



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-123067-00000-0000

Fecha: 2010-10-05 11:22:33 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 64

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

INVENTAR

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

10-123067

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO "ADITIVOS DE ENCOLADO
PARA EL PAPEL, SU PROCESO
DE PREPARACION, Y SU USO"

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE AKZO Nobel N.V.

DOMICILIO Arnhem, Países Bajos

74. APODERADO Humberto Rubio Camacho
Cod 4134

22. BOGOTÁ, D.C., 5 de octubre / 2010



No. 10-123067- -00000-0000

Fecha: 2010-10-05 11:22:33 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 64

PETITORIO

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención

Patente de Modelo de Utilidad

Capítulo I

☒ Capítulo II

SOLICITANTE (71) Nombre y **Akzo Nobel N.V.**
Dirección: **Velperweg 76,**
NL-6824 BM Arnhem, Países Bajos
Lugar de constitución: **Arnhem, Países Bajos**

REPRESENTANTE Nombre: **HUMBERTO RUBIO CAMACHO** IDENTIFICACIÓN
O APODERADO Dirección: **Carrera 7 No. 74 - 64, Of. 506** C.C. **17'192.062**
(74) Teléfono: **3132408** Fax: **3131647** T.P. **50.007 CSJ**

INVENTOR(ES) (72) Nombre y **1) Aaldert Johannes DE JONG**
Dirección: **Vincent van Goghstraat 6,**
NL-3781 XN Voorthuizen, Países Bajos
2) Martin WERNER
Josef-Zilken-Strasse 57,
D-50374 Erftstadt, Alemania
3) Oliver STRUCK
Schmiedstrasse 12,
D-91239 Henfenfeld, Alemania

PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/EP2009/054931** Fecha **24 DE ABRIL DE 2009**
Publicación Internacional No. **WO 2009/133021** Fecha **5 DE NOVIEMBRE DE 2009**

TITULO (54) **"ADITIVOS DE ENCOLADO PARA EL PAPEL, SU PROCESO DE PREPARACIÓN, Y SU USO"**

Clasificación Internacional (51) **C 07 D 307/60**

Prioridad	(33) País de origen	(32) Fecha	(31) Número de solicitud
SI ☒ NO	EUROPA	29 DE ABRIL DE 2008	08155398.4
	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	15 DE MAYO DE 2008	61/053,582

Comprobante de pago No. **10-82,682** Fecha: **4 DE OCTUBRE DE 2010**
10-82,683 **4 DE OCTUBRE DE 2010**

**EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION
DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL**

(21) No. SOLICITUD: (51) INT. CL.:
(22) FECHA DE PRESENTACIÓN: (71) SOLICITANTE: **Akzo Nobel N.V.**
(30) PRIORIDAD: **EUROPEA
ESTADOUNIDENSE**
(31) No. DE SOLICITUD: **08155398.4** (72) INVENTORES: **Aaldert Johannes DE JONG
61/053,582** **Martin WERNER
Oliver STRUCK**
(32) FECHA DE PRESENTACIÓN: **29 DE ABRIL DE 2008
15 DE MAYO DE 2008**
(33) PAÍS: **EUROPA** (74)APODERADO: **Humberto RUBIO CAMACHO
ESTADOS UNIDOS
DE AMERICA**

Solicitud Internacional No. **PCT/EP2009/054931** Fecha **24 DE ABRIL DE 2009**
Publicación Internacional No. **WO 2009/133021** Fecha **5 DE NOVIEMBRE DE 2009**

FECHA ENTRADA EN FASE NACIONAL:

(54) TITULO: "ADITIVOS DE ENCOLADO PARA EL PAPEL, SU PROCESO DE PREPARACIÓN, Y SU USO"

RESUMEN:

- Proceso para la preparación de un compuesto de anhídrido cíclico de alquenilo sustituido que comprende los pasos de
- (i) someter uno o más hidrocarburos $C_6 - C_{28}$ olefinicamente insaturados de los cuales al menos 30% por peso es alfaolefina a un paso de isomerización de doble enlace al ponerlos en contacto con un catalizador que comprende un metal alcali en un portador, y
 - (ii) hacer reaccionar los hidrocarburos $C_6 - C_{28}$ olefinicos isomerizados resultantes con un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado para formar el compuesto de anhídrido cíclico de alquenilo sustituido.

ANEXOS

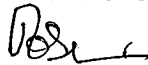
- X Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- X Comprobante de pago de la tasa por excedente de Reivindicaciones
- X Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica Anexo copia simple. Copia autentica repasa en el Exp No. 05-098940
- Poderes, si fuere el caso. Anexo copia simple. Copia autentica repasa en el Exp. 05-098940
- Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- Declaraciones
- X Copia de la publicación PCT
- X Copia informe búsqueda internacional. y Opinión Escrita
- Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- X Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- X Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- X Copia de las modificaciones efectuadas de acuerdo con el Artículo 34 PCT en Fase Internacional y Traducción de modificaciones
- 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 12 x 12
- 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.
- De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- X Otros Notificaciones cambio domicilio inventor (Form PCT/IB/305)

(11) Figura característica:

(12)

HUMBERTO RUBIO CAMACHO

FIRMA



C.C. 17'192.062 de Bogotá

T.P. 50.007 Consejo Superior de la Judicatura

PARA USO EXCLUSIVO DE
HUMBERTO RUBIO & CIA. LTDA.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 82,682
FECHA : OCTUBRE 4 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-123067- -00000-0000

Fecha: 2010-10-05 11:22:33 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 64

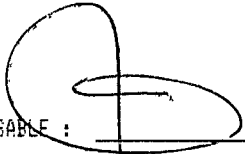
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
HUMBERTO RUBIO & CIA	ABOGCONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	391783114	04/10/2010	2,526,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	554,000.00
		TOTAL :	\$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

PARA USO EXCLUSIVO DE
HUMBERTO RUBIO & CIA. LTDA.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 82,683
FECHA : OCTUBRE 4 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-123067-00000-0000

Fecha: 2010-10-05 11:22:33 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 64

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
HUMBERTO RUBIO & CIA	ABOGCONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	391723114	04/10/2010	2,520,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
6	50005-01-01	SOLICITUDES	*** REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL
			156,000.00
		TOTAL :	\$ 156,000.00

SON: CIENTO CINCUENTA Y SEIS MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

HUMBERTO RUBIO & CIA LTDA.
ABOGADOS

PODER

POWER OF ATTORNEY

El abajo firmado, en nombre y representación de

AKZO NOBEL N.V.

The undersigned, in the name and on behalf of

with domicile at:

Domiciliado en:

**Velperweg 76,
NL-6824 BM Arnhem
The Netherlands**

por el presente conferimos poder amplio y suficiente a HUMBERTO RUBIO CAMACHO y/o TINEKE STOL TERZANI y/o ALVARO DIAZ LOZANO domiciliados en Bogotá, Colombia, para solicitar de las oficinas y autoridades correspondientes la obtención de registros, renovaciones, traspasos y en general todo lo relacionado con el mantenimiento, obtención y protección de sus marcas de fábrica, marcas colectivas, marcas de certificación, denominaciones comerciales, marcas de comercio, patentes, diseños industriales, modelos de utilidad, nombres de dominio, licencias sanitarias, derechos de autor, inscripción de licencias para explotación de derechos patrimoniales en obras de propiedad intelectual, inscripción de licencias de uso, limitaciones de los productos y o servicios y cancelaciones en los registros a cuyo efecto le faculta para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios en cumplimiento del objeto indicado; elevar solicitudes, descripciones, protestas, declaraciones, apelaciones y reclamos; abonar todos los impuestos y cuotas de cualquier otros pagos determinados por la Ley; recibir todos los documentos presentados, solicitar testimonios, desistir, modificar y enmendar solicitudes, cobrar y percibir para oponerse y protestar contra cualquier solicitud, que a juicio del apoderado, pudieran prestarse a confusión o infringir o de cualquier modo perjudicar las marcas, denominaciones o patentes del Mandante; renuncia parcial o total los derechos otorgados mediante el registro de marcas, patentes y demas modalidades de la Propiedad Industrial. A los mandatarios se les otorga autorización amplia y bastante para contestar todos los reclamos y las demandas presentadas ante autoridades administrativas y judiciales, desistir de procedimientos, transar conflictos, pudiendo así mismo sustituir este Poder en todo o en parte y revocar dichas sustituciones.

Dado y firmado hoy

En

hereby grant full and sufficient Power of Attorney to a HUMBERTO RUBIO CAMACHO y/o TINEKE STOL TERZANI y/o ALVARO DIAZ LOZANO from Bogotá, Colombia, to apply to the proper officers and authorities for the issue of registrations, renewals, assignments, proofs of renewals and in general all that is related to the maintenance, obtention and protection of its trademarks, trade names, collective marks, certification marks, commercial marks, patents, industrial designs, utility models, domain names, and sanitary licenses, copyright, inscription of licenses for the exploitation of patrimonial rights with respect to copyright, registration of licenses of use, limitation of the goods and or services and cancellations on registrations; to which end it empowers them to take all steps necessary before said authorities for the object stated; to file petitions, prepare descriptions; make protests, declarations, appeals and objections; pay taxes and other charges required by law; apply for certifications, receive documents and take testimony abandon and amend applications and collect refunds; to oppose, ask for the cancellation of and protest any application or registration which in their judgment could lend to confusion or could be considered an infringement or could in any form prejudice the undersigned's trademarks, trade names, patents and commercial marks; resigns partial or total the rights granted by means of the registry of marks, patents and all matters related to the Industrial Property To the said mandatory sufficient Power is granted hereby to answer in the matter of all claims and demands that maybe presented, before administrative or judicial officers of any class, giving them likewise Power to abandon proceeding, settle conflicts, substitute these present in whole or in part and revoke such substitutions.

Given and signed this 8th day of September 2009
In Arnhem

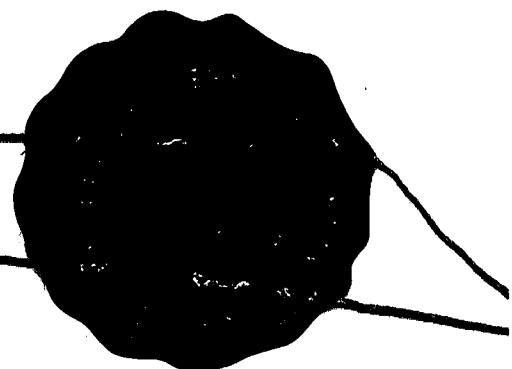
Signature(s)

Name of each signor Petrus Hubertus van Deursen

Position of each signor Authorized Signatory

Petrus Johannes Theodorus Alferink
Authorized Signatory





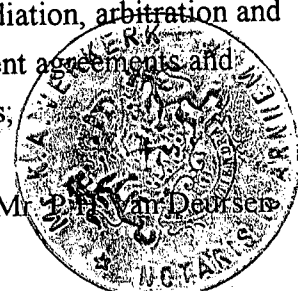
KINGDOM OF THE NETHERLANDS

**TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS MAY COME, BE SEEN OR KNOWN
TO WIT:**

I, Karen Astrid Verkerk, civil-law notary, residing at Arnhem, the Netherlands, do hereby certify that:

AKZO Nobel N.V., is a company with public limited liability (*naamloze vennootschap*) incorporated under the laws of the Netherlands, having a place of business at Strawinskylaan 2555, NL-1077 ZZ Amsterdam (P.O. Box: 75730, 1070 AS Amsterdam), the Netherlands, its statutory seat at Amsterdam is registered at the Chamber of Commerce for Amsterdam under file number 09007809, which has been checked by me, the undersigned notary through, inspection at the files at the Chamber of Commerce for Amsterdam, the Netherlands. The required patent applications will be filed by AKZO Nobel N.V. with a branch in Arnhem, place of business at Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem.

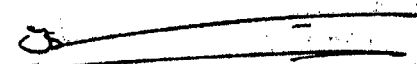
- Mr. **Petrus Hubertus van Deursen**, born at Balikpapan (Nederlands Indië), on the first day of November 1949 and
 - Mr. **Petrus Johannes Theodorus Alferink**, born at Zwolle (the Netherlands), on the fifth day of April 1958,
- are both "Intellectual Property Attorney's" and are authorized, jointly with another Intellectual Property Attorney or a member of the Board of Directors, to perform all acts on behalf of Akzo Nobel Chemicals International B.V. in the area of Intellectual Property, including the authorization to file, register, renew, extend, abandon, withdraw, transfer, take assignment, license, take license, of patents and patent applications, trademarks and trademark applications, databases, designs and design applications, utility models and applications of utility models, copyrighted works, trade secrets and domain names, as well as the handling of conflicts including negotiation, administrative or civil proceedings, mediation, arbitration and the execution of settlement agreements, co-existence agreements, consent agreements and development agreements with regard to such intellectual property rights;
- The signatures on the attached document are the genuine signatures of Mr. P.H. van Deursen and Mr. P.J.T. Alferink.





