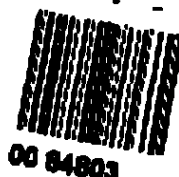


REPUBLICA DE COLOMBIA

SIC

SUPERINTENDENCIA
DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES



ID D.
FE D.
VICIO

SUPERINTENDENCIA Y EJERCICIO
Reflexion : 03084803 00000000 Folios: 35
Fecha (C.C.): 2000-11-08 15:42:43
Trámite : 002 PATENTES D 1 PERIÓDICO/ 001 PRESENTAC
Dependencia: 820 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombre y Apellidos o Razón Social

SCA Hygiene Products Zeist B.V. /

Nº de identificación

Representante Legal (Persona Jurídica)

País de Domicilio

HOLANDA

Departamento o Estado

Ciudad

ZEIST

Dirección

P.O.Box 360 NL-3700 AJ ZEIST /

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre

DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN /

Dirección

Carrera 11 numero 93-43 oficina 404, Santafé de Bogotá, S.A.

DATOS DEL INVENTOR Son (1) Inventores Nacionalidad

(72) Nombre del Inventor (es)

1. Susana GUNNARS, - Filandesa

Dirección y Domicilio

2. Solgatan 7°. SE-85460 Sundsvall, Suecia /

Identificación

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención

PROCEDIMIENTO DE OXIDACIÓN DE ALCOHOLES

PRIMARIOS

PRIORIDAD REIVINDICADA

SI ☒

No ☐

(33) PATENTE EUROPEA

(32) NOV. 8, 1999

(31) Nº Solicitud 99203726.7

Fuente Normativa: Convenio de París Art.4º

CLASIFICACION INTERNACIONAL

SOLPA374

CCR/Srr

DEPARTAMENTO DE ECONOMIA Y COMERCIO
Radiacion : 00034803 00000000 Folio: 35
Fecha (M/D): 2000-11-08 15:42:43
Tramite : 002 PRESENTES 0 1 RESISTE/ 411 PRESENTES
Superdenia: 2002 01-15/01 EL REVENO CREDITO

617 : 003176099-2

RECIBO OFICIAL DE CASH : 68,091
FECHA : OCTUBRE 31 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PASO	BANCO	BUSQUEDA	CUENTA	No. PASO	Gr. PASO
CLARKE MODET Y CO. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00110-6	427039	1,013,000.00
CLARKE MODET Y CO. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00110-6	531242	2,259,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RESISTE	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	7
		7 TRAMITES DE SOL. DE OISENTE INDIOS	331,030.30
		TOTAL :	6
			331,030.30

ESL: TRESCIENTOS TREINTA Y UNO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CASH APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____



SECRETARIA DE ECONOMIA Y FINANZAS

NIT : 809176097 2

Radicación : 00004603 0000000

Folios: 35

Fecha CAD: 2000-11-03 15:42:43

Trasito : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Expendencias 2000 DIVISION DE NORMAS CREDITICIAS

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 60,677

FECHA : OCTUBRE 2: DE 2000

***** CONSIGNACION *****

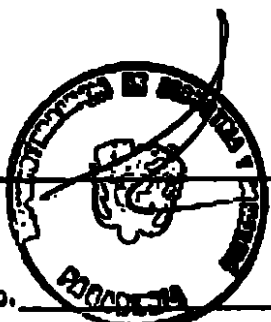
DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	Nº. PAGO	VR. PAGO
CLARKE ROBERT Y CO. COLMBOSIGNACION		BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00110-4	429809	1,617,000.00
CLARKE ROBERT Y CO. COLMBOSIGNACION		BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00110-4	501343	2,259,900.00

***** CONCEPTO *****

CANT. REGISTRADA	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 30305 01-01 REGISTRO DE DISION. CAMBIO REC	13 PATENTES, MODELOS, DISEÑOS, LEYAS, RD	167,630.30
	TOTAL :	167,630.30

SEM: CIENTO SESENTA Y SIETE MIL PESOS

RESPONSABLE :



RECIBO SE CASH APLICADO AL EXPEDIENTE N°.



95

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

INDUSTRIA Y COMERCIO
 Radicación: 00042801 00000000 Folios: 35
 Fecha: 2004-11-06 15:42:43
 Trámite: 042 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
 Dependencia: 2820 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NET : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 65,526
 FECHA : OCTUBRE 19 DE 2000

FORMA DE CONSIGNACION

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	No. PAGO	VR. PAGO
CLARKE CODES Y C ^{DA} . COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00110-5	2703106	3,963,800.00

FORMA DE CONCEPTO

CANT. REGISTRADA	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50043-01-08 PREPARACION DE TENDIDOS	31 PREPARACION DE TENDIDOS	50,000.00
TOTAL :		50,000.00

BOY: CIRCUNTA MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA PLACADO AL EXPEDIENTE No. _____



Camara 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
 Conmutador: 334 12 21
 Fax: 281 31 25
 e-mail: info sic.gov.co
 Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

República de Colombia
 Radicación : 2000-11-03 0000000 Folios : 35
 Fecha (IMP) : 2000-11-03 15:42:43
 Trámite : 002 PATENTES > 1 REGISTRO/ 011 PRESENTAR
 Dependencia: 2000 DIRECCIÓN DE LEGISLACIÓN

BIT : 804376089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 69,323
 FECHA : OCTUBRE 19 DE 2000

FORMA DE COMISIONACION DEBIDA

REPORTANTE	TIPO PAÑO	MARCA	SUCURSAL	CUENTA	Rd. PAÑO	W. PAÑO
CLAYNE MUGET Y CA. COLOMBIANA	COMISIONACION	MINIC POPULAR	BOGOTA	050-00110-4	2703106	3,990,000.00

FORMA DE CONCEPTO DEBIDA

CANT. REQUISITOS	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-06 PRIMERA DE TERMINES	31 PRIMERA DE TERMINES	50,000.00
	TOTAL :	50,000.00

BOX: CINCUENTA MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

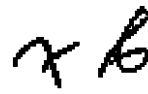


Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
 Conmutador: 334 12 21
 Fax: 281 31 25
 e-mail: info@sic.gov.co
 Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

150.000



Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia



SUPERINTENDENCIA

ET : 54-1573-2

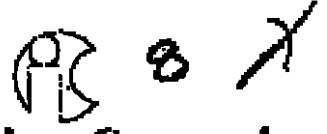
[illegible][illegible]

ט"ז: 105 מ"ל ג'רמין

ALL INFORMATION CONTAINED HEREIN IS UNCLASSIFIED



Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
e-mail: info@slc.gov.co
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

