el mateado o la coloración de un polímero.

Procedimiento para la obtención de una poliamida pigmentada con dióxido de titanio**Resumen**

- 5 **Procedimiento para la obtención de una poliamida que contiene pigmentos de dióxido de titanio, caracterizado porque**

se dispersan pigmentos de dióxido de titanio en una mezcla de partida que contiene agua y caprolactama mediante un dispositivo,

10

cuyo dispositivo presenta:

una cámara de dispersión,

un rotor discoidal dispuesto en esta cámara de dispersión,

un estator con orificios radiales, que está dispuesto en la cámara de dispersión en conexión

15

con el rotor,

una entrada de producto en cada lado del rotor, cuyas dos entradas tienen, preferentemente, cada vez una sección de canal axial tal, que las dos corrientes de producto sean reunidas en la región del borde exterior del disco rotor, y

20

una salida de producto en el borde exterior de la zona de dispersión de la cámara de dispersión,

en donde los pigmentos de dióxido de titanio son alimentados por una de las entradas de producto mencionadas y la mezcla de partida, que contiene agua y caprolactama, es alimentada por la otra de las entradas de producto en la cámara de dispersión, obteniéndose una
25 mezcla de producto, que contiene agua, caprolactama y el pigmento de dióxido de titanio usado por vía de la salida de producto,

y

- 30 la mezcla de producto es polimerizada en una poliamida que contiene pigmentos de dióxido de titanio,

así como poliamidas obtenidas según este procedimiento y el uso de tales poliamidas como mezcla básica.

35

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 02049747 00000000 Folios: 54
Fecha (MES): 2005-05-23 17:26:06
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE MACI 411 PRESENTAR
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 35.930
FECHA : MAYO 16 DE 2005

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	40116714	16/05/2005	39,471,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. REMTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
	TOTAL :	\$ 443,000.00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE :



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Boleto 00361- 841-050-4

55

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 o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

ESQUEMA DE TRAZADO ()

- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud.	()	()
Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

Firma Responsable:



Fecha:

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 05043747 00000000 Folios: 54
Fecha (MM): 2005-05-23 17:26:34
Trámite : 011 PAT-PROTEGI 379 FASE NUCI 411 PRESENTAC
Dependencia: DUCO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Folio 16

2020
Bogotá DC

Doctor
EMILIO FERRERO
Apoderado
BASF AKTIENGESELLSCHAFT

REFERENCIA:	Radicación No.	05-49747
	Solicitud Internacional	PCT/EP2003/011574
	Fecha inicio fase nacional	24-05-2005
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	416
	Oficio No.	558
	Folios	001

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

Cúmplase
Dado en Bogotá DC

09 AGO. 2005


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RADICACIÓN EXPEDIENTE No.05-049747

EL EXTRACTO DE LA PRESENTE SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION

PCT FUE PUBLICADO EN LA GACETA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL No 557

DE FECHA 31 DE OCTUBRE DEL 2005, EL TERMINO HABIL SEÑALADO POR

LA LEY EXPIRA EL 27 DE ENERO DEL 2006

NOTA: Dentro del plazo de los seis (6) meses siguientes a partir de la fecha de publicación en la gaceta de Propiedad Industrial, deberá solicitar y cancelar el examen de patentabilidad so pena de que la solicitud caiga en abandono, de acuerdo con lo establecido en el Artículo 44 de la Decisión 486/2000.

SE PRESENTARON OPOSICIONES POR PARTE DE TERCEROS.

SI ☐ NO ☒

Bogotá D.C., Noviembre de 2006