The identities of Mr. P.H. van Deursen and Mr. P.J.T. Alferink have been established by me, civil-law notary, by means of the identification document referred to hereinafter. As appears from the Verification Information System the aforesaid identification document have not been reported missing or lost, and a print of the screen of the aforesaid System has been attached to the present Authentication.

Thus signed at Arnhem this 10th day of September 2009.


Karen A. Verkerk



A P O S T I L L E

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: THE NETHERLANDS
This public document
2. has been signed by **K.A.Verkerk**
3. acting in the capacity of notary at **Arnhem**
4. bears the seal/stamp of aforesaid notary

Certified

5. at Arnhem 6. on 11 September 2009
7. by the clerk of the court (Rechtbank)
8. no. 09-1261
9. Seal/stamp:

10. Signature:
T.J.van der Linden



REINO DE LOS PAISES BAJOS

A TODOS A QUIENES ESTOS PRESENTES PUEDA LLEGAR, VER O SABER

A SABER:

Yo, Karen Astrid Verkerk, notario civil, residente en Arnhem, Países Bajos, certifico que:

AKZO Nobel N.V., es una compañía con responsabilidad limitada (naamloze vennootschap) incorporada bajo las leyes de Los Países Bajos, teniendo un lugar de negocios en Strawinskylaan 2555, NL-1077 Amsterdam (P.O.Box: 75730, 1070 AS Amsterdam), los Países Bajos, su sede estatutoria en Amsterdam y está registrada en la Cámara de Comercio para Amsterdam bajo el archivo número 09007809, el cual ha sido revisado por mí, el suscrito notario a través de una inspección hecha a los archivos de la Cámara de Comercio para Amsterdam, Países Bajos. Las aplicaciones de la patente requerida serán archivadas por AKZO Nobel N.V. con una firma en Arnhem, lugar de negocios en Velperweg 76, NL-6824 B M Arnhem.

- El señor **Petrus Hubertus van Deursen** nació en Balikpapan (Nederlands Indie), el primero de noviembre de 1949 y
- El señor **Petrus Johannes Teodorus Alferink**, nació en Zwolle (Países Bajos), el 5 de abril de 1958.

Ambos son "Abogados de Propiedad Intelectual" y están autorizados, conjuntamente con otro Abogado de Propiedad Intelectual o un miembro de la Junta de Directores, para llevar a cabo todos los actos en nombre de Akzo Nobel Chemicals International B.V. en el área de Propiedad Intelectual, incluyendo la autorización para archivar, registrar, renovar, extender, abandonar, retirar, transferir, tomar asignaciones, aplicaciones, base de datos, diseños y aplicaciones de diseño, modelos de utilidad y

Resolución
6694/78
Minjusticia

Clemencia Paredes Tejada
TRADUCTORA OFICIAL
ENGLISH - FRENCH - SPANISH
ANGLAIS - FRANÇAIS - ESPAGNOL

aplicaciones de modelos de utilidad, trabajos de derecho de propiedad intelectual, secretos de comercio y nombres de dominio, al igual que el manejo de conflictos incluyendo negociación, procedimientos civiles o administrativos, mediación, arbitraje y ejecución de establecimientos de acuerdos, acuerdos co-existentes, acuerdos de consentimiento y desarrollo de acuerdos con respecto a dichos derechos de propiedad intelectual;

- Las firmas en el documento anexo son las firmas genuinas del Sr P.H. van Deursen y el Sr P.J.T. Alferink.
- Las identidades del Sr P.H. van Deursen y el Sr. P.J.T. Alferink han sido establecidas por mí, notario civil legal, por medio del documento de identificación referido aquí en este. Como aparece del Sistema de Información de Verificación, el antes mencionado documento de identificación no han sido reportadas como perdidas o en falta, y una impresión de la pantalla del Sistema mencionado ha sido anexado a la presente Autenticación

Se firmó en Arnhem, este 10 de septiembre de 2009.

Firmado

KAREN A. VERKERK



Clemencia Paredes Tejada
TRADUCTORA OFICIAL
ENGLISH - FRENCH - SPANISH
ANGLAIS - FRANÇAIS - ESPAGNOL

APOSTILLA

(Convención de La Haya de Octubre de 1961)

1. PAIS: PAISES BAJOS

ESTE DOCUMENTO PÚBLICO

2. HA SIDO FIRMADO POR K.A. Verkerk

3. ACTUANDO EN CALIDAD DE NOTARIO EN Arnhem

4. LLEVA EL SELLO/ESTAMPILLA DEL NOTARIO ANTES MENCIONADO

CERTIFICADO

5 EN ARNHEM

6. EL 11 DE SEPTIEMBRE DE 2009

7. POR EL OFICIAL DE LA CORTE (RECHTBANK)

8. NO. 09-1261

9. SELLO/ESTAMPILLA

10. FIRMA

T.J. VAN DER LINDEN

Resolución
6694/78
Minjusticia

Clemencia Paredes Tejada
TRADUCTORA OFICIAL
ENGLISH - FRENCH - SPANISH
ANGLAIS - FRANÇAIS - ESPAGNOL



(43) International Publication Date
5 November 2009 (05.11.2009)

(10) International Publication Number
WO 2009/133021 A1

(51) International Patent Classification:
C07D 307/60 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/EP2009/054931

(22) International Filing Date:
24 April 2009 (24.04.2009)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
08155398.4 29 April 2008 (29.04.2008) EP
61/053,582 15 May 2008 (15.05.2008) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **AKZO NOBEL N.V.** [NL/NL]; Velperweg 76, NL-6824 BM Arnhem (NL).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **DE JONG, Aaldert, Johannes** [NL/NL]; Vincent van Goghstraat 6, NL-3781 XN Voorthuizen (NL). **WERNER, Martin** [DE/DE]; Josef-Zilken-Str. 57, 50374 Erftstadt (DE). **STRUCK, Oliver** [DE/DE]; Zum Blümling 31, 52355 Düren (DE).

(74) Agent: **SCHALKWIJK, Pieter, Cornelis**; Akzo Nobel N.V., Legal & IP, P.O. Box 9300, NL-6800 SB Arnhem (NL).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))

(54) Title: PAPER SIZING ADDITIVES, THEIR PREPARATION PROCESS, AND THEIR USE

(57) Abstract: The present invention pertains to a process for the preparation of an alkenyl-substituted cyclic anhydride compound comprising the steps of subjecting one or more olefinically unsaturated C₆ - C₂₈ hydrocarbons of which at least 30% by weight is alpha-olefin to a double bond isomerization step by contacting them with a catalyst comprising an alkali metal on a carrier, and reacting the resulting isomerized olefinic C₆ - C₂₈ hydrocarbons with a cyclic anhydride of an unsaturated dicarboxylic acid to form the alkenyl-substituted cyclic anhydride compound. Furthermore, it pertains to the thus obtained alkenyl-substituted cyclic anhydride and to its use as a paper additive.

WO 2009/133021 A1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/054931A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D307/60

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)
C07D

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 424 322 A (CHEVRON ORONITE CO [US]) 2 June 2004 (2004-06-02) paragraphs [0045] - [0053]; claims 1,5,33	12-14
Y	paragraphs [0019], [0021], [0043], [0100], [0109]	1-3, 6-11,15, 16
Y	WO 00/79050 A (ALBEMARLE CORP [US]) 28 December 2000 (2000-12-28)	1-3, 6-11, 14-16
X	page 7, line 27 - page 8, line 23; examples 1-3	12-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 2009

Date of mailing of the international search report

21/08/2009

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Rudolf, Manfred

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/054931

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	S. H. NAHM, H. N. CHENG: "Transition-state geometry and stereochemistry of the ene reaction between olefins and maleic anhydride" J. ORG. CHEM, vol. 51, 1986, pages 5093-5100, XP002502657 table 1	12,13
Y	EP 0 190 352 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND [JP]) 13 August 1986 (1986-08-13) page 1, line 36 - page 2, line 5; claim 1; examples 4,10,11 page 5, lines 14-16 page 9, line 11 - page 10, line 2	1-3, 6-11, 14-16
Y	US 3 405 196 A (WOLFF WILLIAM F) 8 October 1968 (1968-10-08) column 1, line 56 - column 2, line 5; claim 5; examples 1,5 column 2, lines 16-29	1-3, 6-11, 14-16
Y	US 3 928 485 A (NAGASE TSUNEYUKI ET AL) 23 December 1975 (1975-12-23) Examples; column 3, line 49 - column 4, line 52; claim 1	1-3, 6-11, 14-16
A	US 5 021 169 A (SHIN KJU H [US] ET AL) 4 June 1991 (1991-06-04) column 1, line 52 - column 2, line 13; claim 1; example 4	4,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/054931

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1424322	A	02-06-2004	CA 2440577 A1 JP 2004175804 A SG 135927 A1 US 2004102338 A1	27-05-2004 24-06-2004 29-10-2007 27-05-2004
WO 0079050	A	28-12-2000	US 6231659 B1	15-05-2001
EP 0190352	A	13-08-1986	DE 3573536 D1 WO 8505562 A1 US 4675307 A	16-11-1989 19-12-1985 23-06-1987
US 3405196	A	08-10-1968	NONE	
US 3928485	A	23-12-1975	BE 770390 A1 CA 952131 A1 DE 2137024 A1 DK 132318 B FR 2103221 A5 GB 1355688 A IL 37367 A NL 7110166 A	24-01-1972 30-07-1974 27-01-1972 24-11-1975 07-04-1972 05-06-1974 10-02-1975 25-01-1972
US 5021169	A	04-06-1991	NONE	

PATENT COOPERATION TREATY

2009/08/20

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:

see form PCT/ISA/220

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY
(PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/EP2009/054931

International filing date (day/month/year)
24.04.2009

Priority date (day/month/year)
29.04.2008

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. C07D307/60

Applicant
AKZO NOBEL N.V.

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. **FURTHER ACTION**

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. +49 89 2399 - 0
Fax: +49 89 2399 - 4465

Date of completion of
this opinion

see form
PCT/ISA/210

Authorized Officer

Rudolf, Manfred

Telephone No. +49 89 2399-8604



WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/EP2009/054931

2009/08/20

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:
 - ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).
2. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a))
3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material:
 - ☐ a sequence listing
 - ☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material:
 - ☐ on paper
 - ☐ in electronic form
 - c. time of filing/furnishing:
 - ☐ contained in the international application as filed.
 - ☐ filed together with the international application in electronic form.
 - ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
5. Additional comments:

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-11,15,16</u>
	No: Claims	<u>12-14</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	<u>4,5</u>
	No: Claims	<u>1-3,6-16</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-16</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2009/054931

Re Item V.

1. The following documents are cited in the search report:

D1: EP-A-1 424 322 (CHEVRON ORONITE CO [US]) 2 June 2004 (2004-06-02)
D2: WO 00/79050 A (ALBEMARLE CORP [US]) 28 December 2000 (2000-12-28)
D3: S. H. NAHM, H. N. CHENG: "Transition-state geometry and stereochemistry of the ene reaction between olefins and maleic anhydride" J. ORG. CHEM, vol. 51, 1986, pages 5093-5100, XP002502657
D4: EP-A-0 190 352 (MITSUI PETROCHEMICAL IND [JP]) 13 August 1986 (1986-08-13)
D5: US-A-3 405 196 (WOLFF WILLIAM F) 8 October 1968 (1968-10-08)
D6: US-A-3 928 485 (NAGASE TSUNEYUKI ET AL) 23 December 1975 (1975-12-23)
D7: US-A-5 021 169 (SHIN KJU H [US] ET AL) 4 June 1991 (1991-06-04)

2. The present application relates to process for the preparation of alkenyl substituted cyclic anhydride compounds (such as ASA compounds) comprising the step (i) for isomerizing alpha-olefins in the presence of a catalyst comprising an alkali metal, and step (ii), the reaction of the isomerized olefins with a cyclic anhydride to form the alkenyl substituted compound. Such compounds are useful in paper sizing.