NOTA: 803278635-2

VEDADO OFICIAL DE SATO : 60,537
FEBRO : 2002/02/27 DE 2002

RESOLUCION 803278635-2

CONCEPTO	VALOR	VALOR	VALOR	VALOR	VALOR	VALOR
VALOR DE LA OBLIGACION	2002/02/27	2002/02/27	2002/02/27	2002/02/27	2002/02/27	2002/02/27

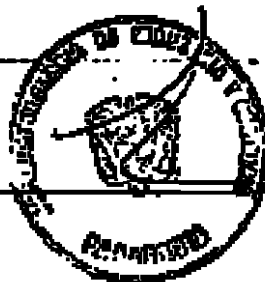
RESOLUCION 803278635-2

CONCEPTO	VALOR	TOTAL CONCEPTO
VALOR DE LA OBLIGACION	2002/02/27	2,200.00
TOTAL		2,200.00

CONCEPTO

RESPONSABLE : _____

FECHA DE EMISION AL EXTERIOR : _____



Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Commutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

93 9 8

Industria y Comercio **SUPERINTENDENCIA**

UIT : E26176389-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 40,963
CONCEPTO : "CONCEPTO DE 20 000"

CONCEPTO DE 20 000

DEPOSITANTE	TIPO DE CAJA	VALOR	CONCEPTO	FECHA	ESTADO	VALOR
ALVARO GONZALEZ Y CO. CALDERONFERRERAS	34-00	20,000	DEPOSITO	03/03/2003	DEPOSITADO	20,000.00

CONCEPTO DE 20 000

CONCEPTO	VALOR	TOTAL
20 000-1-00 CONCEPTO DE PROPIEDAD	20 000.00	20,000.00
20 000-1-00 CONCEPTO DE PROPIEDAD	20 000.00	20,000.00
TOTAL		2,000.00

CONCEPTO DE 20 000

CONCEPTO DE 20 000

RECIBO DE CAJA APLICABLE AL EXPEDIENTE



Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

109

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SET : 3401750E7-2

RECIBO RECIBO DE CAJA : 10,130
RECIBO : 10,130

RECIBO DE CAJA RECIBO DE CAJA

DESCRIPCION	PRECIO UNITARIO	CANTIDAD	VALOR TOTAL	PRECIO UNITARIO	CANTIDAD	VALOR TOTAL
RECIBO DE CAJA RECIBO DE CAJA	10,130	1	10,130	10,130	1	10,130

RECIBO DE CAJA RECIBO DE CAJA

CANT. RECIBO DE CAJA	PRECIO UNITARIO	VALOR TOTAL
10,130	10,130	10,130
TOTAL :		10,130

RECIBO DE CAJA RECIBO DE CAJA

RECIBO DE CAJA RECIBO DE CAJA



10,130
Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia
10,130

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

En un nuevo procedimiento para la oxidación de un alcohol primario y/o secundario, se emplea un agente oxidante en presencia de un di-terc-alkilnitroxilo, en un medio de reacción acuoso a un pH por debajo de 7. El di-terc-alkilnitroxilo es en especial 4-hidroxi-TEMPO y el proceso se lleva a cabo en particular para la oxidación de carbohidratos tal como almidón.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

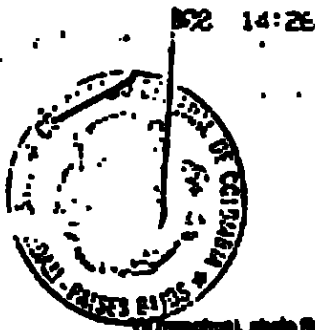
Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica	☒
Poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la S.I.C	☒
Recibo de la tasa respectiva	☒
Si se reivindica prioridad, el certificado respectivo (copia legalizada)	☐
Traducción oficial	☐
Capítulo descriptivo	☒
Dibujos, planos necesarios	☒
Capítulo reivindicatorio	☒
Tarjeta archivo propietario según formato	☒
Tarjeta archivo temático según formato	☒
Resumen para resumen o para publicación según formato	☒
Arte final 12 x 12 cms	☐

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD


FIRMA DEL APODERADO

C.C. 41.654.882

TP N° 20824 CSJ



PODER

Yo (firmante), abajo firmante(s)
en el (nuestro) carácter de representante(s) legal(es) de
una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de
y en virtud de las disposiciones de su objeto social, con domicilio en

por el presente instrumento confiere (conferimos) poder especial a favor de DELIA MARIA RODRIGUEZ DALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.454.882 de Bogotá y tp. 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Bogotá, y tp. 34448, con domicilio en Sonda 16 de Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante lo (lo) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante la del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otra en lo referente a las siguientes causas:

- 1) Seleccionar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, variedades vegetales, marcas, lemas, nombres y emblemas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Seleccionar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Seleccionar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, patentes y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, repetición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, cancelación de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de las causas arriba indicadas y en contra de la competencia de tales acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios, también podrán intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, laborales y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (los) mandante o en contra el (ellos).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: cancelar, cancelar, transferir, compravender en pública, dar, recibir y tener posesión de la cosa objeto de fidei y renunciar o donar o derechos concedidos o en curso de concesión, admitir las fechas del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oídas.
- 8) Al mismo tiempo (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieron.

Dado y firmado en

a las

días de

de

Firma / signature

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

Legal representative(s) of
SCA Hygiene Products B.V.
an organization existing under the laws of
The Netherlands
and in pursuit execution of its business activity, domiciled at
Zeist, Netherlands

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DELIA MARIA RODRIGUEZ DALEMAN, Identification card No. 41.454.882 of Bogotá, and tp. 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 34448, Identification card No. 40.017.374 of Bogotá, residing in Sonda 16 de Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models, Designs, vegetal varieties, Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, extensions, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of Industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or extensions, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contencioso-Administrative trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: cancel, cancel, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related object and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To ratify or not the efficacious agency.
- 8) I (we) hereby appoint the above mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute the Power of Attorney and to revoke such authorizations.

Granted and signed at

on the

day of

at

Esta copia concuerda con el original por lo que se la visto. Santa Fe de Bogotá
08 NOV 2000
AGUSTIN MORALES RIVERA
NOTARIO CUARENTA Y UNO

13



CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es SOCIEDAD)

(Powers of attorney granted in: El Salvador, Estados Unidos, México y Venezuela)

En el mes de _____
de _____, el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(Nombre de la persona que firma el poder)

mayor de edad y domiciliado en _____
firmó de su puño y letra el documento que antecede.