The present process is said to be particularly suitable when olefins having a high percentage of vinylidene isomers are used as starting materials.

3. The use of ASA compounds for paper sizing is well known in the state of the art (D2), including ASA compounds obtained from olefin mixtures with high proportions of vinylidene isomers (D1). Also the reaction of cyclic anhydrides such as maleic anhydride with the olefins ("ene reaction") is known and well documented (cf. D1, D2, and references cited in the present description p. 9 line 9-10).

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2009/054931

Document D1 does not give any particular indication to the isomerization step (i). Document D2 describes the isomerization of 1-olefins to internal olefins in the presence of iron pentacarbonyl as a catalyst, and may be considered as the closest prior art. Document D2 mentions that mixtures of linear and vinylidene olefins may be employed, and that such mixtures may contain in the range of 10% to 50% vinylidene olefins (page 8 lines 4-14).

The isomerization of 1-olefins to internal olefins in the presence of catalysts comprising alkali metals (step 1 of the process as claimed) is known and well documented (cf. D4-D7). It appears from these documents that no particular restrictions as to the nature of the starting olefins have to be observed, and that the isomerization process using alkali metal catalysts is also applicable to olefins with vinylidene structure (D4, col. 3, lines 49-74, example 4; D5 page 9 lines 11-24; D7 col. 3 line 49 - col. 4 line 52, examples 12-14, 17-27).

4. The processes as defined in claims 1-11 and 15-16 are new. None of the prior art documents cited above describes the ene reaction (step ii) in combination with an olefin isomerization step in the presence of an alkali metal catalyst (step i).
5. It is not apparent that the process as defined in claims 1-3, 6-11 and 15-16 involves an inventive step (Art. 56 EPC).

The relevant difference of the claimed process to the closest prior art D2 appears to be that the isomerization step is carried out in the presence of a catalyst comprising an alkali metal.

It appears from example 1 of the present application that the ASA compound resulting from the process according to the present invention (example 1) exhibits essentially the same properties as an ASA compound obtained by a method corresponding to the closest prior art (comparative example A).

In the absence of any unexpected or non-obvious features, the technical problem to be solved by the present invention is seen in providing an alternative process for the preparation of alkenyl substituted cyclic anhydride compounds.

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2009/054931

As the isomerization process of alpha-olefins using alkali metal catalysts is well known in the state of the art, even for feedstocks comprising vinylidene-like olefins, the use of such process for isomerizing olefins (step (i)) is obvious for the person skilled in the art in order to provide an alternative process.

Document D2 states that the olefins preferably contain no more than 15% of vinylidene or other branched olefins. It can be seen from example 2 and comparative example B that the process of claims 1 and 15 is suitable and advantageous over the process of the closest prior art D2 in case that the starting material contains an amount of vinylidene olefins exceeding that suggested in D2. Such feature is not derivable from the prior art. A claim directed to a process including such feature could be considered non-obvious and inventive over the cited prior art.

6. Compounds as defined in claims 12 and 13 are not new (D1-D3). The fact that such compounds are obtainable by a novel and improved process does not bring about novelty of the compounds per se. The use of such compounds (including mixtures of ASA compounds with high vinylidene isomer content) for paper sizing is also known from documents D1 and D2 (cf. examples). The subject matter of claim 14 therefore lacks novelty and inventive step too.

PATENT COOPERATION TREATY

IFS/NYA

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(PCT Rule 71.1)

To:

SCHALKWIJK, Pieter Cornelis c.s.
Akzo Nobel N.V.
Intellectual Property Department (Dept. AIP)
P.O. Box 9300
6800 SB Arnhem
PAYS-BAS

Date of mailing
(day/month/year)

27.08.2010

Applicant's or agent's file reference
AIN 3317 P1WO

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/EP2009/054931

International filing date (day/month/year)
24.04.2009

Priority date (day/month/year)
29.04.2008

Applicant
AKZO NOBEL N.V.

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary report on patentability and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.
4. **REMINDER**

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary report on patentability. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The applicant's attention is drawn to Article 33(5), which provides that the criteria of novelty, inventive step and industrial applicability described in Article 33(2) to (4) merely serve the purposes of international preliminary examination and that "any Contracting State may apply additional or different criteria for the purposes of deciding whether, in that State, the claimed inventions is patentable or not" (see also Article 27(5)). Such additional criteria may relate, for example, to exemptions from patentability, requirements for enabling disclosure, clarity and support for the claims.

Name and mailing address of the international preliminary examining authority:



European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. +49 89 2399 - 0
Fax: +49 89 2399 - 4465

Authorized Officer

Hutterer, Georg

Tel. +49 89 2399-8066



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference AIN 3317 P1WO		FOR FURTHER ACTION		See Form PCT/IPEA/416
International application No. PCT/EP2009/054931		International filing date (day/month/year) 24.04.2009	Priority date (day/month/year) 29.04.2008	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. C07D307/60				
Applicant AKZO NOBEL N.V.				
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☐ sent to the applicant and to the International Bureau a total of sheets, as follows: ☐ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see paragraph 3bis of Annex C of the Administrative Instructions).				
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application				
Date of submission of the demand 2010-02-19		Date of completion of this report 27.08.2010		
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Fax: +49 89 2399 - 4465		Authorized officer Rudolf, Manfred Telephone No. +49 89 2399-8604 		

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2009/054931

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the **language**, this report is based on
- ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a))
2. With regard to the **elements*** of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report):*

Description, Pages

1-18 as originally filed

Claims, Numbers

1-16 as originally filed

- ☐ a sequence listing - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.
3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
 - ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):
4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
5. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 70.2 (e)).
6. ☐ Supplementary international search report(s) from Authority(ies) have been received and taken into account in drawing up this report (Rule 45bis.8(b) and (c)).

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-13</u>
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	<u>1-13</u>
	No: Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-13</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

Re Item V.

1. The following documents are cited in the search report:

D1: EP-A-1 424 322 (CHEVRON ORONITE CO [US]) 2 June 2004 (2004-06-02)

D2: WO 00/79050 A (ALBEMARLE CORP [US]) 28 December 2000 (2000-12-28)

D3: S. H. NAHM, H. N. CHENG: "Transition-state geometry and stereochemistry of the ene reaction between olefins and maleic anhydride" J. ORG. CHEM, vol. 51, 1986, pages 5093-5100, XP002502657

D4: EP-A-0 190 352 (MITSUI PETROCHEMICAL IND [JP]) 13 August 1986 (1986-08-13)

D5: US-A-3 405 196 (WOLFF WILLIAM F) 8 October 1968 (1968-10-08)

D6: US-A-3 928 485 (NAGASE TSUNEYUKI ET AL) 23 December 1975 (1975-12-23)

D7: US-A-5 021 169 (SHIN KJU H [US] ET AL) 4 June 1991 (1991-06-04)

2. The present application relates to process for the preparation of alkenyl substituted cyclic anhydride compounds (such as ASA compounds) comprising the step (i) for isomerizing alpha-olefins in the presence of a catalyst comprising an alkali metal, and step (ii), the reaction of the isomerized olefins with a cyclic anhydride to form the alkenyl substituted compound. Such compounds are useful in paper sizing.

The present process is said to be particularly suitable when olefins having a high percentage of vinylidene isomers are used as starting materials.

3. The use of ASA compounds for paper sizing is well known in the state of the art (D2), including ASA compounds obtained from olefin mixtures with high proportions of vinylidene isomers (D1). Also the reaction of cyclic anhydrides such as maleic anhydride with the olefins ("ene reaction") is known and well documented (cf. D1, D2, and references cited in the present description p. 9 line 9-10).

Document D1 does not give any particular indication to the isomerization step (i). Document D2 describes the isomerization of 1-olefins to internal olefins in the presence of iron pentacarbonyl as a catalyst, and may be considered as the closest

prior art. Document D2 mentions that mixtures of linear and vinylidene olefins may be employed, and that such mixtures may contain in the range of 10% to 50% vinylidene olefins (page 8 lines 4-14).

The isomerization of 1-olefins to internal olefins in the presence of catalysts comprising alkali metals (step 1 of the process as claimed) is known and well documented (cf. D4-D7). It appears from these documents that no particular restrictions as to the nature of the starting olefins have to be observed, and that the isomerization process using alkali metal catalysts is also applicable to olefins with vinylidene structure (D4, col. 3, lines 49-74, example 4; D5 page 9 lines 11-24; D7 col. 3 line 49 - col. 4 line 52, examples 12-14, 17-27).

4. The processes as defined in claims 1-11 and 15-16 are new. None of the prior art documents cited above describes the ene reaction (step ii) in combination with an olefin isomerization step in the presence of an alkali metal catalyst (step i).

5. Document D2 states that the olefins preferably contain no more than 15% of vinylidene or other branched olefins. It can be seen from example 2 and comparative example B that the process of claims 1 and 15 is suitable and advantageous over the process of the closest prior art D2 in case that the starting material contains an amount of vinylidene olefins exceeding that suggested in D2. Such feature is not derivable from the prior art. Therefore the claimed subject matter may be considered non-obvious and inventive over the cited prior art.

ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

SCHALKWIJK, Pieter, Cornelis
Akzo Nobel N.V.
Legal & IP
P.O. Box 9300
NL-6800 SB Arnhem
PAYS-BAS

Date of mailing (day/month/year) 20 January 2010 (20.01.2010)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference AIN3317 P1WO	
International application No. PCT/EP2009/054931	
	International filing date (day/month/year) 24 April 2009 (24.04.2009)

1. The following indications appeared on record concerning:		
☒ the applicant	☒ the inventor	☐ the agent
☐ the common representative		
Name and Address WERNER, Martin Josef-Zilken-Str. 57 D-50374 Erftstadt Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
☐ the person	☐ the name	☒ the address
☐ the nationality	☐ the residence	
Name and Address WERNER, Martin Schmiedstrasse 12 91239 Henfenfeld Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to:		
☒ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority	
☐ the International Searching Authority	☒ the designated Offices concerned	
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☐ the elected Offices concerned	
	☐ other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Bouveret David
Facsimile No. +41 22 338 89 75	e-mail pt05.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 05

ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

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

To:

SCHALKWIJK, Pieter, Cornelis
Akzo Nobel N.V.
Legal & IP
P.O. Box 9300
NL-6800 SB Arnhem
PAYS-BAS

Date of mailing (day/month/year) 25 January 2010 (25.01.2010)	
Applicant's or agent's file reference AIN3317 P1WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2009/054931	International filing date (day/month/year) 24 April 2009 (24.04.2009)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address STRUCK, Oliver Zum Blümling 31 D-52355 Düren Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address STRUCK, Oliver Schmiedstrasse 12 91239 Henfenfeld Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office
☐ the International Searching Authority
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search☐ the International Preliminary Examining Authority
☒ the designated Offices concerned
☐ the elected Offices concerned
☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 89 75	Authorized officer Nibut Aicha e-mail pt05.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 05
---	---

Form PCT/IB/306 (January 2009)

1/EB9EIK270

CORRECTED VERSION

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

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

To:

SCHALKWIJK, Pieter, Cornelis
Akzo Nobel N.V.
Legal & IP
P.O. Box 9300
NL-6800 SB Arnhem
PAYS-BAS

Date of mailing (day/month/year) 29 July 2010 (29.07.2010)	
Applicant's or agent's file reference AIN3317 P1WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2009/054931	International filing date (day/month/year) 24 April 2009 (24.04.2009)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

WERNER, Martin
Schmiedstrasse 12
91239 Henfenfeld
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

WERNER, Martin
Josef-Zilken-Str. 57
50374 Erftstadt
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

☐ Notifications by e-mail authorized

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office
☐ the International Searching Authority
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search☒ the International Preliminary Examining Authority
☐ the designated Offices concerned
☒ the elected Offices concerned
☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Bouveret David

e-mail pt05.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 05

Facsimile No. +41 22 338 89 75

Form PCT/IB/306 (January 2009)

1/EJK1X96V0

ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:
SCHALKWIJK, Pieter, Cornelis Akzo Nobel N.V. Legal & IP P.O. Box 9300 NL-6800 SB Arnhem PAYS-BAS

Date of mailing (day/month/year) 25 January 2010 (25.01.2010)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference AIN3317 P1WO	
International application No. PCT/EP2009/054931	International filing date (day/month/year) 24 April 2009 (24.04.2009)