2. Conoce al (a) otorgante y que este (a) está legalmente capacitado para el otorgamiento.

3. El otorgante ha firmado el referido documento en su carácter de _____
de la persona jurídica _____

4. La citada persona jurídica con sede en _____ está legalmente constituida, que tiene actualmente existencia legal y que el acto para el cual se ha otorgado este poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. El otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta, que esta es legítima y que está facultado para otorgar este poder.
6. Las anteriores certificaciones de los puntos 3, 4 y 5, me constan porque he leído a la vista los documentos auténticos.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Consol de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es INDIVIDUAL)

A los _____ días del mes de _____
de _____, el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(Nombre de la persona que firma el poder)

mayor de edad y domiciliado en _____
firmó en su presencia el documento que antecede, conoce al otorgante y que este está legalmente capacitado para el otorgamiento.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Consol de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

Para todos los demás países el Señor Consul de Colombia o ante quien se otorga, debe expedir una certificación dejando constancia 1) de la existencia legal de la sociedad, 2) de que esta ejerce efectivamente su objeto social, y 3) de que la persona o personas que otorgan el poder están facultadas para hacerlo, dejando constancia así mismo de que tuvo a la vista los papeles que acreditan tales circunstancias.

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is a CORPORATION)

(Powers of attorney granted in: El Salvador, Mexico, U.S.A. and Venezuela)

On the _____ day of May 1966,
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. Mr. Francisco Guirraus Berhar
(name of the person who signs the power of attorney)

is of legal age and domiciled in Zest, The Netherlands
set his hand on the foregoing document.

2. The grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

3. The grantor has executed the foregoing document in his capacity of President of the legal person V.A. K.B.E. N.V. Nieuw
precursing at Zest, The Netherlands

4. The mentioned juridical person with place of business in Zest, The Netherlands is duly organized, has actual legal existence and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate purposes.

5. The grantor has in fact the referred quality and that his/her representation is legal and that he/she is empowered to grant this power of attorney.

6. I have based the above certifications 3, 4 and 5, on the authentic documents which for such purpose were exhibited to me.

Notario Público

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is an INDIVIDUALS)

On this _____ day of _____
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. _____
(Name of the person who signs the Power of Attorney)

of legal age and domiciled at _____
signed in his presence the foregoing document. The grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

Notario Público

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

For all other countries the Colombian Consul or before who it is granted must issue a certification stating 1) the legal existence of the corporation, 2) that the corporate purposes are actually being accomplished, 3) that the person or persons who grant this Power of Attorney are empowered to do it. The Consul will certify also that the documents evidencing those circumstances were exhibited to him.

Res. 2667/89 Min. Just.

Esta copia coincide con el original que tuvo a la vista. Santa Fe de Bogotá
08 JUN 2000
AGUSTIN MORALES RIVERA
NOTARIO CUARENTA Y UN
Años

CONT
14



Gezien voor legalisatie van de handtekening
van mr. H.N. Brouwer
President van de Arrondissementsrechtbank te Utrecht
De Minister van Justitie,
namens de minister,
hoofd van de directie Bedrijfsvoering en Onderneming
Bestuursdepartement,
voor dez.

22 APR 1900



Gezien voor legalisatie van de handtekening
van mr. H.N. Brouwer

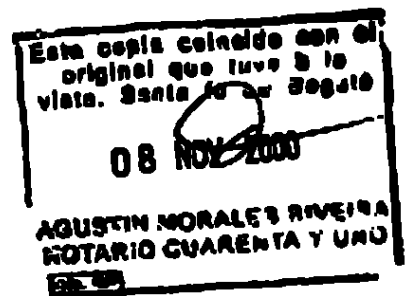


Gezien voor legalisatie van de handtekening
van mr. H.N. Brouwer

Leges 1.20.=

[Handwritten signature]

mr. T.S. Userinkhuijsen



Gezien voor legalisatie de handtekening
van *Mr. F. G. Reijker*
Notaris te *Leuven* door mij
President der Arrondissementsrechtbank
te Utrecht, de 19.05.00



[Handwritten signature]
Mr. H.N. Brouwer



CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA

Oranje Nassaulaan 55 - 10175 AK Amsterdam

Teléfono 020-3050111 - Fax: 020-3050110

No.086

La suscrita Cónsul General de Colombia en Amsterdam, Países Bajos, visto los documentos presentados por el interesado,

CERTIFICA

1.- Que el (la) señor(a) **I.S. USERINKHUIJSEN**, quien legaliza el documento anterior, ejercía en la fecha las funciones de **Oficial del Ministerio de Relaciones Exteriores en La Haya, Países Bajos**, y que la firma y sello que aparecen como suyos son los que usa y acostumbra en sus actos oficiales de acuerdo con el registro que se lleva en éste Consulado General.

2.- Que la compañía **SCA HYGIENE PRODUCTS ZEIST B.V.**, es una compañía debidamente constituida de acuerdo con las leyes de los Países Bajos y cumple su objeto conforme a las mismas según registro de la Cámara de Comercio e Industria de Utrecht No.30135846.

3.- Que el señor **Johannes Joseph SCHEEL**, en calidad de Director de la citada compañía, está autorizado para firmar el poder adjunto, de acuerdo con dicho registro de la Cámara de Comercio e Industria de Utrecht.

En constancia se firma en **AMSTERDAM, Países Bajos** a los veintitres (23) días del mes de mayo del año dos mil (2.000).

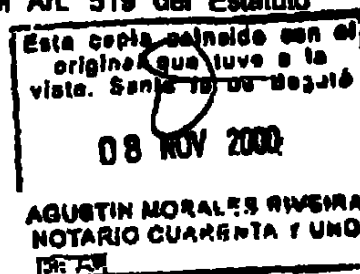
MARIA VICTORIA DÍAZ DE SUÁREZ
Cónsul General

DERECHOS PAGADOS: CIENTO SIETE DOLARES

FR. US\$ 100,00

IT. US\$ 7,00

"Se pagaran en Colombia los impuestos de timbre que se ocasionen al ejecutarse las obligaciones del presente documento, de conformidad con el Art. 519 del Estatuto Tributario".



15
16

MINISTERIO DE F.F. y P.P.
EXTERIORES
06860
CORRESPONDENCIA
EXTERIOR
ASISTENTE SOCIAL

NO SE ASOME
REPRESENTACION DEL P.V.
210 MAY 26 12:57
CORRESPONDENCIA
EXTERIOR

Esta copia coincide con el
original que tuve a la
vista. Santa Fe de Boyota
08 NOV 2000
AGUSTIN MORALES RIVERA
NOTARIO CUARENTA Y UNO
(25-31)

16
17

Traducción oficial No. 00/419 del holandés al español del texto en holandés que aparece en el documento en el cual la compañía SCA HYGIENE PRODUCTS ZEIST B.V. con domicilio en los Países Bajos otorga un poder a DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN y/o CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ.

(Página 2 del documento):

sello: Dr. F.G. Bakker - notario en Zeist

(Al reverso de la página 2 del documento):

sello: Visto para la legalización de la firma del Dr. F.G. Bakker, notario en Zeist, por el suscrito, Presidente del Juzgado del Distrito de Utrecht, el día 19-05-00.

(Firma ilegible)

sello: Juzgado del Distrito - Utrecht

autoadhesivo:

Visto para la legalización de la firma del Dr. H.N. Brouwer, Presidente del Juzgado del Distrito de Utrecht, La Haya, 22 de mayo del 2000.

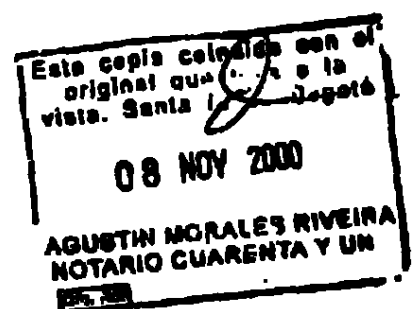
El Ministro de Justicia, por el Ministro, el Jefe de la Dirección de Administración y Apoyo del Departamento Administrativo, por él, (Firma ilegible)

sello: Ministerio de Justicia

estampilla: Ministerio de Justicia - f2,50

sello: Visto para la legalización de la firma del (la) señor(a) P.N.A. de Raad. - La Haya, 22 de mayo del 2000
El Ministro de Relaciones Exteriores, por él,
(Firma ilegible) - Sra. I.S. IJserinkhuijsen

MAIJA HEMPENIUS
Traductora e Intérprete Oficial
Reg. 2667/87 Min. Justicia



17
18

sello: Ministerio de Relaciones Exteriores - 4673 - Derechos de expedición F20,=.

Anexo al documento aparece también la certificación no. 086 del Consulado de Colombia en Amsterdam con fecha del 23 de mayo del 2.000, en la cual el Cónsul certifica que el (la) señor(a) I.S. IJSERINKHUIJSEN ejercía en la fecha de la autenticación del documento las funciones indicadas y que la firma y el sello que aparecen son suyos.

El Cónsul certifica igualmente que la compañía SCA HYGIENE PRODUCTS ZEIST B.V. es una compañía debidamente constituida de acuerdo con las leyes de los Países Bajos y registrada en la Cámara de Comercio e Industria de Utrecht bajo el número 30135846. También certifica que el señor Johannes Joseph SCHEEL, Director de la citada compañía, está autorizado para firmar el poder adjunto.

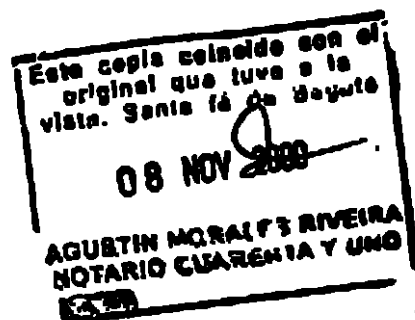
También aparece la constancia de la cancelación de los derechos consulares por un valor de US\$107,00.

La firma del Cónsul a su vez está debidamente autenticada y sellada : ante la Oficina de Legalizaciones del Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia, el día 26 de mayo del 2.000 bajo el número 068605.

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA.

Santafé de Bogotá, D.C., 29 de mayo del 2000.

MAIJA HEMPENIUS
Traductora e Interprete Oficial
Res. 2667/89 Min. Justicia



196

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
1000 JUN -1 P 1:23
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES
071829
CUYA FOLIO APARECE EN EL
DOCUMENTO RESEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

Esta copia concuerda con el
original que tuvo a la
vista. Santa fé de Bogotá
08 NOV 2000
AGUSTIN MORALES RIVEIRA
NOTARIO CUARENTA Y UNO

PROCEDIMIENTO DE OXIDACION DE ALCOHOLES PRIMARIOS

La presente invención se relaciona con un procedimiento para oxidar selectivamente alcoholes primarios, en particular las funciones alcohólicas primarias presentes en monosacáridos y polisacáridos.

La oxidación de las moléculas alcohólicas primarias presentes en moléculas a aldehídos y/o ácidos carboxílicos resulta de gran utilidad para poder introducir funcionalidades en la molécula, por ejemplo, para ajustar la solubilidad, para fines de reactividad o para proporcionar un anclaje para reacciones de acoplamiento con otras moléculas. En especial, los carbohidratos oxidados que tienen un esqueleto carbonado intacto, es decir, carbohidratos oxidados en la función hidroxílica primaria, resultan ventajosos para ciertas aplicaciones, por ejemplo, como agentes de quelación de metales, como aportadores de viscosidad, como materiales de soporte, como estabilizantes y como polímeros superabsorbentes.

Existe una demanda cada vez mayor de reacciones de oxidación selectivas, es decir, para la oxidación exclusiva o casi exclusiva de grupos hidroxilo primarios. A finales de los ochenta se desarrolló un método atractivo para oxidar selectivamente funciones alcohólicas primarias, cuyo método utiliza un compuesto de nitroxilo como agente oxidante intermedio, e hipoclorito como agente oxidante final. Ancilli et al., J. Org. Chem, 52, 2559 (1987) y 54, 2970 (1989), informaron sobre la oxidación de alcoholes y dioles con hipoclorito sódico, bromuro potásico y 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxi (TEMPO) o 4-metoxi-TEMPO en un sistema disolvente bifásico (diclorometano y agua) a pH 9,5. Davis y Flitsch, Tetrahedron Lett, 34, 1181-1184 (1993), informaron sobre la oxidación de monosacáridos en donde los grupos hidroxilo no primarios están parcialmente protegidos, empleando el mismo sistema de oxidación.

Convenientemente, las oxidaciones TEMPO pueden ser realizadas también en medios no tóxicos, en especial en medios acuosos. En DE-4209869 se describe la oxidación de alquilpoliglucósidos y otros compuestos que tienen funciones alcohólicas primarias con hipoclorito y TEMPO en suspensión acuosa a pH 8-9.

De Nooy et al (WO 95/07303 y Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 113 (1994) 165-166) han descrito la oxidación de polisacáridos usando TEMPO y un hipohalito en presencia de una cantidad catalítica de un radical TEMPO o de un radical nitroxilo relacionado, en un medio de reacción acuoso, a un pH comprendido entre 9 y 13. Similarmente, en DE-19746805 se describe la oxidación de almidón con TEMPO, hipoclorito o cloro, y bromuro a pH 7-9. De este modo, las oxidaciones requieren siempre condiciones ligeramente alcalinas (pH por encima de 7) cuando se emplean oxidantes normales (cloro, hipoclorito, bromo).

La oxidación TEMPO ha sido desarrollada adicionalmente, por ejemplo, respecto al uso de agentes oxidantes alternativos. En WO 99/23117 y WO 99/23240 se describe la oxidación de celulosa y almidón, respectivamente, con TEMPO y una enzima oxidante (lacasa) y oxígeno a pH 4-9, lo cual da como resultado productos que contienen números bajos de grupos carbaldehído y carboxilo. Para la aplicación específica, una investigación adicional sobre celulosa ha sido ofrecida por Isogai y Kato Cellulose 1998, 5, 153-164 y Chang y Robyt, J. Carbohydrate Chem. 15, 819-830 (1996).