1. The following indications appeared on record concerning:		
☒ the applicant	☒ the inventor	☐ the agent
Name and Address STRUCK, Oliver Zum Blümling 31 D-52355 Düren Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
☐ the person	☐ the name	☒ the address
☐ the nationality	☐ the residence	
Name and Address STRUCK, Oliver Schmiedstrasse 12 91239 Henfenfeld Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	

3. Further observations, if necessary:	
--	--

4. A copy of this notification has been sent to:	
☒ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority
☐ the International Searching Authority	☒ the designated Offices concerned
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☐ the elected Offices concerned
	☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Nibut Aicha
Facsimile No. +41 22 338 89 75	e-mail pt05.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 05

CORRECTED VERSION

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

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

To:

SCHALKWIJK, Pieter, Cornelis
Akzo Nobel N.V.
Legal & IP
P.O. Box 9300
NL-6800 SB Arnhem
PAYS-BAS

Date of mailing (day/month/year) 29 July 2010 (29.07.2010)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference AIN3317 P1WO	
International application No. PCT/EP2009/054931	
	International filing date (day/month/year) 24 April 2009 (24.04.2009)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address WERNER, Martin Schmiedstrasse 12 91239 Henfenfeld Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address ~~WERNER, Martin~~ ~~Josef-Zeilken-Str. 57~~ ~~50374-Erfstadt~~ ~~Germany~~	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office
☐ the International Searching Authority
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search☒ the International Preliminary Examining Authority
☐ the designated Offices concerned
☒ the elected Offices concerned
☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 89 75	Authorized officer Bouveret David e-mail pt05.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 05
---	--

Form PCT/IB/306 (January 2009)

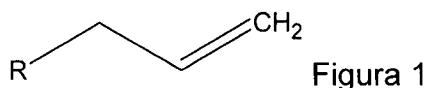
1/EJK1X96V0

ADITIVOS DE ENCOLADO PARA EL PAPEL, SU PROCESO DE PREPARACIÓN, Y SU USO

La invención actual se relaciona con aditivos novedosos de encolado para el
5 papel, con un proceso para preparar anhídridos cíclicos de alquenilo sustituido
mediante isomerización de alfaolefinas seguida por una reacción con un anhídrido
cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado, y con su uso en relación con la
producción de papel y cartón. Además, la invención actual se relaciona con un
proceso para la preparación de agentes de encolado para papel a partir de un
10 anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado y olefinas internas
isomerizadas usando un catalizador de metales álcali.

Los anhídridos cíclicos de alquenilo sustituido se usan ampliamente en la industria
de fabricación de papel como un aditivo de encolado para el papel con el fin de
mejorar las propiedades del papel, incluyendo papel fino, cartón de revestimiento
15 reciclado, y drywall. Los compuestos de anhídrido succínico de alquenilo (ASA)
son los anhídridos cíclicos de alquenilo sustituido más comúnmente usados. Los
compuestos de ASA tienen grupos reactivos funcionales que se cree se enlazan
de manera covalente a las fibras de celulosa, y colas hidrofóbicas que están
orientadas hacia afuera de las fibras. La naturaleza y orientación de estas colas
20 hidrofóbicas hace que las fibras repelan el agua. Los agentes comerciales de
encolado basados en compuestos de ASA por lo general se preparan a partir de
anhídrido maléico y una o más alfaolefinas y/o olefinas internas adecuadas, por
ejemplo olefinas internas C₁₆ y/o olefinas internas C₁₈.

Las olefinas internas usualmente están hechas de alfaolefinas lineales mediante la
25 isomerización del enlace doble de olefina de una posición terminal a una interna.
Las alfaolefinas lineales tienen una estructura como la indicada en la Figura 1:



30 en donde R es un grupo hidrocarburo alifático.

Sin embargo, las alfaolefinas lineales sustancialmente puras que tienen la longitud
de cadena adecuada para los compuestos de ASA son raras en el mercado y
relativamente costosas. En la práctica, una parte sustancial de las alfaolefinas en
el mercado tendrán la estructura indicada en la Figura 2,

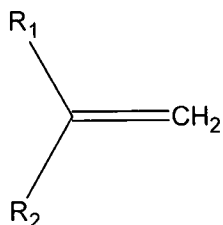


Figura 2

- siendo los grupos R_1 y R_2 grupos de hidrocarburo alifático, las llamadas olefinas de vinilideno. El contenido de vinilideno y el grado de ramificación en las
- 5 alfaolefinas dependen fuertemente del proceso de oligomerización del etileno llevado a cabo por los diferentes proveedores de alfaolefinas. Estos procesos de producción difieren sustancialmente entre sí (véase por ejemplo *Industrial Organic Chemicals: Material initials y Intermediates*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999, Volume 5, Chapter 2.1 bajo el título Monoolefins, páginas 2870-2873).
- 10 Generalmente, las mezclas de alfaolefina con al menos 10% por peso de olefinas de vinilideno son más fáciles de conseguir (por ejemplo se pueden obtener de Ineos y Nizhnekamskneftekhim), son más baratas, y se consiguen más fácilmente como materia prima que las alfaolefinas lineales sustancialmente puras. Esto se debe en gran medida debido a que grandes cantidades de las alfaolefinas lineales
- 15 disponibles se venden a la industria ASA bien sea directamente o después de un paso de isomerización. Por lo tanto, sería económicamente atractivo si fuese posible crear compuestos anhídrido cíclico de alquenilo sustituido con un desempeño aceptable a bueno como aditivos para papel basándose en alfaolefinas que comprendan una cantidad sustancial de olefinas de vinilideno.
- 20 La US 6,231,659 presenta anhídridos succínicos de alquenilo para usar como agentes de encolado de papel los cuales son una mezcla de anhídridos succínicos de alquenilo en los cuales los grupos de alquenilo tienen un rango de aproximadamente 6 a aproximadamente 40 átomos de carbono, y en los cuales al
- 25 menos 97 % del peso de los grupos de alquenilo están bifurcados en el átomo de alfacarbono en dos ramales ninguno de los cuales tiene menos de dos átomos de carbono. Estos anhídridos succínicos de alquenilo se preparan a partir de anhídrido maléico y están hechos de olefinas internas lineales o sustancialmente lineales o están hechos de olefinas lineales o sustancialmente lineales en una
- 30 mezcla con olefinas de vinilideno. También se obtienen mediante isomerización de las correspondientes alfaolefinas usando pentacarbonilo de hierro como catalizador.

Las desventajas de este proceso homogéneo son que el paso de isomerización solo puede realizarse a temperaturas relativamente altas y que las olefinas

obtenidas tienen que limpiarse mediante destilación para remover residuos indeseables del catalizador y su coloración (causada por el catalizador y los productos de la descomposición del catalizador) antes de que puedan hacerse reaccionar con anhídrido maléico para formar compuestos de ASA. Además, el

5 desempeño de los compuestos de ASA basándose en alfaolefinas que comprenden olefinas de vinilideno que hayan sido isomerizadas usando pentacarbonilo de hierro como catalizador cuando son usados como agentes de encolado de papel es significativamente menor que si se usan compuestos de ASA basándose en alfaolefinas lineales isomerizadas.

10

Es un objeto de la invención actual ofrecer un proceso de preparación mejorado de compuestos de anhídrido cíclico de alquenilo sustituido. Además, es un objeto de la invención actual ofrecer un proceso de preparación de compuestos de anhídrido cíclico de alquenilo sustituido en donde las alfaolefinas que tengan un

15 porcentaje relativamente alto de isómeros de vinilideno, puedan ser usadas como material inicial y en donde los compuestos resultantes de anhídrido cíclico de alquenilo sustituido tengan un desempeño aceptable a bueno en el encolado de papel.

20 Estos objetivos se obtienen con el proceso de preparación de un compuesto de anhídrido cíclico de alquenilo sustituido de acuerdo con la invención, que comprende los pasos de

- (i) someter uno o más hidrocarburos $C_6 - C_{28}$ olefinicamente insaturados de los cuales al menos 30% por peso es alfaolefina, a un paso de

25 isomerización de doble enlace al ponerlos en contacto con un catalizador que comprende al menos un metal alcali o un portador, y

- (ii) hacer reaccionar los hidrocarburos olefinicos $C_6 - C_{28}$ isomerizados resultantes con un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado para formar el compuesto de anhídrido cíclico de alquenilo sustituido.

30

Los compuestos que pueden usarse como material inicial en el proceso de acuerdo con la invención actual son hidrocarburos olefinicamente insaturados con una longitud de cadena de 6 a 28 átomos de carbono. El hidrocarburo olefinicamente insaturado también puede ser cualquier mezcla de hidrocarburos $C_6 - C_{28}$

35 olefinicamente insaturados. Preferiblemente, se usan hidrocarburos $C_{16} - C_{24}$ olefinicamente insaturados o mezclas de los mismos. Más preferiblemente, se hace

uso de hidrocarburos C_{16} o C_{18} olefinicamente insaturados o una mezcla de hidrocarburos C_{16} y C_{18} olefinicamente insaturados.

Al menos 30% por peso de estos hidrocarburos olefinicamente insaturados son alfaolefinas. Preferiblemente, al menos 50%, más preferiblemente al menos 75%, incluso más preferiblemente al menos 90% y mucho más preferiblemente al menos 95% por peso de estos hidrocarburos olefinicamente insaturados son alfaolefinas. Las ventajas del proceso de acuerdo con la invención actual son que las olefinas obtenidas no necesariamente tienen que limpiarse mediante destilación antes de que puedan hacerse reaccionar con un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado, como el anhídrido maléico, para formar un compuesto de anhídrido cíclico de alqueno sustituido, porque existe significativamente menos coloración o incluso no hay ninguna coloración cuando se usa el catalizador heterogéneo de acuerdo con la invención actual en comparación con los procesos antes descritos del arte previo en donde se usa un catalizador homogéneo. Además, a diferencia de las bien conocidas isomerizaciones catalizadas por ácido en donde ocurrirán reorganizaciones del esqueleto de carbono, que lleva a una ramificación significativa, ninguna de dichas ramificaciones ocurre cuando se usa el proceso de acuerdo a la invención actual. Preferiblemente, al menos 15%, más preferiblemente al menos 25%, y mucho más preferiblemente al menos 35% por peso de dichas alfaolefinas son isómeros de vinilideno.

El catalizador usado en el proceso de acuerdo a la invención actual que comprende un metal alcali en un portador y un método para su preparación por ejemplo se describe en GB 1416317, GB 1,492,059, US 2,952,719, y US 3,897,509. El metal alcali se selecciona de entre el grupo que incluye al litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, y mezclas de los mismos. De estos metales alcali, los más abundantes y menos costosos sodio y potasio son los preferidos, bien sea solos o en una mezcla de los dos.

El componente metal alcali del catalizador de la isomerización puede apoyarse en una amplia variedad de portadores. El portador debe ser anhidro, es decir libre o sustancialmente libre de agua. Esto puede lograrse mediante la precalcinación del portador. Esta precalcinación usualmente se lleva cabo a una temperatura relativamente alta, por ejemplo 400 - 700°C, y durante un tiempo suficiente para producir una remoción sustancial del agua absorbida o combinada del portador. El portador debe ser inerte, es decir el portador no debería reaccionar químicamente con el metal alcali. Ejemplos de portadores que pueden ser usados son el óxido de

- aluminio (gama-, eta-, o teta-), dióxido de silicio, óxido de magnesio, dióxido de silicio-óxido de aluminio, dióxido de silicio-óxido de aluminio-óxido de magnesio, dióxido de titanio, dióxido de zircónio, bauxita, arcillas, piedra pómez, carbón activado, y tamices moleculares. Más preferiblemente, es un portador de óxido de aluminio (también conocido comúnmente como alúmina). Preferiblemente, el portador tiene un área de superficie específica mayor que 25 m²/g, más preferiblemente mayor que 100 m²/g (como lo determina el método BET). Mucho más preferible es óxido gama de aluminio.
- El metal álcali puede depositarse en el portador de cualquier forma adecuada. Una forma que se ha determinado es particularmente ventajosa es la vaporización del metal álcali y el paso de los vapores por el portador. Este proceso se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas. El sodio, por ejemplo, se funde a cerca de 97°C y al impregnar un portador seleccionado con sodio es preferible llevar a cabo la impregnación o eliminación del sodio en adelante a temperaturas en el rango de 100 - 150°C. Esto puede lograrse, por ejemplo, fundiendo sodio y dejando caer el sodio fundido sobre el portador o por el paso de un vapor de gas inerte tal como nitrógeno o argón por el sodio fundido y sobre una cama del portador seleccionado dispuesto en una zona separada mantenida a la temperatura deseada con medios de enfriamiento o calentamiento conectados con el mismo. El potasio se funde a cerca de 62°C, y por lo tanto la impregnación de un portador seleccionado con potasio puede llevarse a cabo a temperaturas incluso inferiores.
- Otro método para preparar el catalizador que comprende un metal álcali en un portador de acuerdo con la invención actual toma la forma del mismo mezclando el metal álcali junto con el portador a una temperatura superior a la temperatura de fusión de dicho metal álcali bajo una atmósfera inerte.