Aunque las oxidaciones TEMPO proporcionan normalmente buenos resultados en términos de rendimiento y selectividad, la limitación al uso de condiciones alcalinas constituye un serin inconveniente.

Se ha comprobado de manera sorprendente que la oxidación de alcoholes, mediada por TEMPO, puede ser efectuada con una selectividad similar de funciones alcohólicas primarias respecto a las secundarias y con una selectividad incluso mejorada de la oxidación de alcohol a aldehído respecto a la oxidación de aldehído a ácido carboxílico, seleccionando análogos TEMPO específicos y llevando a cabo la oxidación a valores pH (pH por debajo de 7). El pH puede ser tan bajo como de alrededor de 0,2, en función de las condiciones de reacción y del derivado TEMPO. En el alcance de la invención se hace renuncia expresa a la oxidación de alcoholes primarios usando TEMPO con haluro y perácido (ácido peracético) a pH 5 y superior.

Aunque en el procedimiento según la invención se pueden emplear varios

22X

-4-

análogos TEMPO, se da preferencia a 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidín-1-oxilo (4-hidroxi-TEMPO) y sus derivados acilados, tales como 4-acetoxi-, 4-fosfonoxi- y 4-benzoiloxi-TEMPO, así como a 4-amino-TEMPO y sus derivados acilados, tales como 4-acetamido- y 4-maleínido-TEMPO. El más preferido es 4-hidroxi-TEMPO. Se pueden emplear también combinaciones de nitroxilos, por ejemplo, para ajustar la relación de aldehído a ácido. Una combinación adecuada es, por ejemplo, TEMPO insustituido y 4-acetamido-TEMPO. También se pueden usar precursores. Ha de entenderse que un precursor comprende un compuesto que, bajo las condiciones de reacción, puede formar radicales nitroxilo, tal como las correspondientes hidroxil-aminas y nitronas; igualmente, se puede preparar el di-terc-alquil-nitroxilo, por ejemplo, por oxidación de la correspondiente di-terc-alkilamina con peróxido de hidrógeno y tungstato. La cantidad catalítica de nitroxilo es con preferencia de 0,05-15% en peso, basado en el peso en seco del alcohol primario, o de 0,05-15 moles por ciento con respecto a los grupos hidroximetilo $-CH_2OH$ de la molécula, en especial la molécula de carbohidrato. Con preferencia, el nitroxilo está presente en una cantidad de 0,2-5%.

El agente oxidante puede ser cualquier agente oxidante capaz de reoxidar los nitroxilos reducidos, tal como ozono y en especial hipohalitos. Igualmente, se pueden emplear peróxido de hidrógeno o hidropéroxidos orgánicos, adecuadamente con un catalizador metálico. Además, se pueden usar perácidos tales como ácido peracético y ácido perbenzóico, sin necesidad de utilizar haluro de manera simultánea. La cantidad de agente oxidante es, por ejemplo, de 0,1-20% en peso, especialmente 0,1-20% en peso y con preferencia de 0,5-7,5% en peso con respecto al peso en seco del alcohol. La oxidación puede ser efectuada a temperatura ambiente o a una temperatura mayor. La oxidación deberá ser realizada a un pH entre 2 y 7 y especialmente entre 3 y 6, para conseguir así los mejores resultados. La temperatura de reacción se mantiene convenientemente entre 5 y 50°C.

Se ha comprobado además que la oxidación puede ser realizada con éxito sin agente oxidante adicional, especialmente cuando se emplea, bajo condiciones

3 at

-5-

ácidas, 4-acetamido-TEMPO u otro 4-amido-TEMPO o hidroxí-TEMPO. Las condiciones ácidas pueden ser ajustadas, por ejemplo, por adición de un ácido orgánico o inorgánico inerte, por ejemplo, ácido sulfúrico o un ácido sulfónico tal como ácido toluenosulfónico. En esta modalidad se emplea un pH más bajo, generalmente entre 0,5 y 3. Esta modalidad tiene la ventaja de que el producto está libre de cualquier reactivo halogenado. La especie oxidante real puede ser el radical nitroxilo, pero también puede ser un producto de desproporcionamiento de TEMPO, tal como la nitrona. El derivado TEMPO agotado puede ser regenerado fuera de la línea de preparación, empleando, por ejemplo, ozono u otro agente oxidante.

Aunque el procedimiento se puede emplear para introducir bajos niveles de oxidación, es preferible que se conviertan a menos el 10%, más preferentemente al menos el 25% de los grupos hidroxilo primarios a grupos carbaldehído y/o grupos carboxílicos. En especial, el producto contiene tanto grupos carbaldehído como grupos carboxílicos, en una relación de por lo menos 1:5, con preferencia de por lo menos 1:2, hasta, por ejemplo, 2:1.

El procedimiento según la invención se puede emplear para oxidar compuestos que tienen funciones alcohólicas primarias y/o secundarias. El proceso se puede usar para oxidar compuestos que tienen ambas funciones alcohólicas primarias y secundarias, tal como 1,6-octanodiol y en particular, carbohidratos y sus derivados reducidos (glicóles), ya que el procedimiento muestra una preferencia para las funciones alcohólicas primarias respecto a las secundarias. Se pueden oxidar carbohidratos monoméricos (monosacáridos) y carbohidratos dimericos, oligoméricos y poliméricos, así como alcoholes de azúcares, en el caso de que los mismos tengan una función alcohólica primaria.

Ejemplos de carbohidratos poliméricos son los β -glucanos, tales como celulosa y quitina (1,4- β), curdlano y escleroglucano y otros 1,3- β -glucanos y fracciones, derivados y productos de hidrólisis de los mismos, α -glucanos, en particular almidón (1,4- α) y pululano (1,6/1,4/1,4- α) y sus fracciones, derivados y productos de hidrólisis, tales como amilosa y

maltoodextrinas y sus equivalentes cíclicos, tal como ciclodextrina, así como también otros polisacáridos tales como fructanos incluyendo inulina, y gomas naturales o artificiales tales como xantano (1,4- β , con cadenas laterales), guar, flor de algarrobo, algina, goma arábica, tragacanto, agar, ghatti, carragenina y similares. En particular, el procedimiento es adecuado para la oxidación de oligosacáridos y polisacáridos solubles en agua, tales como almidón, celulosa, galactomananos y fructanos o sus fracciones, hidrolizados o derivados. Un grupo interesante de polisacáridos son los derivados hidroxialquilo (hidroxicetilo, hidroxipropilo y similares). Estos pueden ser oxidados en la cadena lateral, dando como resultado derivados formilalquilo y/o carboxialquilo (adicionales). Los derivados carboxialquilo, tal como carboximetilcelulosa, pueden ser también sustratos para el presente procedimiento.

Los productos obtenidos por el procedimiento de la invención se caracterizan por la presencia de grupos carbaldehído y/o grupos carboxilo, en función de las condiciones de reacción (temperatura, pH y proporción de adición del agente oxidante: más cantidad de aldehído a temperatura más baja, pH más bajo y adición más lenta). La relación aldehído/ácido depende también del sustrato; por ejemplo, es mayor en almidón que en los glicósidos de cadena corta. La relación puede estar también influenciada por la naturaleza del compuesto nitroxilo; por ejemplo, el 4-hidroxi-TEMPO proporciona una mayor relación que el 4-acetamido-TEMPO, y este último proporciona una mayor relación que el TEMPO insustituído.

Los productos se pueden usar como agentes de quelación para metales y similares. Los polisacáridos oxidados según la invención son también útiles como materiales absorbentes. En especial, los productos que contienen grupos carbaldehídos son útiles como materiales de partida para derivados amino-, imino-, hidroxilamino-funcionalizados y otros derivados, y como unidades reticulables, por ejemplo, en la producción de hidrogeles y materiales absorbentes. Si es necesario, los grupos carbaldehído pueden ser convertidos a grupos carboxilo por oxidación adicional, por ejemplo, con cloritos de metales alcalinos. Los productos

25 28

-7-

pueden ser funcionalizados adicionalmente por oxidación, hidroxialquilación, carboximetilación, cationización, reticulación con compuestos dióxido o diantrónicos, divinilsulfona, trimetafosfatos u otros reactivos. La reticulación es especialmente conveniente para productos carboxílicos en la producción de polímeros absorbentes y con preferencia se lleva a cabo después de la oxidación.

Ejemplos

Ejemplo 1

En 250 ml de agua se gelatinizaron 5,5 g de almidón de patata (4,5 g de sustancia seca) a 85°C. Después de enfriar la solución, se añadieron 150 mg de 4-hidroxi-TEMPO (Hüls, Marl de Alemania). El pH se llevó a 3,5 por adición de ácido acético. A continuación se añadieron 0,5 ml de una solución de hipoclorito sódico (2,3 M). El pH comenzó a descender lentamente y, para mantenerlo entre 3 y 3,5, se añadió solución de hidróxido sódico. Tan pronto como la reacción dejó de proseguir en un grado importante (normalmente después de 2 a 3 horas), se añadieron 0,5 ml de solución de hipoclorito sódico. En el transcurso de 2 días, se añadieron 10 ml del reactivo. Una vez terminada la reacción, se midió el contenido en ácido urónico de acuerdo con el análisis de Blumenkrantz (Blumenkrantz et al., J. Anal. Biochem. 54, 484 (1973)). Se convirtió alrededor del 25% de las unidades anhidroglucosa a grupos ácido urónico. Sin embargo, se comprobó que estaba presente una cantidad importante de grupos aldehído, lo cual se verificó mediante oxidación posterior con clorito sódico. A la solución todavía viscosa, se añadió 1 g de clorito sódico (Aldrich, 80% de pureza). Se observó un incremento gradual del pH. Por adición de ácido acético, el pH se mantuvo por debajo de 4. Después de 1 día, se midió de nuevo el contenido en ácido urónico y se comprobó que era del 35%.

Ejemplo 2

Se repitió el experimento descrito en el Ejemplo 1 usando la misma cantidad de almidón, pero con 400 mg de 4-hidroxi-TEMPO. El pH se mantuvo entre 4 y 4,5. En el transcurso de 8 horas, se añadieron 5 ml de solución de hipoclorito sódico (2,3 M). De acuerdo con el análisis de Blumenkrantz, se

2625

-8-

convirtió el 10% de las unidades anhidroglucosa a ácido urónico. Después de la reacción con clorito sódico para determinar el grado total de oxidación primaria, el contenido en ácido urónico se aumentó a 15%. Los Ejemplos 1 y 2 no fueron óptimos en cuanto al grado total de oxidación.

Ejemplo 3

Se repitió el experimento descrito en el Ejemplo 1 usando la misma cantidad de almidón, pero en este caso el pH se mantuvo entre 4,8 y 5. En el transcurso de 6 horas, se añadió hipoclorito sódico (0,5 ml en cada tiempo; en total se añadieron 15 ml). Después de 18 horas, la reacción fue finalizada (no se observó más consumo de hidróxido sódico. De acuerdo con el análisis de Blumenkrantz, se convirtió el 40% de las unidades anhidroglucosa a ácido urónico. Por tratamiento del producto de reacción con clorito sódico/peróxido de hidrógeno, los grupos aldéhidó presentes se convirtieron al ácido. A la mezcla de reacción se añadieron una solución de peróxido de hidrógeno (Merck, 1 ml, 30% p/p) y 1 g de clorito sódico (Aldrich, pureza 80%). Se presionó una reacción, la cual pudo ser observada por el desprendimiento de oxígeno y por la caída del pH, es decir, después de una subida inicial como consecuencia de la reacción alcalina de clorito sódico, el pH comenzó a descender en el espacio de unos pocos minutos. El pH se mantuvo en 4,5 por adición de solución de hidróxido sódico 0,5 M. Antes de la adición del clorito sódico, el consumo de hidróxido sódico fue de 13,2 ml 0,5 M. Terminada la reacción, el consumo total fue de 23,5 ml 0,5M. Según el análisis de ácido urónico, el contenido en ácido urónico fue de 55%. Ello significa que la relación aldéhidó/ácido en este experimento, después de dicha conversión, fue de 3:4.

Ejemplo 4

En 100 ml de agua se disolvieron 18 mg de 4-acetoxi-TEMPO (preparado a partir de 4-hidroxi-TEMPO por reacción con anhídrido acético durante 1 día a temperatura ambiente) y 1,1 g de metilglucopiranosido (5,7 mmol; Aldrich). A la mezcla de reacción se añadieron 0,5 ml de solución de hipoclorito sódico en porciones (0,1 ml). El pH se mantuvo entre 4,8 y 5. Una vez finalizada la

reacción, lo cual se puso de manifiesto por el hecho de que no se observó un descenso adicional del pH, se añadieron 0,1 ml de solución de peróxido de hidrógeno al 30% (Merck, p.a.) seguido por 400 mg de clorito sódico (Aldrich, pureza 80%). Se presentó una reacción rápida, lo cual se apreció por el desprendimiento de oxígeno y por la caída del pH. El pH se mantuvo en 5 añadiendo solución de hidróxido sódico. Después de unas cuantas horas, se detuvo la reacción. Según el método de Blumenkrantz se formaron 2,9 mmol de ácido urónico.