Los catalizadores con una estabilidad mejorada para con el aire y el agua pueden obtenerse usando aditivos particulares en el método de preparación. Más específicamente, el catalizador se prepara preferiblemente usando como aditivos los carbonatos, sulfatos, hidróxidos u óxidos de los metales álcali antes mencionados. Los haluros de metales álcali no son recomendables para usar como aditivos, porque el portador generalmente no es capaz de soportar la temperatura (cerca de 800°C) a la cual estos compuestos reaccionan con el sodio o litio. Las temperaturas más adecuadas si se usan carbonatos como aditivos son aquellas entre 160 y 200°C. Si se usa un hidróxido como aditivo, el catalizador se prepara al calentar un metal álcali, un hidróxido de metal álcali, y alúmina a una

temperatura mayor al punto de fusión del metal álcali. El metal también puede usarse en forma de una aleación que conste de dos o más clases de metales álcali. Un ejemplo típico de dicha aleación es la aleación de sodio-potasio. Algunos ejemplos del hidróxido de metal álcali son los hidróxidos de litio, sodio, potasio, rubidio, y otros metales en el Grupo I de la Tabla Periódica. Se pueden usar una o más clases de estos hidróxidos. El metal álcali y el hidróxido de metal álcali a emplearse pueden ser, por ejemplo, litio e hidróxido de litio, sodio e hidróxido de sodio, potasio e hidróxido de potasio, o rubidio e hidróxido de rubidio, sodio e hidróxido de potasio, o litio e hidróxido de potasio. También es posible partir de soluciones que contengan los compuestos que durante el calentamiento se conviertan en otros compuestos de metal álcali. Por ejemplo, se pueden usar bicarbonatos o formiatos, los cuales son convertidos en carbonatos durante el calentamiento. Sin embargo, los formiatos son menos preferibles.

En una presentación preferible de la invención actual, el catalizador se prepara usando un aditivo seleccionado de entre el grupo compuesto por Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH , KOH , NaHCO_3 , y KHCO_3 . Mucho más preferiblemente, se usa Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH , o KOH .

La forma de las partículas del catalizador no es crucial; el catalizador puede usarse en forma de polvos, hojuelas, esferas, gránulos, anillos, moldes o en cualquier otra forma posible. Las partículas del catalizador pueden usarse en una amplia gama de dimensiones, por ejemplo, gránulos de 1-5 mm de diámetro o polvos cuyas partículas tienen un tamaño granular de 15-35 mesh (el diámetro más grande de aproximadamente 13- 0.5 mm), 30-80 mesh (el diámetro más grande de aproximadamente 0.595-0.177 mm) o 100-325 mesh (el diámetro más grande de 0.15-0.04 mm). En general, la migración de los enlaces dobles avanza más rápido a medida que las partículas del catalizador son más pequeñas.

Si se usa un aditivo diferente a un hidróxido de metal álcali para la preparación del catalizador, el metal álcali está preferiblemente presente en el catalizador en una cantidad de más de 1% por peso, más preferiblemente más de 1.5% por peso, y mucho más preferiblemente más de 2% por peso, basándose en el peso del portador. Preferiblemente, el metal álcali está presente en una cantidad de no más de 70% por peso, más preferiblemente no más de 30% por peso, y mucho más preferiblemente no más de 15% por peso, basándose en el peso del portador. Si se usan hidróxidos de metales álcali como aditivos en la preparación, el metal álcali está preferiblemente presente en el catalizador en una cantidad de más de 1 % en

moles, más preferiblemente más de 2 % en moles, y mucho más preferiblemente más de 3 % en moles, relativo a la cantidad del aditivo. Preferiblemente, el metal álcali está presente en una cantidad de no más de 100 % en moles, más preferiblemente no más de 40 % en moles y mucho más preferiblemente no más de 20 % en moles, relativo a la cantidad del aditivo. El aditivo es usado preferiblemente en una cantidad de al menos 1% por peso, más preferiblemente al menos 1.5% por peso, y mucho más preferiblemente al menos 2% por peso, basándose en el peso del portador. El aditivo es usado preferiblemente en una cantidad de como máximo 100% por peso, más preferiblemente de como máximo 70% por peso, y mucho más preferiblemente de como máximo 30% por peso, basándose en el peso del portador.

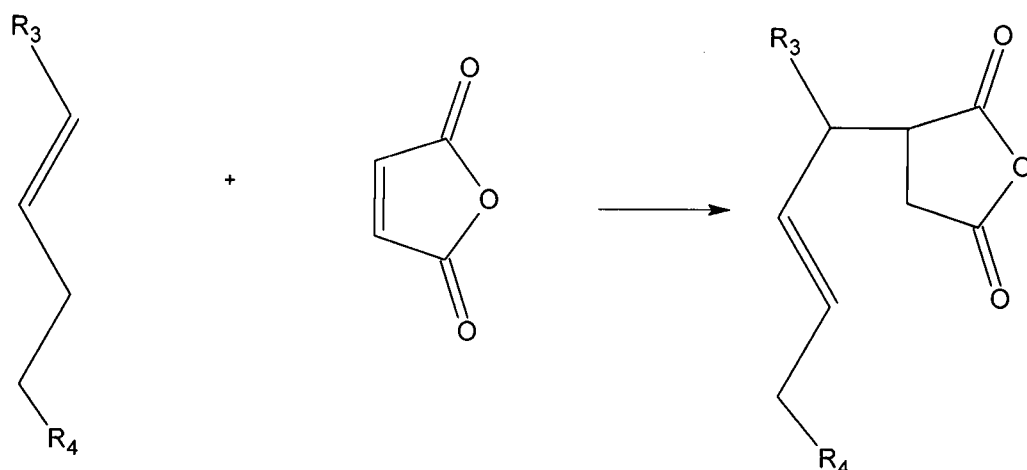
Para más detalles sobre cómo preparar el catalizador de metales álcali adecuado para su uso en el proceso de la invención actual véase GB 1416317, GB 1,492,059, US 2,952,719, y US 3,897,509.

El paso (i) del proceso de acuerdo con la invención, el paso de isomerización de las alfaolefinas $C_6 - C_{28}$, preferiblemente se lleva a cabo en una atmósfera inerte a temperaturas de entre 10 - 200°C, más preferiblemente a una temperatura de entre 15 y 100°C, y mucho más preferiblemente a una temperatura entre 20 y 60°C. El paso de isomerización se puede llevar a cabo en la fase líquida o en la fase de vapor. Preferiblemente, la isomerización se lleva a cabo a presión atmosférica. Las olefinas isomerizadas obtenidas del paso (i) pueden usarse en el paso (ii) sin purificación. Las alfaolefinas pueden ponerse en contacto con el catalizador de acuerdo con la invención actual de cualquier forma conocida en el arte. La reacción puede por ejemplo llevarse a cabo como una reacción por lotes o al dirigir un flujo de olefina mediante un reactor de lecho compacto.

La cantidad de catalizador usado relativa a la cantidad total de olefina a ser isomerizada es preferiblemente al menos 1% por peso, más preferiblemente al menos 2% por peso, y mucho más preferiblemente al menos 4% por peso. Preferiblemente, se emplea no más de 50% por peso, más preferiblemente no más de 40% por peso, y mucho más preferiblemente no más de 20% por peso del catalizador, relativo a la cantidad de olefina a ser isomerizada.

En el paso (ii) del proceso de acuerdo a la invención actual, los hidrocarburos olefinicos $C_6 - C_{28}$ resultantes del paso (i) son puestos a reacción con un anhídrido

cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado, tal como anhídrido maléico, a una temperatura y por un tiempo suficiente para suministrar el compuesto de anhídrido cíclico de alquenilo sustituido como se indica en la Figura 3,



5 Figura 3

siendo los grupos R₃ y R₄, grupos de hidrocarburo alifático. Esta es una llamada reacción ene. La reacción ene requiere de una temperatura relativamente alta, ya que su energía de activación es alta, es decir aprox. 20 kcal/mol. La velocidad de
 10 reacción de la reacción también se incrementa fuertemente en función de la temperatura, y por lo tanto es preferible usar una temperatura de reacción relativamente alta con el fin de que el producto se forme a una velocidad de reacción que sea al menos satisfactoria. La reacción puede realizarse de cualquier forma conocida en el arte, por ejemplo como se describe en WO 97/30039.

15 En el proceso de acuerdo a la invención actual, la reacción ene preferiblemente se realiza a una temperatura de al menos 150°C, más preferiblemente de al menos 180°C, y mucho más preferiblemente de al menos 200°C. Preferiblemente, la reacción ene se realiza a una temperatura no mayor de 300°C, más preferiblemente no mayor de 250°C, y mucho más preferiblemente a una temperatura no mayor de
 20 230°C. El tiempo de reacción preferiblemente varía de 0.5 a 24 horas. Más preferiblemente, el tiempo de reacción se encuentra entre 2 y 14 horas. Mucho más preferiblemente, el tiempo de reacción se encuentra entre 5 y 9 horas. La proporción entre la olefina y el anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado preferiblemente está entre 0.8 – 2.0 a 1 (es decir se usa 80 a 200 % en moles de olefina). Más preferiblemente, la proporción de olefina a anhídrido cíclico de un
 25 ácido dicarboxílico insaturado está entre 1.0 - 1.5 a 1 (es decir 100-150 % en moles de olefina). Mucho más preferiblemente, dicha proporción está entre 1.1 - 1.3 a 1 (es decir 110-130 % en moles de olefina).

Es posible realizar la reacción entre los hidrocarburos olefínicos y el anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado en presencia de un solvente orgánico apolar. Sin embargo, esto es menos preferido, debido a que el inconveniente en el uso de solvente es que estos tienen que ser retirados en un paso separado
 5 posteriormente. Por lo tanto, mucho más preferiblemente, el proceso se lleva a cabo en ausencia de solventes. Sin embargo, si la viscosidad de los hidrocarburos olefínicos es muy alta, es recomendable agregar un solvente apolar tal como un alcano menor de fácil remoción.

10 En una presentación preferible, el paso (ii) se realiza en la presencia de un neutralizador de radical. Este neutralizador de radical sirve para reducir la cantidad total de subproductos, en particular aductos de mayor peso molecular, que pueden formarse durante el paso (ii), en particular aductos de olefina-anhídrido-olefina.

Los neutralizadores de radicales adecuados son compuestos aromáticos de
 15 hidroxilo y compuestos aromáticos amino. Ejemplos de dichos compuestos aromáticos de hidroxilo son fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, timol, carvacrol, durenol, isodurenol, di-t-butilo hidroquinona, 2-, 3- y 4-aminofenoles, hidroquinona, resorcinol, catechol, timohidroquinona, olivetol, 4-t-butilo catechol, 2,6-di-t-butilo-4-metilfenol, y 4-metoxifenol. Algunos ejemplos de aminoaromáticos adecuados son
 20 fenotiazina, difenilamina, 4,4'-tio bis(6-terciario-butilo-o-cresol), tetrametil thiuram bisulfuro, 2-aminodifenilamina, 4-aminodifenilamina, 4,4'-diaminodifenilamina, 2-hidroxidifenilamina, 3-hidroxidifenilamina, 4-hidroxidifenilamina, di-2-tolilamina, di-3-tolilamina, di-4-tolilamina, 3,4-ditolilamina, 1-naftilfenilamina, 2-naftilfenilamina, 1-naftil-2-tolilamina, 1-naftil-4-tolilamina, 2-naftil-2-tolilamina, 2-naftil-4-tolilamina, y
 25 9,10-dihidrofenazina.

Más preferiblemente, el neutralizador de radical es un compuesto amino aromático. Mucho más preferiblemente, es fenotiazina.

El anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado de acuerdo con la invención
 30 actual es un compuesto de la fórmula general descrita en la Figura 4,

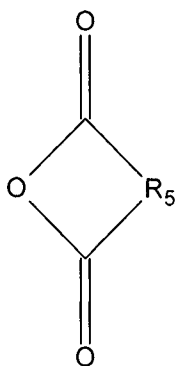


Figura 4

siendo R^5 un grupo alqueno $C_2 - C_4$ opcionalmente sustituido. Algunos sustituyentes en el alqueno $C_2 - C_4$ incluyen grupos alquilo, grupos alqueno, grupos aralquilo, o grupos aralqueno. El anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado se selecciona preferiblemente de entre el grupo que compuesto por anhídrido maléico, anhídrido itacónico, y anhídrido citracónico. Mucho más preferiblemente, es anhídrido maléico.

Los anhídridos cíclicos de alqueno sustituido que se pueden obtener por medio del proceso de acuerdo a la invención actual, en donde hidrocarburos $C_6 - C_{28}$ olefinicamente insaturados de los cuales al menos 30% por peso es alfaolefina y donde al menos 15% por peso de dicha alfaolefina es isómero de vinilideno, han sido isomerizados usando un catalizador que comprende un metal alcali en un portador, se distinguen físicamente de anhídridos cíclicos de alqueno sustituido preparados a partir de la misma materia prima pero mediante procesos de isomerización previos en el arte. Más particularmente, estos anhídridos cíclicos de alqueno sustituido difieren de los anhídridos cíclicos de alqueno sustituido preparadas a partir de alfaolefinas lineales $C_6 - C_{28}$ isomerizadas y de anhídridos cíclicos de alqueno sustituido preparados a partir de hidrocarburos $C_6 - C_{28}$ insaturados, la misma cantidad de isómero de vinilideno pero isomerizado por medio de un método de isomerización previa en el arte, en la naturaleza de la cadena de alqueno. Más particularmente, estos difieren entre sí en la naturaleza de los sustituyentes en esta cadena de alqueno. Esta diferencia en la estructura es particularmente aparente de su desempeño mejorado en encolado de papel.

25

La invención actual además se relaciona con un proceso para la preparación de un aditivo de encolado para el papel en donde un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado, el cual preferiblemente es anhídrido maléico, se hace entrar en reacción con uno o más hidrocarburos $C_6 - C_{28}$ internos olefinicamente insaturados, en donde dichos hidrocarburos $C_6 - C_{28}$ internos olefinicamente insaturados se han preparado sometiendo uno o más hidrocarburos $C_6 - C_{28}$ olefinicamente insaturados de los cuales al menos 30% por peso es alfaolefina a un paso de isomerización en presencia de un catalizador que comprende un metal alcali en un portador. Las condiciones de la reacción y representaciones preferidas se describen arriba.

35

El aditivo de encolado para el papel antes descrito es adecuado para usar en relación con la producción de papel y cartón con el fin de agregar repelencia al agua. Los compuestos de anhídrido cíclico de alquenilo sustituido son de carácter hidrofóbico y por lo tanto no fácilmente solubles en solventes pobres tales como el agua. Por lo tanto, antes que se agregue el agente de encolado a un acopio de papel húmedo, el compuesto de anhídrido cíclico de alquenilo sustituido se dispersa en un medio acuoso. Sin embargo, ya que los compuestos de anhídrido cíclico de alquenilo sustituido tienen a descomponerse en presencia de agua y por lo tanto pierden su capacidad de encolado, preferiblemente, las dispersiones de encolado que comprenden compuestos de anhídrido cíclico de alquenilo sustituido se usan relativamente rápido después de su preparación. Preferiblemente, la dispersión de encolado se formula cerca del lugar donde se pretende usar, es *decir* en la fábrica de papel.

Con el fin de lograr un encolado adecuado del papel o cartón, el tamaño de las partículas del compuesto de anhídrido cíclico de alquenilo sustituido contenido en la dispersión debe estar por debajo de un valor específico. Un tamaño pequeño de las partículas del compuesto de anhídrido cíclico de alquenilo sustituido se obtiene introduciendo grandes fuerzas de cizalla mientras se forma la dispersión usando una unidad de alta presión. La preparación se realiza por ejemplo en a homomixer o u homogeneizador mediante el uso de un compuesto polimérico soluble en agua tal como un almidón cationizado o un surfactante tal como polioxialquilenol aril éter.

Los compuestos de anhídrido cíclico de alquenilo sustituido también pueden usarse para preparar varios derivados de éster, amida, imido, entre otros, que se usan parcialmente en aplicaciones similares a aquellas en las cuales se usa el ASA actual, por ejemplo como aditivos en inhibidores de aceite y corrosión.

El proceso de acuerdo a la invención actual se ilustra aún más mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

30

EJEMPLOS

Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo A

Como material inicial se usaron alfaolefinas C18 ex ineos que comprenden un alto grado de ramificación en el material inicial (cerca de 43% por peso de isómeros de vinilideno).

35

Ejemplo 1:

En el Ejemplo 1, este material inicial fue isomerizado usando un catalizador de alúmina de sodio. En más detalle, 22 g (0.159 mol) de K_2CO_3 se disolvieron en 49 ml de agua desmineralizada. Bajo agitación la solución se agregó a 100 g (0.981 mol) of $\gamma-Al_2O_3$ (Merck, 120-190 m^2/g de superficie). El Al_2O_3 impregnado fue
 5 secado por 3:30 h a 120°C y posteriormente se calcinó durante 3:20 h a 500°C. El material portador fue transferido luego a un recipiente de vidrio, el cual fue vaciado con una bomba de aceite y enjuagado con nitrógeno. El material portador fue almacenado bajo nitrógeno hasta que fue usado.

10 Posteriormente, 24.97 g del material portador de Al_2O_3 , K_2CO_3 fueron agitados durante 2 horas al vacío (bomba de aceite) a 160°C en un recipiente de vidrio de dos cuellos, equipado con una barra de agitación magnética. Después de enjuagar con nitrógeno, el material portador se dejó enfriar a temperatura ambiente y 1.290 g (0.056 mol) de sodio (Na) fueron agregados en un flujo de nitrógeno. Después
 15 de completar la adición de sodio, el portador se agitó durante 90 minutos adicionales a 160°C para terminar la generación del catalizador. El catalizador se obtuvo como un polvo azul oscuro / gris.

El catalizador luego se dejó enfriar a temperatura ambiente y 374.87 g (1.485 mol) de una Alfaolefina C18 (ex Ineos) fueron agregados en un flujo de nitrógeno. La
 20 mezcla de la reacción fue luego calentada a 62°C y mantenida a esta temperatura durante 3 h. La reacción se dejó enfriar, y el isomerizado fue retirado del reactor. No fueron necesarias pruebas adicionales del isomerizado, como se describe en el caso de pentacarbonilo de hierro ($Fe(CO)_5$) en el Ejemplo Comparativo A abajo.

25 Después, se preparó anhídrido alquenilo succínico de la siguiente forma. 126.76 g (0.502 mol) de la olefina C18 isomerizada fueron agregados al recipiente de la reacción bajo un flujo de nitrógeno. La olefina fue calentada a 50°C y en esta temperatura 40.96 g (0.418 mol) de hojuelas de anhídrido maléico (MSA) fueron
 30 agregadas bajo un flujo de nitrógeno. Después que el MSA se había fundido (~53°C), la mezcla de la reacción fue intertizada mediante vaciado (bomba de aceite) y enjuague con nitrógeno (tres veces).

Posteriormente la temperatura se elevó a 200°C en 15 min. y después del inicio del reflujo del MSA la temperatura se incrementó a 230°C en 1:30 h.

Esta temperatura se mantuvo durante 5:30 h adicionales y luego el exceso de
 35 olefina y el MSA no sometido a reacción fueron destilados a presión reducida (bomba de aceite). El anhídrido succínico alquenilado (ASA) se obtuvo como un líquido café claro.

Ejemplo Comparativo A:

En el Ejemplo Comparativo A, el mismo material inicial usado en el ejemplo 1 fue isomerizado usando pentacarbonilo de hierro como catalizador homogéneo de la misma forma como se describe en US 4,587,374. El catalizador homogéneo y los residuos del mismo, que causaron una coloración intensa naranja oscura/café del isomerizado, fueron separados mediante destilación del isomerizado bajo presión reducida. Este paso que, debido a la naturaleza de la destilación, que implica una pérdida de olefina isomerizada (producto), tenía que incluirse para evitar un impacto negativo en el color del ASA resultante.

Del correspondiente se preparó anhídrido alquenilo succínico agregando 154.10 g (0.610 mol) de la olefina C18 isomerizada y 49.85 g (0.508 mol) de las hojuelas de anhídrido maléico (MSA) bajo un flujo de nitrógeno, al recipiente de la reacción. La suspensión fue calentada a 53°C y después que el MSA se había fundido, la mezcla de la reacción fue intertizada mediante vaciado (bomba de aceite) y enjuague con nitrógeno (tres veces). Posteriormente la temperatura se elevó a 200°C en 15 min. y después del inicio del reflujo del MSA la temperatura se incrementó a 230°C en 1:30 h. Esta temperatura se mantuvo durante 5:30 h adicionales y luego el exceso de olefina y el MSA no sometido a reacción fueron destilados a presión reducida (bomba de aceite). El anhídrido succínico alquenilado (ASA) se obtuvo como un líquido café claro.

Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo A: Desempeño del encolado:

El desempeño del encolado del ASA obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo A, respectivamente, fue medido como el valor Cobb 60 (g/m²) (absorción de agua de la prueba) como se describe en EN 20535 (antes DIN 53132). Las pruebas de encolado se realizaron usando un suministro de una mezcla 80/20 de madera dura/madera blanda (36° SR de libertad). A medida que se usó 15 % del peso de carbonato de calcio (Hydrocarb 50 BG, Omya) y el sistema de retención fue Compozil con 0.5 % del peso de almidón catiónico de papa (Raisamyl 142) y 0.3 % del peso de silicasol Eka NP 442 (Eka Chemicals). Se usó sulfato de aluminio en una cantidad de 0.15 % del peso, resultando en un pH de 7.8 en el headbox. Se prepararon papeles de 75 g/m² en una máquina piloto de papel a 2 m/min.

Las emulsiones ASA usadas como agente de encolado se prepararon mediante emulsificación de 15 g ASA y 185 g de solución de almidón (4% de sólidos) con la

ayuda de una licuadora de cocina (Osterizer). Un menor Cobb quiere decir un mejor desempeño del encolado y vice versa.

Según se puede deducir de la Tabla 1, el ASA basado en la olefina de la isomerización homogénea tiene un desempeño mucho mejor que el ASA basado en la isomerización homogénea.

Tabla 1: Valores Cobb values del ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo A:

	<i>Ejemplo 1</i> Na en el portador	<i>Comp.</i> <i>Ejemplo A</i> Fe(CO) ₅
Cantidad de ASA [kg/t]	(Cobb)	(Cobb)
0.6	33.5	59.7
0.9	24	28.5
1.2	21.7	24.5

Ejemplos 2-4

Como material inicial se usaron alfaolefinas C18 (ex-Chevron) que comprendían una baja cantidad de material inicial ramificado (cerca de 8% por peso de isómeros de vinilideno).

Ejemplo 2:

El material inicial fue isomerizado usando un catalizador de alúmina de sodio. El material portador de Al₂O₃, K₂CO₃ de este catalizador se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1. Posteriormente, 26.67 g del material portador Al₂O₃, K₂CO₃ fueron agitados por 2 horas bajo vacío (bomba de aceite) a 160°C en un recipiente de vidrio de dos cuellos, equipado con una barra de agitación magnética. Después del enjuague con nitrógeno, 1.373 g (0.060 mol) de sodio (Na) fueron agregados en un flujo de nitrógeno y el portador se agitó por 90 minutos adicionales a 160°C, para terminar la generación del catalizador. El catalizador obtenido era un polvo azul oscuro / gris.

El catalizador luego se dejó enfriar a temperatura ambiente y 394.5 g (1.563 mol) de una alfaolefina C18 fueron agregados al catalizador en un flujo de nitrógeno. La mezcla de la reacción fue luego calentada a 60°C y mantenida a esta temperatura

durante 3 horas. La reacción se dejó enfriar, y el isomerizado fue retirado del reactor. No fueron necesarias pruebas adicionales en el isomerizado.

Después, se preparó anhídrido alquenilo succínico de la siguiente forma. 123.72 g (0.490 mol) de la olefina C18 isomerizada fueron agregados al recipiente de la reacción bajo un flujo de nitrógeno. La olefina fue calentada a 50°C y en esta temperatura 40.04 g (0.408 mol) se agregaron hojuelas de anhídrido maléico (MSA) bajo un flujo de nitrógeno. Después que el MSA se había fundido (~53°C), la mezcla de la reacción fue intertizada mediante vaciado (bomba de aceite) y enjuague con nitrógeno (tres veces). Posteriormente la temperatura se elevó a 200°C en 15 min. y después del inicio del reflujo del MSA la temperatura se incrementó a 230°C en 90 minutos.

Esta temperatura se mantuvo durante 5:30 h adicionales y luego el exceso de olefina y el MSA no sometido a reacción fueron destilados a presión reducida (bomba de aceite). El anhídrido succínico alquenilado (ASA) se obtuvo como un líquido café claro.

Ejemplo 3

En el Ejemplo 3 el material inicial fue isomerizado como se describe en el Ejemplo 2, usando el catalizador de alúmina de sodio.

Después, se preparó anhídrido alquenilo succínico de la siguiente forma. 125.87 g (0.499 mol) de olefina C18 isomerizada fueron agregados al recipiente de reacción. Luego la olefina fue intertizada mediante vaciado (bomba de aceite) y enjuague con nitrógeno (tres veces). Posteriormente la olefina se calentó a la temperatura de reacción de 230°C. Cuando se alcanzó la temperatura de reacción, 40.74 g (0.415 mol) de MSA fundido fueron agregados por goteo en dos horas a la olefina. Después de agregar completamente el MSA, la temperatura de 230°C se mantuvo durante 5 horas más. Luego el exceso de olefina y el MSA no sometido a reacción fueron destilados bajo presión reducida. El anhídrido succínico alquenilado (ASA) se obtuvo como un líquido café claro.

Ejemplo 4

En el Ejemplo 4 el material inicial fue isomerizado como se describe en el Ejemplo 2, usando el catalizador de alúmina de sodio.

Después, se preparó anhídrido alquenilo succínico de la siguiente forma. 111.10 g (0.440 mol) de olefina C18 isomerizada fueron agregados al recipiente de reacción. Posteriormente 6.5 mg de fenotiazina (0.033×10^{-3} mol, 0.009 % en moles con respecto a la cantidad molar de MSA) fueron agregados a la olefina.

5 Luego la mezcla de olefina / fenotiazina fue intertizada mediante vaciado (bomba de aceite) y enjuague con nitrógeno (tres veces). Posteriormente la mezcla se calentó a la temperatura de reacción de 230°C. Cuando se alcanzó la temperatura de reacción, 35.96 g (0.367 mol) de MSA fundido fueron agregados por goteo en dos horas a la mezcla. Después de completar la adición del MSA, la temperatura

10 de 230°C se mantuvo durante cinco horas adicionales. Luego el exceso de olefina y el MSA no sometido a reacción fueron destilados bajo presión reducida. El anhídrido succínico alqueniloado (ASA) se obtuvo como un líquido café claro.

El análisis de los productos de los anteriores Ejemplos con cromatografía de permeación por gel mostraron (véase Tabla 2) que la adición de fenotiazina resultó

15 en una reducción de la cantidad de subproductos, en particular la cantidad del aductor olefina-anhídrido maléico-olefina (OMO).

Tabla 2: Contenido del aductor olefina – anhídrido – olefina (aductor 1)

20

experimento	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo A	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
neutralizador [mol-%]	-	-	-	-	fenotiazina 0.009
OMO [%-GPC]	5.6	4.5	3.3	7.5	1.5

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de un compuesto de anhídrido cíclico de alqueno sustituido que comprende los pasos de
 - 5 (i) someter uno o más hidrocarburos $C_6 - C_{28}$ olefinicamente insaturados de los cuales al menos 30% por peso es alfaolefina a un paso de isomerización de doble enlace al ponerlos en contacto con un catalizador que comprende un metal alcali en un portador, y
 - 10 (ii) hacer reaccionar los hidrocarburos $C_6 - C_{28}$ olefinicos isomerizados resultantes con un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado para formar el compuesto de anhídrido cíclico de alqueno sustituido.
- 15 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado se selecciona de entre el grupo compuesto por anhídrido maléico, anhídrido itacónico, y anhídrido citracónico.
- 20 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en donde al menos 15%, preferiblemente al menos 25% por peso de dicha alfaolefina es isómero de vinilideno.
- 25 4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde está presente un neutralizador de radical durante el paso (ii), siendo seleccionado dicho neutralizador de radical de entre compuestos aromáticos de hidroxilo y compuestos aromáticos amino.
- 30 5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde el hidrocarburo olefinicamente insaturado es un hidrocarburo $C_{14} - C_{24}$ olefinicamente insaturado, preferiblemente un hidrocarburo $C_{16} - C_{22}$ olefinicamente insaturado, mucho más preferiblemente un hidrocarburo $C_{16} - C_{18}$ olefinicamente insaturado o una mezcla de hidrocarburos C_{16} y C_{18} olefinicamente insaturados.

6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde el catalizador comprende como metal álcali, sodio o potasio, solos o en combinación con un compuesto del otro metal.
- 5 7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde el portador se selecciona de entre el grupo compuesto por óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de magnesio, dióxido de silicio-óxido de aluminio, dióxido de silicio-óxido de aluminio, dióxido de silicio-óxido de aluminio-óxido de magnesio, dióxido de titanio, dióxido de zircónio, bauxita, 10 arcillas, piedra pómez, carbón activado, y tamices moleculares.
8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde el metal álcali está presente en el catalizador en una cantidad de 1 - 30% por peso, basándose en el peso del portador.
- 15 9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde el portador de alúmina es gama-alúmina, preferiblemente con una superficie específica de al menos 100 m²/g.
- 20 10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde el paso de isomerización se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte a una temperatura de entre 10 y 200°C, preferiblemente entre 20 y 60°C.
- 25 11. El proceso de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde el paso (ii) se realiza a una temperatura de entre 150°C y 300°C, y en donde la proporción entre la olefina y el anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado está entre 0.8 – 2.0 y 1.
- 30 12. Un anhídrido cíclico de alquenilo sustituido que se puede obtener por el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 3-11.
13. Un anhídrido cíclico de alquenilo sustituido de acuerdo con la reivindicación 12 en donde el anhídrido cíclico es anhídrido succínico.
- 35 14. Uso de un anhídrido cíclico de alquenilo sustituido que se puede obtener por el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-11 como aditivo de encolado para el papel en relación con producción de papel y cartón.

15. Proceso para la preparación de un aditivo de encolado para el papel en donde un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado, preferiblemente anhídrido maléico, se hace reaccionar con uno o más hidrocarburos $C_6 - C_{28}$ internos olefinicamente insaturados, en donde dichos hidrocarburos $C_6 - C_{28}$ internos olefinicamente insaturados han sido preparados al someter uno o más hidrocarburos $C_6 - C_{28}$ olefinicamente insaturados de los cuales al menos 30% por peso es alfaolefina y con al menos 15%, preferiblemente siendo al menos 25% por peso de dicha alfaolefina un isómero de vinilideno, a un paso de isomerización en presencia de un catalizador que comprende un metal álcali en un portador.
16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15 en donde el catalizador comprende como metal álcali sodio o potasio, bien sea solo o en combinación con un compuesto del otro metal, y el portador se selecciona de entre el grupo compuesto por óxido de aluminio (gamma-, eta-, o teta), dióxido de silicio, óxido de magnesio, dióxido de silicio-óxido de aluminio, dióxido de silicio-óxido de aluminio-óxido de magnesio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, bauxita, arcillas, piedra pómez, carbón activado, y tamices moleculares.

RESUMEN

La invención actual se relaciona con un proceso para la preparación de un compuesto de anhídrido cíclico de alquenilo sustituido que comprende los pasos

5 de someter uno o más hidrocarburos $C_6 - C_{28}$ olefínicamente insaturados de los cuales al menos 30% por peso es alfaolefina, a un paso de isomerización de doble enlace al ponerlos en contacto con un catalizador que comprende un metal álcali en un portador, y hacer reaccionar los hidrocarburos $C_6 - C_{28}$ olefínicos isomerizados resultantes con un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico

10 insaturado para formar el compuesto de anhídrido cíclico de alquenilo sustituido. Además, se relaciona por lo tanto con el anhídrido cíclico de alquenilo sustituido obtenido y a su uso como aditivo para papel.

European Patent Office
Patentaan 2
2288 EE RIJSWIJK

February 18, 2010

Your ref : PCT/EP2009/054931
Our ref : AIN 3317 P1-WO

Re: Patent Application No. PCT/EP2009/054931 in the name of Akzo Nobel N.V.

Dear Sir / Madam,

This is in response to the Written Opinion in the above-mentioned case.

Claim amendments

A set of amended claims is enclosed (both a marked-up and a clean version).

Claim 1 has been amended by including the subject-matter of claim 3, i.e. the requirement that at least 15%, preferably at least 25% by weight of the alpha-olefin is vinylidene isomer.

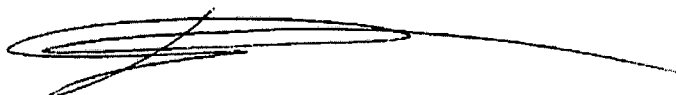
Product claims 12 and 13 have been deleted.

The remaining claims have been re-numbered and their dependencies have been adapted.

Novelty and Inventive step

In the Written Opinion, the Examiner already indicated that a claim including the feature of at least 15 wt% of vinylidene isomer would be regarded both novel and inventive of the cited prior art.

Therefore, I trust that the set of claims submitted herewith will be considered patentable.



A.W. Heinen (G.A. 59)

Enclosure: new set of claims (marked-up and clean version)

CLAIMS

1. Process for the preparation of an alkenyl-substituted cyclic anhydride compound comprising the steps of
- 5 (i) subjecting one or more olefinically unsaturated $C_6 - C_{28}$ hydrocarbons of which at least 30% by weight is alpha-olefin to a double bond isomerization step by contacting them with a catalyst comprising an alkali metal on a carrier, and
- (ii) reacting the resulting isomerized olefinic $C_6 - C_{28}$ hydrocarbons with a cyclic anhydride of an unsaturated dicarboxylic acid to form the alkenyl-substituted cyclic anhydride compound.
- 10 2. Process according to claim 1 wherein the cyclic anhydride of an unsaturated dicarboxylic acid is selected from the group consisting of maleic anhydride, itaconic anhydride, and citraconic anhydride.
- 15 *and with*
- ~~3. Process according to claim 1 or 2 wherein at least 15%, preferably at least 25% by weight of said alpha-olefin is vinylidene isomer,~~
- 20 3f. Process according to any one of the preceding claims wherein a radical scavenger is present during step (ii), said radical scavenger being selected from hydroxyl aromatic compounds and amino aromatic compounds.
- 25 4b. Process according to any one of the preceding claims wherein the olefinically unsaturated hydrocarbon is an olefinically unsaturated $C_{14} - C_{24}$ hydrocarbon, preferably an olefinically unsaturated $C_{16} - C_{22}$ hydrocarbon, most preferably an olefinically unsaturated C_{16} or C_{18} hydrocarbon or a mixture of olefinically unsaturated C_{16} and C_{18} hydrocarbons.
- 30

- 5 ~~6~~. Process according to any one of the preceding claims wherein the catalyst comprises as the alkali metal sodium or potassium, either alone or in combination with a compound of the other metal.
- 5 ~~6~~ 7. Process according to any one of the preceding claims wherein the carrier is selected from the group consisting of aluminium oxide, silicon oxide, magnesium oxide, silicon oxide-aluminium oxide, silicon oxide-aluminium oxide, silicon oxide-aluminium oxide-magnesium oxide, titanium oxide, zirconium oxide, bauxite, clays, pumice, activated carbon, and molecular sieves.
- 10 7 ~~8~~. Process according to any one of the preceding claims wherein the alkali metal is present in the catalyst in an amount of 1 - 30% by weight, based on the weight of the carrier.
- 15 8 ~~9~~. Process according to any one of the preceding claims wherein the alumina carrier is gamma-alumina, preferably with a specific surface of at least 100 m²/g.
- 20 9 ~~10~~. Process according to any one of the preceding claims wherein the isomerization step is carried out under an inert atmosphere at a temperature of between 10 and 200°C, preferably between 20 and 60°C.
- 25 10 ~~11~~. Process according to any one of the preceding claims wherein step (II) is performed at a temperature of between 150°C and 300°C, and wherein the ratio between the olefin and the cyclic anhydride of an unsaturated dicarboxylic acid is between 0.8 - 2.0 to 1.
- 30 ~~12. An alkenyl-substituted cyclic anhydride obtainable by the process of any one of claims 3-11.~~

~~13.~~ An alkenyl-substituted cyclic anhydride according to claim 12 wherein the cyclic anhydride is succinic anhydride.

5 ~~11~~ ¹⁰ 14. Use of an alkenyl-substituted cyclic anhydride obtainable by the process of any one of claims 1-~~11~~¹⁰ as a paper sizing additive in conjunction with paper and paperboard production.

10 ~~12~~ ¹⁰ 16. Process for the preparation of a paper sizing additive wherein a cyclic anhydride of an unsaturated dicarboxylic acid, preferably maleic anhydride, is reacted with one or more internal olefinically unsaturated C₆ - C₂₈ hydrocarbons, wherein said internal olefinically unsaturated C₆ - C₂₈ hydrocarbons have been prepared by subjecting one or more olefinically unsaturated C₆ - C₂₈ hydrocarbons of which at least 30% by weight is alpha-olefin and with at least 15%, preferably at least 25% by weight of
15 said alpha-olefin being vinylidene isomer to an isomerization step in the presence of a catalyst comprising an alkali metal on a carrier.

¹²
20 ~~13~~ ¹² 16. Process according to claim 15 wherein the catalyst comprises as the alkali metal sodium or potassium, either alone or in combination with a compound of the other metal, and the carrier is selected from the group consisting of aluminium oxide (gamma-, eta-, or theta-), silicon oxide, magnesium oxide, silicon oxide-aluminium oxide, silicon oxide-aluminium oxide-magnesium oxide, titanium oxide, zirconium oxide, bauxite, clays, pumice, activated carbon, and molecular sieves.

CLAIMS

1. Process for the preparation of an alkenyl-substituted cyclic anhydride compound comprising the steps of
 - (i) subjecting one or more olefinically unsaturated $C_6 - C_{28}$ hydrocarbons of which at least 30% by weight is alpha-olefin and with at least 15%, preferably at least 25% by weight of said alpha-olefin being vinylidene isomer to a double bond isomerization step by contacting them with a catalyst comprising an alkali metal on a carrier, and
 - (ii) reacting the resulting isomerized olefinic $C_6 - C_{28}$ hydrocarbons with a cyclic anhydride of an unsaturated dicarboxylic acid to form the alkenyl-substituted cyclic anhydride compound.
2. Process according to claim 1 wherein the cyclic anhydride of an unsaturated dicarboxylic acid is selected from the group consisting of maleic anhydride, itaconic anhydride, and citraconic anhydride.
3. Process according to any one of the preceding claims wherein a radical scavenger is present during step (ii), said radical scavenger being selected from hydroxyl aromatic compounds and amino aromatic compounds.
4. Process according to any one of the preceding claims wherein the olefinically unsaturated hydrocarbon is an olefinically unsaturated $C_{14} - C_{24}$ hydrocarbon, preferably an olefinically unsaturated $C_{16} - C_{22}$ hydrocarbon, most preferably an olefinically unsaturated C_{16} or C_{18} hydrocarbon or a mixture of olefinically unsaturated C_{16} and C_{18} hydrocarbons.
5. Process according to any one of the preceding claims wherein the catalyst comprises as the alkali metal sodium or potassium, either alone or in combination with a compound of the other metal.
6. Process according to any one of the preceding claims wherein the carrier is selected from the group consisting of aluminium oxide, silicon oxide,

magnesium oxide, silicon oxide-aluminium oxide, silicon oxide-aluminium oxide, silicon oxide-aluminium oxide-magnesium oxide, titanium oxide, zirconium oxide, bauxite, clays, pumice, activated carbon, and molecular sieves.

7. Process according to any one of the preceding claims wherein the alkali metal is present in the catalyst in an amount of 1 - 30% by weight, based on the weight of the carrier.
8. Process according to any one of the preceding claims wherein the alumina carrier is gamma-alumina, preferably with a specific surface of at least 100 m²/g.
9. Process according to any one of the preceding claims wherein the isomerization step is carried out under an inert atmosphere at a temperature of between 10 and 200°C, preferably between 20 and 60°C.
10. Process according to any one of the preceding claims wherein step (ii) is performed at a temperature of between 150°C and 300°C, and wherein the ratio between the olefin and the cyclic anhydride of an unsaturated dicarboxylic acid is between 0.8 – 2.0 to 1.
11. Use of an alkenyl-substituted cyclic anhydride obtainable by the process of any one of claims 1-10 as a paper sizing additive in conjunction with paper and paperboard production.
12. Process for the preparation of a paper sizing additive wherein a cyclic anhydride of an unsaturated dicarboxylic acid, preferably maleic anhydride, is reacted with one or more internal olefinically unsaturated C₆ – C₂₈ hydrocarbons, wherein said internal olefinically unsaturated C₆ – C₂₈ hydrocarbons have been prepared by subjecting one or more olefinically unsaturated C₆ – C₂₈ hydrocarbons of which at least 30% by weight is alpha-olefin and with at least 15%, preferably at least 25% by weight of said alpha-olefin being vinylidene isomer to an isomerization step in the presence of a catalyst comprising an alkali metal on a carrier.

13. Process according to claim 12 wherein the catalyst comprises as the alkali metal sodium or potassium, either alone or in combination with a compound of the other metal, and the carrier is selected from the group consisting of aluminium oxide (gamma-, eta-, or theta-), silicon oxide, magnesium oxide, silicon oxide-aluminium oxide, silicon oxide-aluminium oxide-magnesium oxide, titanium oxide, zirconium oxide, bauxite, clays, pumice, activated carbon, and molecular sieves.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de un compuesto de anhídrido cíclico de alqueno sustituido que comprende los pasos de
 - (i) someter uno o más hidrocarburos $C_6 - C_{28}$ olefinicamente insaturados de los cuales al menos 30% por peso es alfaolefina y con al menos 15%, preferiblemente al menos 25% por peso de dicha alfaolefina es isómero de vinilideno a un paso de isomerización de doble enlace al ponerlos en contacto con un catalizador que comprende un metal alcali en un portador, y
 - (ii) hacer reaccionar los hidrocarburos $C_6 - C_{28}$ olefínicos isomerizados resultantes con un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado para formar el compuesto de anhídrido cíclico de alqueno sustituido.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado se selecciona de entre el grupo compuesto por anhídrido maléico, anhídrido itacónico, y anhídrido citracónico.
3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde está presente un neutralizador de radical durante el paso (ii), siendo seleccionado dicho neutralizador de radical de entre compuestos aromáticos de hidroxilo y compuestos aromáticos amino.
4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde el hidrocarburo olefinicamente insaturado es un hidrocarburo $C_{14} - C_{24}$ olefinicamente insaturado, preferiblemente un hidrocarburo $C_{16} - C_{22}$ olefinicamente insaturado, mucho más preferiblemente un hidrocarburo $C_{16} - C_{18}$ olefinicamente insaturado o una mezcla de hidrocarburos C_{16} y C_{18} olefinicamente insaturados.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde el catalizador comprende como metal alcali, sodio o potasio, solos o en combinación con un compuesto del otro metal.

6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde el portador se selecciona de entre el grupo compuesto por óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de magnesio, dióxido de silicio-óxido de aluminio, dióxido de silicio-óxido de aluminio, dióxido de silicio-óxido de aluminio-óxido de magnesio, dióxido de titanio, dióxido de zircónio, bauxita, arcillas, piedra pómez, carbón activado, y tamices moleculares.
7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde el metal alcali está presente en el catalizador en una cantidad de 1 - 30% por peso, basándose en el peso del portador.
8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde el portador de alúmina es gama-alúmina, preferiblemente con una superficie específica de al menos 100 m²/g.
9. El proceso de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde el paso de isomerización se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte a una temperatura de entre 10 y 200°C, preferiblemente entre 20 y 60°C.
10. El proceso de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde el paso (ii) se realiza a una temperatura de entre 150°C y 300°C, y en donde la proporción entre la olefina y el anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado está entre 0.8 – 2.0 y 1.
11. Uso de un anhídrido cíclico de alqueno sustituido que se puede obtener por el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-10 como aditivo de encolado para el papel en relación con producción de papel y cartón.
12. Proceso para la preparación de un aditivo de encolado para el papel en donde un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado, preferiblemente anhídrido maléico, se hace reaccionar con uno o más hidrocarburos C₆ – C₂₈ internos olefinicamente insaturados, en donde dichos hidrocarburos C₆ – C₂₈ internos olefinicamente insaturados han sido preparados al someter uno o más hidrocarburos C₆ – C₂₈ olefinicamente insaturados de los cuales al menos 30% por peso es alfaolefina y con al menos 15%, preferiblemente siendo al menos 25% por peso de dicha

alfaolefina un isómero de vinilideno, a un paso de isomerización en presencia de un catalizador que comprende un metal alcali en un portador.

13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12 en donde el catalizador comprende como metal alcali sodio o potasio, bien sea solo o en combinación con un compuesto del otro metal, y el portador se selecciona de entre el grupo compuesto por óxido de aluminio (gamma-, eta-, o teta), dióxido de silicio, óxido de magnesio, dióxido de silicio-óxido de aluminio, dióxido de silicio-óxido de aluminio-óxido de magnesio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, bauxita, arcillas, piedra pómez, carbón activado, y tamices moleculares.



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

PATENTE DE INVENCION ____ PCT X MODELO DE UTILIDAD ____ DISEÑO INDUSTRIAL ____

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud: **5 DE OCTUBRE DE 2010**

(51) Clasificación Internacional :

(71) Solicitante(s) **Akzo Nobel N.V.**

(72) Inventor(es) **Aaldert Johannes DE JONG; Martin WERNER y Oliver STRUCK**

(74) Agente: **HUMBERTO RUBIO CAMACHO**

(30) Prioridad

(31) No. Prioridad

(32) Fecha

(33) País

EUROPEA
ESTADOUNIDENSE

08155398.4
61/053,582

29/04/2008
15/05/2008

EUROPA
ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

(85) Fecha inicio fase nacional:

(87) Publicación internacional

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha: **05/11/2009**

Fecha de presentación de la solicitud: **24/04/2009**

N° publicación: **WO 2009/133021**

No. de solicitud: **PCT/EP2009/054931**

(54) Título: **ADITIVOS DE ENCOLADO PARA EL PAPEL, SU PROCESO DE PREPARACIÓN, Y SU USO**

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION ____ PCT X MODELO DE UTILIDAD ____ DISEÑO INDUSTRIAL ____

(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud: **5 DE OCTUBRE DE 2010**

(51) Clasificación Internacional :

(71) Solicitante(s) **Akzo Nobel N.V.**

(72) Inventor(es) **Aaldert Johannes DE JONG; Martin WERNER y Oliver STRUCK**

(74) Agente: **HUMBERTO RUBIO CAMACHO**

(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	(32) Fecha	(33) Pais
EUROPEA	08155398.4	29/04/2008	EUROPA
ESTADOUNIDENSE	61/053,582	15/05/2008	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

(85) Fecha inicio fase nacional:

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha de presentación de la solicitud: **24/04/2009**

No. de solicitud: **PCT/EP2009/054931**

(87) Publicación internacional:

Fecha: **05/11/2009**

No. de publicación: **WO 2009/133021**

(54) Título: **ADITIVOS DE ENCOLADO PARA EL PAPEL, SU PROCESO DE PREPARACIÓN, Y SU USO**

Resumen:

Proceso para la preparación de un compuesto de anhídrido cíclico de alquénilo sustituido que comprende los pasos de

- (i) someter uno o más hidrocarburos $C_6 - C_{28}$ olefinicamente insaturados de los cuales al menos 30% por peso es alfaolefina a un paso de isomerización de doble enlace al ponerlos en contacto con un catalizador que comprende un metal alcali en un portador, y
- (ii) hacer reaccionar los hidrocarburos $C_6 - C_{28}$ olefinicos isomerizados resultantes con un anhídrido cíclico de un ácido dicarboxílico insaturado para formar el compuesto de anhídrido cíclico de alquénilo sustituido.



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-123067- -00000-0000

Fecha: 2010-10-05 11:22:33

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 379 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 64

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