Ejemplo 5

En 50 ml de agua se disolvieron 20 mg de 4-acetoxi-TEMPO y 1,1 g de α -metilglucopiranosido. A esta solución se añadieron 3,5 ml de solución de hipoclorito sódico (2,3 M). Durante la reacción, el pH se mantuvo entre 5 y 6 por adición de solución de NaOH 0,5 M. Terminada la reacción, se añadieron 0,2 ml de solución de peróxido de hidrógeno (Merck, 30% p/p) y 400 mg de clorito sódico (Aldrich). Después de un pequeño incremento del pH, este último descendió de 5 a 4,5. Según el método de Blumenkrantz, estaban presentes 3,2 mmol de ácido urónico.

Ejemplo 6

En 70 ml de agua se disolvieron 150 mg de 4-hidroxi-TEMPO y 1,1 g de α -metilglucopiranosido (Aldrich, pureza 99%). Se añadió solución de hipoclorito sódico (en total 5 ml, 2,3 M). El pH se mantuvo constante en 5 por adición de una solución de hidróxido sódico. Terminada la reacción, lo cual se puso de manifiesto por el hecho de que no había que añadirse más NaOH, se consumieron 2,2 mmol de NaOH. Se añadieron entonces 0,20 ml de solución de peróxido de hidrógeno y 0,50 g de clorito sódico (80 %, Aldrich). El pH comenzó a descender y, en el transcurso de 3 horas, se añadieron 1,4 mmol más de NaOH para mantener el pH en 5. A partir de estas proporciones, se considera que la relación ácido:aldehído es de alrededor de 1,5:1. De acuerdo con el análisis de Blumenkrantz, se formaron 4,6 mmol de ácido urónico.

Ejemplo 7

202

-10-

En 100 ml de agua se disolvieron 70 mg de 4-acetamido-TEMPO y 2,04 g de MCP. En el transcurso de unas pocas horas se añadió solución de hipoclorito sódico en porciones. Para mantener el pH en 5, se añadió solución de hidróxido sódico 0,5 M. El consumo de hidróxido sódico, después del consumo de 6 ml de hipoclorito sódico, fue de 5,05 mmol. Se añadieron entonces, para completar la conversión a grupos ácido carboxílico, 0,20 ml de solución de peróxido de hidrógeno y 0,50 g de clorito sódico (80%, Aldrich). La mezcla de reacción se dejó reaccionar durante 20 horas. Por último, se midió el contenido en ácido urónico de acuerdo con el método de Blumenkrantz. El rendimiento fue de 5,5 mmol lo cual está de acuerdo con la cantidad consumida de hidróxido sódico.

Ejemplo 8

En 100 ml de agua se disolvieron 125 mg de 4-acetamido-TEMPO y 5,54 g de almidón de patata. En el transcurso de unas pocas horas se añadió solución de hipoclorito sódico. El pH se mantuvo en 5 por adición de solución de hidróxido sódico 0,5 M. El consumo de hidróxido sódico, después del consumo de 15 ml de hipoclorito sódico (34,5 mmol), fue de 12,3 ml (6,15 mmol). Se añadieron entonces, para completar la conversión a grupos ácido carboxílico, 1 ml de solución de peróxido de hidrógeno y 1.000 mg de clorito sódico (80%, Aldrich). La mezcla de reacción se dejó reaccionar durante 20 horas. El consumo total de NaOH fue de 22,9 ml (11,45 mmol). Por último, se midió el contenido en ácido urónico de acuerdo con el método de Blumenkrantz. El rendimiento fue de 11 mmol, lo cual está de acuerdo con la cantidad consumida de hidróxido sódico. Ello apunta a una relación de aldehído/ácido de 1:1,2.

Ejemplo 9

A almidón de patata (8,3 g de sustancia seca en 400 ml de agua), 0,1 ml de ácido acético y 400 mg de 4-hidroxil-TEMPO, se añadió solución de hipoclorito sódico (2,1 M) en cantidades de 0,2 ml por tiempo. Ello se tradujo en un ligero aumento del pH. En el transcurso de 10 minutos aproximadamente, el pH descendió de nuevo a 5. Una vez que el pH no descendió mas, se añadió de nuevo hipoclorito sódico y esto se repitió hasta añadirse 12 ml (25,2 mmol). El consumo

de hidróxido sódico, después de la oxidación completa, ascendió a 6,5 mmol (I) de ácido urónico. La solución se trató posteriormente con clorito sódico y peróxido de hidrógeno. Después de la adición de 2 ml de solución de peróxido de hidrógeno al 30% (p/p), se añadieron 5 g de NaClO_2 (Aldrich, 80%) en el transcurso de 20 minutos. El pH se llevó a pH 4,5 por adición de ácido acético y se mantuvo en este valor por adición de solución de hidróxido sódico. El consumo total fue de 19 mmol. De acuerdo con el análisis de Blumenkrantz, en la solución (I) estaban presentes 9,3 mmol de ácido urónico y en la solución (II) estaban presentes 19 mmol de ácido urónico. La mezcla se concentró a un volumen de 200 ml y se vertió en 400 ml de etanol. Se formó un precipitado gomoso del cual se decantó el líquido, después de reposar durante 1 día. Después de separar el etanol residual pasando una corriente de nitrógeno, el 6-carboxi-almidón (con un grado de oxidación del 35%) se disolvió en 18 ml de agua, se ajustó el pH a 4,7 y se añadieron 400 mg de diglicidiléter de butanodiol. La solución muy viscosa se calentó a 50°C durante 20 horas. Después del calentamiento, la viscosidad aumentó y por último se obtuvo un gel. Después de lavar y secar, se obtuvo un material que tenía un valor FSC en orina sintética (0,13 M NaCl , 0,06 M KCl , 1,8% urea, 2 mM CaSO_4 , 3,5 mM de MgSO_4 y 0,1% Triton X en agua) de 20 g/g; capacidad de retención en la centrifuga a 300 g: 16 g/g.

Ejemplo 10

Una solución de 1 g (5,1 mmol) de α -metilglucopiranosido y 2,2 g de 4-acetamido-TEMPO en 100 ml de agua se llevó a pH 2 y luego se dejó reaccionar durante 20 horas. Según el análisis de Blumenkrantz, se formaron 0,6 mmol de ácido glucurónico. El pH se llevó a 4 y se añadieron 0,1 ml de peróxido de hidrógeno (30 % p/p) y 400 mg de NaClO_2 . Se observó un descenso gradual del pH y, para mantener el pH en 4, tuvo que añadirse NaOH (1,0 mmol). Finalizada la reacción, el contenido en ácido urónico aumentó a 2 mmol. Basado en estas mediciones, se alcanzó un grado total de oxidación de 39% con una relación aldehído/ácido de 1:1.

Ejemplo 11

38 20

-12-

Una solución de 300 mg de 4-hidroxi-TEMPO y 220 mg de α -metilglucopiranosido en 10 ml de agua se llevó a pH 1,9 y luego se dejó reaccionar durante 24 horas. Después de 1 día, estaban presentes 8 mg de ácido urónico. Después de la reacción con clorito sódico (150 mg) y peróxido de hidrógeno (0,10 ml, 30% p/p) a pH 4, el contenido en ácido urónico aumentó a 16 mg (conversión 8%).

Ejemplo 12

Una solución de 400 mg de TEMPO y 250 mg de α -metilglucopiranosido en 80 ml de agua se llevó a pH 1,17 y luego se dejó reaccionar durante 2 horas. Durante el reposo, el pH descendió ligeramente. El valor pH final fue de 1,03. El pH se llevó entonces a 5 y se añadieron clorito sódico (150 mg) y peróxido de hidrógeno (0,10 ml, 30% p/p). Después de 1 día, se midió el contenido en ácido urónico (65 mg, lo cual correspondió a un grado de oxidación de 25%).

Ejemplo 13

Una solución de 0,1 g (0,5 mmol) de α -metilglucopiranosido y 55 mg de 4-acetamido-TEMPO en 100 ml de agua se ajustó a pH 1,5 por adición de ácido sulfúrico concentrado. La solución se dejó reaccionar durante 48 horas a 20°C. El contenido en carboxilo se determinó usando cromatografía de intercambio aniónico de alto rendimiento (HPAEC) con detección amperométrica usando un detector electroquímico pulsado (PED) C10NEX. El aldehído primario C6 fue el único producto detectado. Por tanto, no se había producido ninguna sobre-oxidación a carboxilatos. La relación de aldehído C6 a glucopiranosido sin reaccionar, según el cromatograma, fue de 0,07 (conversión 7% aproximadamente).

Ejemplo 14

Se repitió el Ejemplo 13 pero con un pH ajustado en 0,5. De nuevo, no se detectó otro producto que no fuese el aldehído C6. La relación de aldehído C6 a glucopiranosido sin reaccionar, según el cromatograma, fue de 0,19 (conversión 16% aproximadamente).

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para oxidar un alcohol primario y/o secundario en presencia de un di-terc-alkilnitroxilo, caracterizado porque el alcohol se oxida en un medio de reacción acuoso a un pH por debajo de 7.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el nitroxilo es 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo o un éster del mismo o 4-alcanoilunido-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el nitroxilo se emplea en una cantidad catalítica de 0,05-25%, en particular de 0,2-10% en peso, basado en el alcohol, y se emplea un segundo agente oxidante.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el agente oxidante es distinto de un perácido con un haluro, siendo el agente oxidante en particular un hipohalito, peróxido de hidrógeno u ozono.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplea un pH de 3-6.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el nitroxilo es un 4-alcanoilunido-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo, el cual se emplea en una cantidad de 10-200% en peso basado en el carbohidrato.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se emplea un pH de 0,5-5.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el alcohol es un carbohidrato o un carbohidrato reducido.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el carbohidrato es un polisacárido o un hidroxialquilpolisacárido.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el polisacárido es almidón o celulosa, o una fracción, un producto de hidrólisis o un derivado, tal como un derivado carboximetilo de los mismos.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se

3238

-14-

emplea un pH entre 4,5 y 6,5 para oxidar almidón y un pH entre 3 y 6 para oxidar celulosa.

12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque el polisacárido se oxida en un grado tal que contiene en promedio al menos 0,3 grupos aldehído, cetona y/o carboxilo por unidad monosacárido, preferentemente al menos 0,1, en especial al menos 0,2, grupos aldehído por unidad monosacárido.

13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque el polisacárido se reticula con anterioridad o, preferentemente, después de la oxidación.

14.- Uso de un polisacárido oxidado obtenido mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado porque se emplea como un polímero superabsorbente.

33 28

-15-

RESUMEN

En un nuevo procedimiento para la oxidación de un alcohol primario y/o secundario, se emplea un agente oxidante en presencia de un di-terc-alquilnitroxilo, en un medio de reacción acuoso a un pH por debajo de 7. El di-terc-alquilnitroxilo es en especial 4-hidroxi-TEMPO y el proceso se lleva a cabo en particular para la oxidación de carbohidratos tal como almidón.

Retirado folio 33 - extracto. 2002-08-02. 202043

34 05

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA AI

Radicación : 4834453 3000000 Folios: 35
Fecha (R.D): 2000-11-03 15:42:43
Trámite : 002 PATENTES D / REGISTRO 411 PRESENCE
Dependencia: 2020 DIVISION DE SERVICIOS COMERCIALES

PATENTE DE INVENCION [✓]

- **Nombre e identificación del Solicitante** []
- **Nombre e identificación del inventor** []
- **Título o nombre de la invención** []
- **Descripción** []
- **Reivindicaciones** []
- **Resumen** []
- **Comprobante de Pago** []
- **Poder, cuando proceda** []
- **Copia de la primera solicitud de patente, si reivindica prioridad, señalándola expresamente** []
- **Firma del solicitante o apoderado** []

COMPLETA [✓]

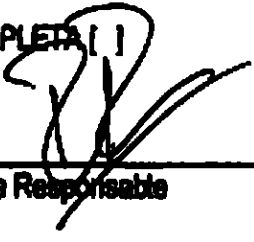
INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- **Nombre e identificación del peticionario** []
- **Nombre e identificación del inventor o diseñador** []
- **Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse** []
- **Representación gráfica** []
- **Comprobante de pago** []
- **Poder, cuando proceda** []
- **Firma del solicitante o apoderado** []

COMPLETA []

INCOMPLETA []



Firma Responsable

Fecha: _____

Carrera 13 No. 27-20 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 31 23 e-mail: info@sc.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia



35 27

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

2020
Bogotá, D.C.

Doctora
DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN
Apoderada

REFERENCIA:	Radicación No.	00084803
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Oficio No.	0356
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que:

- Debe allegar copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente otorgado por el inventor al solicitante o a su causante (art. 26-k, Dec 486/2000).

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el artículo 8 de la Resolución Reglamentaria No. 210 del 15 de enero del 2001.

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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 15 FEB. 2001

Se recuerda al interesado que debe presentar, dentro de los dos (2) meses siguientes contados a partir de la fecha de presentación de la solicitud cuya prioridad se invoca, copia de la misma certificada por la autoridad que la otorgó, un certificado de la fecha de presentación de esa solicitud expedida por la misma autoridad y, en los casos en que haya lugar, la traducción simple del capítulo reivindicatorio. El incumplimiento de este plazo, acarreará la pérdida de la prioridad invocada.

202022

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 382 2695
E-mail: info@sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia