

76 40

Clarke, Modet & C^o
COLOMBIA

ESCOBAR - URIBE ASOCIADOS
Intellectual Property

2623/P

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 04-008246- -00006-0000

Fecha 2007-07-10 16 10 02 Dep 2020 NUECREACIONI
Tra 11 PATENTEIYII Eve 379 FASENACIONALII
Act 444 RESPUESTAREQUE Folios 7

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
E. S. D.

Re: Expediente No. 04008246
Solicitud de patente a nombre de DSM IP Assets B.V.

Yo, JIMENA ESCOBAR URIBE, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la carrera 11 No. 86-53 Piso 6, obrando como apoderada de la sociedad DSM IP Assets B.V., domiciliada en Heerlen Holanda, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. 4701 del 20 de abril de 2007 relacionado con el concepto técnico No. 583, me permito manifestar lo siguiente:

1. Con fundamento en la facultad que confiere el artículo 34 de la Decisión 486 al solicitante para modificar la solicitud de patente en cualquier momento del trámite, presento junto con este memorial nuevo capítulo reivindicatorio en el cual se han realizados las siguientes modificaciones:

1.1 Se presenta la figura 1 de acuerdo con la forma de presentación aceptada por ese despacho.

1.2 Se introdujo la expresión "caracterizado porque" dentro de las reivindicaciones 1 a 13, esto con el fin de establecer la diferencia entre el preámbulo y la parte característica revelada en la presente invención.

1.3 En el literal a) de la reivindicación 1 se introdujo la expresión "ácido con pH entre 0.5 y 6" con el fin de aclarar que el medio acuoso tiene la característica técnica de ser ácido y encontrarse en un rango de pH de 0.5 a 6. El sustento para esta inclusión se encuentra en la página 8, tercer párrafo líneas 1 a 3 de la memoria descriptiva de la solicitud en estudio.

1.4 De otra parte, a lo largo del capítulo reivindicatorio se reemplazó la expresión "compuestos gaseosos diferentes del hidrógeno" por la frase "N₂O, N₂, NO, NO₂, H₂O y/o CH₄ y/o compuestos los cuales pueden ser alimentados

a la zona de reacción junto con el hidrógeno gaseoso". Esta modificación tiene su respectivo sustento en la descripción de la invención, principalmente en la página 5, líneas 11 a 16.

Finalmente, me permito decir que las anteriores modificaciones no amplían la materia objeto de la presente solicitud y mediante las mismas se supera cabalmente las objeciones de claridad de la invención manifestadas por el examinador.

Para este efecto, me permito acompañar el recibo número 07-51,456 del 27 de junio de 2007 con el cual queda cubierta la tasa correspondiente a la modificación en cuanto al capítulo reivindicatorio.

Señor Superintendente,


JIMENA ESCOBAR URIBE
C.C.39.779.452 de Usaquén
T.P. 68228
Cód. 5376

2623 72

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 000176007-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 51,456
FECHA : JUNIO 27 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 04-008246- -00006-0000

Fecha 2007-07-10 16:10:02 Dep 2020 NUECREACION I
Tra 11 PATENTE I Y II Eve 379 FASE NACIONAL I I
Act 444 RESPUESTA REQUE Folios 7

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-C0110-6	66415409	26/06/2007	9,193,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03	CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	
		12 MARCAS Y LEHAS COMERCIALES	99,000.00
		TOTAL :	\$ 99,000.00

SON: NOVENTA Y NUEVE MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de hidroxilamonio, *caracterizado porque* dicho proceso comprende:
 - a) Alimentar hidrógeno gaseoso a una mezcla de reacción que comprende un medio de reacción acuoso *ácido con pH entre 0.5 y 6* y una fase gaseosa que contiene hidrógeno, N_2O , N_2 , NO , NO_2 , H_2O y/o CH_4 ;
 - b) Reducir catalíticamente, en dicha mezcla de reacción, nitrato con hidrógeno a la forma de hidroxilamonio;
 - c) Retirar una mezcla de gases desde la mezcla de reacción, dicha mezcla de gases comprende hidrógeno gaseoso y N_2O , N_2 , NO , NO_2 , H_2O y/o CH_4 y/o compuestos que pueden ser alimentados a la zona de reacción junto con el hidrógeno gaseoso;
 - d) Separar al menos parte de N_2O , N_2 , NO , NO_2 , H_2O y/o CH_4 y/o compuestos que pueden ser alimentados a la zona de reacción junto con el hidrógeno gaseoso de la mezcla de gases, produciendo un gas enriquecido en hidrógeno; y
 - e) Pasar el gas enriquecido en hidrógeno a la zona de hidrogenación.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, *caracterizado porque* dicho proceso comprende pasar el gas enriquecido en hidrógeno a la mezcla de reacción.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 *caracterizado porque* dicho proceso comprende separar dicha al menos parte de N_2O , N_2 , NO , NO_2 , H_2O y/o CH_4 y/o compuestos que pueden ser alimentados a la zona de reacción junto con el hidrógeno gaseoso de dicha mezcla de gases usando una membrana.

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 *caracterizado porque* dicho proceso comprende separar dicha al menos parte de N_2O , N_2 , NO , NO_2 , H_2O y/o CH_4 y/o compuestos que pueden ser alimentados a la zona de reacción junto con el hidrógeno gaseoso, de dicha mezcla de gases usando adsorción por balanceo a presión.
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 *caracterizado porque* dicho proceso comprende separar dicha al menos parte de N_2O , N_2 , NO , NO_2 , H_2O y/o CH_4 y/o compuestos que pueden ser alimentados a la zona de reacción junto con el hidrógeno gaseoso de dicha mezcla de gases, usando destilación criogénica.
6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, *caracterizado porque* la fracción molar del hidrógeno en la mezcla de gases es mayor que 0.4.
7. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 6, *caracterizado porque* la fracción molar del hidrógeno en la mezcla de gases es mayor que 0.5.
8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, *caracterizado porque* la presión parcial de hidrógeno en la mezcla de la reacción es mayor que 1.0 MPa.
9. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 8, *caracterizado porque* la presión parcial del hidrógeno en la mezcla de la reacción es mayor que 1.3 MPa.
10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, *caracterizado porque* dicha al menos parte de N_2O , N_2 , NO , NO_2 , H_2O y/o CH_4 y/o compuestos que pueden ser alimentados a la zona de reacción junto con el hidrógeno gaseoso incluye N_2 .

11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, *caracterizado porque* dicha al menos parte de N_2O , N_2 , NO , NO_2 , H_2O y/o CH_4 y/o compuestos que pueden ser alimentados a la zona de reacción junto con el hidrógeno gaseoso incluye CH_4 .
12. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, *caracterizado porque* dicha al menos parte de N_2O , N_2 , NO , NO_2 , H_2O y/o CH_4 y/o compuestos que pueden ser alimentados a la zona de reacción junto con el hidrógeno gaseoso incluye N_2O .
13. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, *caracterizado porque* dicho proceso es un proceso continuo.

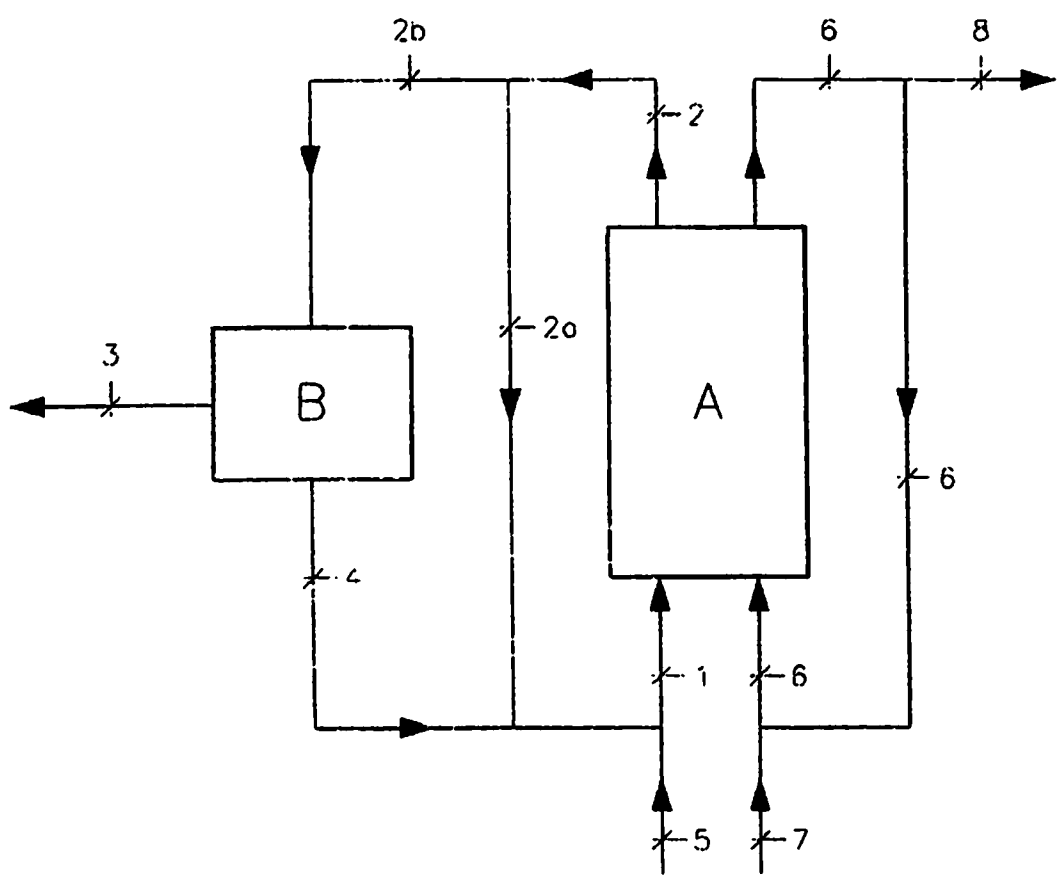


FIG. 1



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



Número de publicación 2 146 354

Int. Cl. C01B 21/14

B01J 23/44

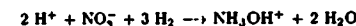
ES 2 146 354 T3

DESCRIPCION

Procedimiento para la preparación de sales de hidroxilamonio

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una sal de hidroxilamonio a través de la reducción catalítica de iones nitrato en un medio ácido, en presencia de un catalizador activado, comprendiendo dicho catalizador partículas de soporte con partículas metálicas que contienen paladio y platino.

Una aplicación importante de sales de hidroxilamonio es en la preparación de oximas de cetonas o aldehídos, en particular la preparación de oxima de ciclohexanona a partir de ciclohexanona. La oxima de ciclohexanona se puede transponer a caprolactama a partir de la cual se prepara el nylon. Consecuentemente, la síntesis de sales de hidroxilamonio se acopla comúnmente con otros procedimientos conocidos, tales como la preparación de oxima de ciclohexanona. Las sales de hidroxilamonio también se usan en la producción de antioxidantes, auxiliares de tinción y productos químicos fotográficos. Se conoce un procedimiento cíclico para la preparación de una oxima. El medio de reacción se tampona con ayuda de un ácido, por ejemplo ácido fosfórico y/o ácido sulfúrico y las sales tampones derivadas de estos ácidos, por ejemplo, sales alcalinas y/o sales de amonio. En la síntesis de hidroxilamonio, los iones nitrato u óxidos de nitrógeno, por ejemplo, se convierten en iones de hidroxilamonio con ayuda de hidrógeno de acuerdo con la siguiente reacción



Los catalizadores para la preparación de sales de hidroxilamonio están comercialmente disponibles de Johnson Matthey y de Degussa. Sin embargo, la actividad y selectividad de estos catalizadores se pueden mejorar.

Los catalizadores para la preparación de sales de hidroxilamonio también son conocidos por el documento DE-A-2231440. Sin embargo, en dicho documento DE-A-2231440 no se da ninguna indicación respecto a las concentraciones relativas de paladio y platino en cada partícula de metal que es sustancialmente la misma y su efecto positivo con respecto a la actividad y selectividad del catalizador.

En Journal of Chemical Society, Faraday Transactions, vol. 89, no. 14, páginas 2537-2543 se describen, por N. Toshima et al., catalizadores de hidrogenación con paladio y platino, pero sin embargo no se describen las concentraciones relativas de paladio y platino.

La finalidad de la invención, ahora, es crear un procedimiento en el cual los catalizadores tengan una selectividad y/o actividad aún mejor.

Esta finalidad se logra debido a que las concentraciones relativas del paladio y del platino en cada partícula metálica sobre las partículas de soporte son sustancialmente las mismas.

Este no es el caso con el presente catalizador comercial.

"Sustancialmente las mismas" se define en la presente como una desviación estándar de la concentración de platino en cada partícula de metal de paladio-platino, en por ciento en peso, de como máximo 4% absoluto.

Preferiblemente, la concentración normal así definida es más pequeña que 3,5%, en particular más pequeña que 3%.

La relación en peso entre paladio y platino en el catalizador puede estar entre 6,4 y 9,9 0,1. Preferiblemente la relación está entre 7,3 y 9,5 0,5.

En principio, se puede usar como soporte cualquier material que sea estable en el medio de reacción, por ejemplo, carbón activado, grafito o sílice.

El tamaño de partículas medio del soporte es en la práctica más pequeño que 50 μm . "Tamaño de partículas medio" se entiende que significa 50% en volumen de las partículas que es más grande que este diámetro. Sin embargo, un soporte con el cual por lo menos 90% en volumen de la cantidad total de partículas tiene un diámetro menor que 20 μm también ha mostrado ser particularmente adecuado. En vista de la finura de las partículas del soporte, la separación del catalizador a través de la filtración puede ser difícil. La filtración normal se puede lograr sin afectar adversamente a la actividad del catalizador.

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

Número de solicitud europea. 96203007.8

Fecha de presentación 29.10.1996

Número de publicación de la solicitud 0 773 189

Fecha de publicación de la solicitud 14.05.1997

Título Procedimiento para la preparación de sales de hidroxilamonio.

Prioridad 10.11.1995 BE 9500936

Titular/es DSM N.V.
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

Fecha de la publicación de la mención BOPI 01.08.2000

Inventor/es Van Lieshout, Lambertus Hubertus W. M.;
Schevelier, Peter Arnold Ceciliaan y
Lefferts, Leonardus

Fecha de la publicación del folleto de patente: 01.08.2000

Agente. Elizaburu Márquez, Alberto

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada, sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 146 354 T3

añadiendo una cantidad de material inerte, por ejemplo material soporte sin partículas metálicas, que tiene un diámetro de partículas que excede el de las partículas de soporte del catalizador, por ejemplo se adecuado aproximadamente 20-100 μm . Una cantidad de 0,3-10 g de material inerte por gramo de material catalizador.

Por lo general, el tamaño de partículas medio excede de 0,1 μm . Si se usa una técnica de filtración de flujo cruzado, el tamaño de partículas preferiblemente excede 1 μm , en particular excede 5 μm . Si se usa una técnica de filtración más convencional, el tamaño de partículas del soporte preferiblemente excede de 10 μm .

El catalizador debe ser activado; el catalizador puede ser activado por la presencia por uno o más activadores de catalizador. El activador de catalizador puede ser un elemento del grupo que comprende Cu, Ag, Au, Cd, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb y Bi. Los compuestos que contienen los elementos en cuestión también se pueden usar como activadores de catalizador, por ejemplo óxidos, nitratos, fosfatos, sulfatos, halogenuros, tartratos, oxalatos, formatos y acetatos. Los elementos o sus compuestos se pueden aplicar directamente al catalizador o se pueden añadir al medio de reacción. Un resultado muy adecuado se puede obtener si aproximadamente 0,01-5 mg, preferiblemente alrededor de 0,02 a aproximadamente 4 mg, de elemento(s) del grupo anterior está presente por gramo de catalizador, en caso en que el catalizador tenga una superficie de entre alrededor de 5 y aproximadamente 10 m^2/g de catalizador. Mientras más grande sea la superficie, más activador se necesitará.

La presión del H_2 a la cual tiene lugar esta reacción es generalmente entre 1 y 50 bares, preferiblemente entre 5 y 25 bares. La presión total de la reacción se puede controlar mezclando un gas inerte con el hidrógeno. El H_2 usado puede o no ser purificado. La purificación puede tener lugar con la ayuda, por ejemplo, del carbón activado para el propósito de separar componentes orgánicos, un catalizador de paladio para el propósito de separar oxígeno y/o óxido de zinc para separar azufre y rutenio para promover la conversión de CO y CO_2 . Si se mezcla helio con el H_2 , el helio se puede purificar con la ayuda del carbón activado. También son adecuados otros gases inertes como argón, metal o nitrógeno.

Las sales de hidroxilamonio se pueden preparar a un pH entre 1 y 6, preferiblemente entre 1 y 4. El pH de la reacción se puede mantener mediante la adición de un ácido mineral fuerte, tal como ácido clorhídrico, nítrico, sulfúrico o fosfórico o sus sales.

La temperatura puede variar entre 20 y 90°C; preferiblemente se usa una temperatura de entre 30 y 70°C.

La invención se dilucidará con referencia a los siguientes ejemplos, sin limitarse a los mismos.

Ejemplos y experimentos comparativos

Los ejemplos y experimentos comparativos se llevaron a cabo en un reactor bajo presión termotizado hecho de acero al cromo-níquel, que tenía un diámetro interno de 80 mm y un volumen de aproximadamente 300 ml, de conformidad con el siguiente procedimiento: el reactor estaba equipado con tabiques de 8 mm de ancho y un agitador de turbina de 6 paletas con una sección transversal de 40 mm y paletas de 10x10 mm. El reactor se hizo funcionar como un reactor de suspensión de tres fases con una producción continua de fase líquida y gaseosa, mientras que el catalizador sólido en polvo se retenía en el reactor con la ayuda de un filtro de membrana de Teflón[®] en la salida del líquido. Se alimentó al reactor con ayuda de una bomba un líquido de alimentación que contenía 3,2 moles/litro de tampón de ácido nítrico disuelto en un tampón de ácido fosfórico de 3,3 moles/litro acuoso más 0,1 moles/litro de NaOH. El volumen de la fase líquida en el reactor se mantuvo en un valor constante de 115 ml. También se alimentó hidrógeno al reactor. La presión del reactor se mantuvo en un nivel constante con la ayuda de un regulador de presión en la salida de gas; el gas desprendido se enfrió antes del regulador de presión, mientras que el caudal de gas desprendido total se midió después del regulador de presión. La presión parcial de hidrógeno se varió a una presión total constante mezclando con helio.

El reactor se hizo funcionar a un pH constante de 1,8. Para este fin, el suministro de H^+ a través de la alimentación se ajustó a la cantidad consumida en el reactor a través de una medición de pH en la salida del líquido y ajuste del caudal de alimentación.

Todos los productos se analizaron en línea. Las concentraciones de los gases N_2 , NO y N_2O en el gas desprendido se midieron con la ayuda de un cromatógrafo de gases. Las concentraciones de hidroxilamina y NH_4^+ , además del H^+ , restante, se determinaron mediante un aparato automático de valoración. Los

ES 2 146 354 T3

catalizadores se alimentaron al reactor; las concentraciones se muestran en las siguientes Tablas. La finalidad fue asegurar la actividad constante en el reactor, lo que significa que se usó más o menos catalizador, dependiendo de la actividad del catalizador. Después, el reactor se cerró y se volvió inerte con la ayuda de helio. Después de la inertización, se creó una presión de 40 bares de H_2 y el reactor se llenó con 115 ml de líquido que tenía la composición del producto. Después se inició la operación introduciendo material de alimentación a través de la bomba. La temperatura fue 55°C y la velocidad de agitación fue 1300 rpm (revoluciones por minuto).

El catalizador se activó con la ayuda de Ge, que se dosificó, como una solución de GeO_2 en agua o disuelto en el material de alimentación, en pasos durante el curso del experimento. La primera dosis se añadió cada vez dentro de unos cuantos minutos (entre 1 y 10 minutos) después del inicio.

La activación se realizó de la siguiente manera: una primera dosis de aproximadamente 0,0025 ml (monocapa) de Ge, seguida de la misma cantidad después de 24 horas, a un total de 0,125 ml; después 0,0625 ml de Ge cada 48 horas, a un total de 0,31 ó 0,375 ml.

El concepto "monocapa" se define de la siguiente manera: una monocapa completa de Ge corresponde al número de Pd y/o Pt en la superficie de las partículas de metal. Este número se puede determinar con la ayuda de quimisorción de CO, con la suposición de que cada átomo de metal noble sobre la superficie absorbe una molécula de CO.

La activación se efectuó por etapas debido a que el grado óptimo de activación no se conoce de antemano.

El caudal de alimentación fue entre 0,9 y 5 ml/min, dependiendo de la actividad del catalizador, siendo cada vez la concentración de hidroxilamina típicamente de 0,9-1,0 mol/litro.

La actividad A, expresada en mmoles de $\text{NO}_2^-/\text{g}_{\text{met}}\cdot\text{h}$, se calculó como la suma del rendimiento del producto de conformidad con la ecuación (1)

$$A = Y \cdot \text{HYAM} + Y \cdot \text{NH}_4^+ + Y \cdot \text{N}_2 + Y \cdot \text{NO} + Y \cdot \text{N}_2\text{O} \quad (1)$$

en donde Y representa el rendimiento. HYAM representa hidroxilamina. La cantidad de metal en el catalizador en gramos es g_{met} . El rendimiento de los productos en la fase líquida se calculó sobre la base de las concentraciones normalizadas c en mol/litro, el caudal del líquido Q_{feed} en ml/min y la cantidad de metal precioso introducido en el catalizador, expresado en g (g_{met}), de acuerdo con (2)

$$Y(x) = c(x) \cdot Q_{\text{feed}} \cdot 60 / \text{g}_{\text{met}} \quad (2)$$

en donde x puede ser hidroxilamina o NH_4^+ . Q_{feed} se calculó a partir de la disminución ponderada en el material de alimentación (en gramos) con el tiempo y la densidad del líquido (g/ml) que se midió antes de usarse.

Los rendimientos de los productos en la fase gaseosa se calcularon a partir de las concentraciones c en tanto por ciento en volumen medido por el cromatógrafo de gases, el caudal del gas desprendido Q_{gas} en litros normales/h y la cantidad de metal noble (g_{met}):

$$Y(y) = a \cdot [c(y)/100] \cdot Q_{\text{gas}} \cdot 1000 / (24,04 \cdot \text{g}_{\text{met}}) \quad (3)$$

en donde Y representa N_2 , NO o N_2O y en donde

a = 1 en el caso de NO

a = 2 en el caso de N_2 y N_2O

El factor 24,04 es el volumen de gas molar en litros a una atmósfera y 20°C.

Q_{gas} se calculó sumando los gases de alimentación suministrados medidos y los productos gaseosos calculados formados, después de la sustracción del consumo de H_2 sumado calculado para todos los productos.

La selectividad S, expresada en tanto por ciento, de cada catalizador se calculó con la ayuda del rendimiento anteriormente determinado Y y la actividad A de acuerdo con:

ES 2 146 354 T3

$$S(z) = 100 \cdot Y(z) / A \quad (4)$$

en donde Z representa uno de los productos hidroxilamina, NH_4^+ , N_2 , NO o N_2O

Las selectividades por lo tanto se basaron en NO_3^- convertido y se calcularon sobre la base de los productos medidos

La relación en peso del paladio y el platino de las partículas de metal separadas se determinaron con la ayuda de microscopía electrónica de transmisión (TEM) con el análisis de elementos, análisis de rayos X con dispersión de energía (EDX) El aparato empleado fue VG HB-5 STEM[®] de Vacuum Generators, equipado con un cañón de emisión de campo (FEG)

El catalizador primero se embebió en poli(metacrilato de metilo) (PMMA), del cual se cortaron rebanadas de 70 nm de espesor. Después, se seleccionaron 5 partículas de vehículo, después de lo cual 5 partículas de metal individuales se midieron por partícula de soporte, 4 partículas de metal en el borde de la partícula de soporte y una partícula de metal en el centro de la partícula de soporte. Las rebanadas después fueron irradiadas en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) con la ayuda de un haz de electrones. La tensión de aceleración fue 120 kV. Esto condujo a la generación de radiación de rayos X específica de elemento en las rebanadas, que se detectó con ayuda de un detector Tracor-Explorer[®] EDX en 500 segundos. La relación de Pd/Pt se calculó a partir de la cantidad medida de radiación de rayos X sobre la base de estandarización al 100% de las concentraciones de Pd+Pt. Las concentraciones se muestran en las tablas

Ejemplo I y Experimentos Comparativos A-C

En la primera serie de experimentos los catalizadores se ensayaron a una presión de 40 bares de H_2 . Los catalizadores tenían una relación 80-20 de Pd/Pt. La actividad y selectividad se dan en los 0,31 ml de Ge, dando como resultado la dosis una selectividad máxima hacia hidroxilamina. El catalizador con una desviación estándar de Pt en la aleación de Pd/Pt de 2,5 mostró tanto una selectividad superior como una actividad superior, como se muestra en la Tabla I

TABLA I

Ejemplo/ Experi- mento Compa- rativo	Tipo	Carga de Pd % en peso	Carga de Pt % en peso	Desviación estándar [Pt] por partícula de metal % en peso abs.	Selectividad Máxima para hyam, %N	Actividad mol NO_3^- /g _{met} .h.	Rendi- miento
I	Cat. Exp.	8,3	1,9	2,5	85,5	4,75	4,06
A	EF10R/W Degussa	7,5	1,9	11	81,5	2,85	2,32
B	EF1055R/W Degussa	8,0	1,9	7	83	3,25	2,70
C	10R464 Johnson Matthey	8,1	2,0	5	83,5	2,4	2,00

ES 2 146 354 T3

Ejemplo II y Experimento comparativo D

En estos dos experimentos, el catalizador usado en el experimento comparativo C y el ejemplo I se usaron a una presión de H_2 de 12 bares. La actividad y selectividad se dan a 0,375 ml Ge. El uso de una presión de H_2 inferior hace que la actividad y selectividad disminuyan. Inesperadamente se ha encontrado que la selectividad del catalizador de conformidad con la invención disminuye mucho menos.

TABLA II

Ejemplo/ Experi- mento Compa- rativo	Tipo	Carga de Pd % en peso	Carga de Pt % en peso	Desviación estándar [Pt] por partícula de metal % en peso abs.	Selectividad Máxima para hyam, %N	Actividad mol NO_3^- /g _{met} h.	Rendi- miento
II	Cat. Exp.	8,3	1,9	2,5	81	2,4	1,94
D	10R464 Johnson Matthey	8,1	2,0	5	76	1,05	0,80

Ejemplos III-V y Experimento comparativo E

Los catalizadores con una relación de Pd/Pt de 9:1 suministrados por Engelhardt y un catalizador comercial con una relación Pd/Pt de 8:2 suministrado por Johnson Matthey se ensayaron a 10 bares de H_2 a 0,31 ml de Ge. Se obtuvo una selectividad alta a una actividad aceptable comparada con el experimento E. Los resultados se muestran en la Tabla III

TABLA III

Ejemplo/ Experi- mento Compa- rativo	Tipo	Carga de Pd % en peso	Carga de Pt % en peso	Desviación estándar [Pt] por partícula de metal % en peso abs.	Selectividad Máxima para hyam, %N	Actividad mol NO_3^- /g _{met} h.	Rendi- miento
III	Q086-31	9,3	0,85	2,4	81,0	1,7	1,38
IV	Q086-44	9,2	1,05	2,3	84,5	1,15	0,97
V	Q085-55	8,8	0,95	1,3	84	1,75	1,47
E	10R464 JM	8,1	2,0	5	74,5	1,1	0,82

ES 2 146 354 T3

Ejemplos VI y VII y Ejemplo comparativo F

Los catalizadores con una relación de Pd/Pt de 9:1 fueron suministrados por Engelhard, y un catalizador comercial suministrado por Johnson Matthey con una relación Pd/Pt de 8:2 se ensayaron a 10 bares de H_2 . Las mediciones se tomaron a 0,375 ml de Ge. Los resultados dados en la Tabla IV mostraron que la selectividad se mejora mucho.

TABLA IV

Ejemplo/ Experi- mento Compa- rativo	Tipo	Carga de Pd % en peso	Carga de Pt % en peso	Desviación estándar [Pt] por partícula de metal % en peso abs	Selectividad Máxima para hyam, %N	Actividad mol $NO_5/g_{met.h}$	Rendi- miento
VI	Q086-46	9,0	0,98	2,5	81	0,6	0,49
VII	Q086-44	9,2	1,05	2,3	83,3	0,85	0,71
F	10R464 JM	8,1	2,0	5	76	1,05	0,80

Ejemplos VIII-XI y Experimento comparativo G

Los catalizadores con una relación Pd/Pt de 9:1 y 8:2 fueron suministrados por Engelhard y un catalizador comercial con una relación de Pd/Pt 8:2 suministrado por Johnson Matthey se ensayaron a 10 bares de H_2 a 0,25 ml de Ge. Selectivamente mejoró mucho de nuevo, véanse los resultados en la Tabla V

TABLA V

Ejemplo/ Experi- mento Compa- rativo	Tipo	Carga de Pd % en peso	Carga de Pt % en peso	Desviación estándar [Pt] por partícula de metal % en peso abs	Selectividad Máxima para hyam, %N	Actividad mol $NO_5/g_{met.h}$	Rendi- miento
VIII	Q085-55	8,8	0,95	1,3	79,1	1,96	1,55
IX	Q086-46	9,0	0,98	2,5	81,3	1,14	0,92
X	Q086-44	9,2	1,05	2,3	81,4	1,2	0,98
XI	Engelhard 40748	8,8	0,95	1,7	84,2	0,9	0,75
G	10R464 JM	8,1	2,0	5	70,5	1,57	0,71

*estimación

ES 2 146 354 T3

Ejemplo XII y Experimento comparativo H

Los catalizadores, con las características mostradas en la Tabla VI se ensayaron a 5 bares de H_2 , a 0,25 ml de Ge. Selectivamente se muestran mejoras en la Tabla VI

TABLA VI

Ejemplo/ Experi- mento Compa- rativo	Tipo	Carga de Pd % en peso	Carga de Pt % en peso	Desviación estándar [Pt] por partícula de metal % en peso abs	Selectividad Máxima para hyam, %N	Actividad mol $NO_5/g_{met.h}$	Rendi- miento
XII	Q086-46	9,0	0,98	2,5	79	0,8	0,63
H	10R464 JM	8,1	2,0	5	73	1,0	0,73

80.

80.

ES 2 146 354 T3

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de sal de hidroxilamonio a través de la reducción catalítica de iones nitrato en un medio ácido con hidrógeno, en presencia de un catalizador activado, comprendiendo dicho catalizador partículas de soporte con partículas de metal que contienen paladio y platino, caracterizado porque las concentraciones relativas del paladio y el platino en cada partícula de metal son sustancialmente las mismas, y la concentración de platino en cada partícula de metal tiene una desviación estándar menor que 4% absoluto.
2. Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de platino en cada partícula de metal tiene una desviación estándar menor que 3,5% absoluto.
3. Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 2, caracterizado porque la concentración de platino en cada partícula de metal tiene una desviación estándar menor que 3% absoluto.
4. Un procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque la relación en peso paladio:platino en cada partícula de metal está entre 7:3 y 9,9:0,1.
5. Un procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado porque el material soporte consiste en carbón activado, grafito o sílice.
6. Un procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado porque el tamaño de partícula del soporte es entre $0,1 \mu$ y 50μ .
7. Un procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, caracterizado porque el catalizador se activa por la presencia de uno o más elementos del grupo que consiste de Cu, Ag, Au, Cd, Ga, In, Ti, Ge, Sn, Pb, As, Sb y Bi.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

82

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD VIA PCT**

2020
Bogotá, D.C., 10 de agosto de 2007

Abogada
JIMENA ESCOBAR URIBE
Apoderada

Solicitante: **DSM IP Assets B.V.**

ASUNTO	Radicación	04-8246
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Oficio	9912
	Folios	008

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

- 1.1. Descripción: Folios: 10 a 26
- 1.2. Reivindicaciones: Folios: 73 a 75
- 1.3. Dibujos: Folio : 76
- 1.4. Prioridad: Folio : 40 (Solicitud de la Oficina de Patentes Europea No. 01202671.2 del 12 de julio de 2001)

2. Objeto de la invención

- El título de la solicitud es: **"PROCESO PARA LA PREPARACION DE HIDROXILAMONIO"** (Folio 1)
- La invención propuesta se refiere a un proceso para la preparación de hidroxilamonio por reducción catalítica del nitrato con hidrógeno.

En la reivindicación independiente 1 se define un proceso para la preparación de hidroxilamonio, caracterizado porque dicho proceso comprende:

- a) Alimentar hidrógeno gaseoso a una mezcla de reacción que comprende un medio de reacción acuoso ácido con pH entre 0.5 y 6 y una fase gaseosa que contiene H₂, N₂O, N₂, NO, NO₂, H₂O y/o CH₄;
- b) Reducir catalíticamente, en dicha mezcla de reacción, nitrato con hidrógeno a la forma de hidroxilamonio;
- c) Retirar una mezcla de gases desde la mezcla de reacción, dicha mezcla de gases comprende H₂ y N₂O, N₂, NO, NO₂, H₂O y/o CH₄ y/o compuestos que pueden ser alimentados a la zona de reacción junto con el hidrógeno gaseoso.

- d) Separar al menos parte de N₂O, N₂, NO, NO₂, H₂O y/o CH₄ y/o compuestos que pueden ser alimentados a la zona de reacción junto con el hidrógeno gaseoso de la mezcla de gases, produciendo un gas enriquecido en hidrógeno; y
 - e) Pasar el gas enriquecido en hidrógeno a la zona de hidrogenación.
- Se afirma que es necesario proporcionar un proceso de obtención de hidroxilamonio que presente alta eficiencia, actividad y selectividad.
 - El objeto de la invención definido se catalogó como **C01B 21/14**, según la Clasificación Internacional de Patentes (IPC).

3. Determinación del Estado de la Técnica

Considerando que la fecha de presentación de la primera solicitud de patente de la cual se reivindica prioridad es: **12 de julio de 2001** se buscaron documentos del estado de la técnica relacionados y se encontraron los siguientes:

Nº	Documento	Título	Fecha de Publicación
D1	ES2146354	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SALES DE HIDROXILAMONIO"	14 de mayo de 1997

- Comentarios sobre el estado de la técnica:

Al realizar la investigación del estado de la técnica para el presente caso se encontró que existen diversas propuestas relacionadas con la reducción catalítica de los iones de nitrato en medio ácido para obtener iones de hidroxilamonio y/o sales de este.

En el estado de la técnica se enseña que la reducción catalítica implica la introducción de corrientes de hidrógeno que tienen otros gases como nitrógeno, dióxido de nitrógeno, entre otros, y la introducción de soluciones de nitrato en medio ácido. También se encontró que los productos gaseosos de la reacción son hidrógeno, dióxido de nitrógeno, nitrógeno gaseoso, agua, entre otros, y principalmente, iones y sales de hidroxilamonio tal como se revela en D1.

De otro lado se encontró que también existen otras propuestas de reducción catalítica de óxidos de nitrógeno para formar sales de hidroxilamonio y en algunas propuestas se realizaba recirculación de gases. En otras palabras, la producción de sales de hidroxilamonio se realiza convencionalmente por reducción catalítica a partir de hidrógeno gaseoso y óxidos de nitrógeno o iones de nitrato disueltos en medios ácidos, donde es posible considerar la recirculación como mecanismo de optimización.

4. Análisis de patentabilidad (artículo 14 D486)

4.1. Nivel inventivo (artículo 18 D486)

- De la lectura del capítulo reivindicatorio se comprende que el principio técnico sobre el cual se fundamenta la propuesta consiste en **realizar una mejora** en un proceso para la preparación de hidroxilamonio, donde dicha mejora consiste en la recirculación de parte de los gases emitidos resultantes en la reacción catalítica y la separación de parte de tales gases para enriquecer el hidrógeno de la corriente de forma que pueda pasarse a zonas de hidrogenación o incorporarse de nuevo en la mezcla de la reacción.

Luego de realizar el estudio del estado de la técnica, se encontró que un técnico de nivel medio versado en la materia contiene suficiente información para desarrollar procesos para preparar sales de hidroxilamonio mediante reducción catalítica donde se tiene que alimentar hidrógeno gaseoso a una mezcla de reacción que comprende un medio de reacción acuoso ácido con pH entre 0.5 y 6 y una fase gaseosa que contiene hidrógeno, N₂O, N₂, NO, NO₂, H₂O y/o CH₄, permitir la reducción catalítica de los iones nitrato con hidrógeno para generar iones de hidroxilamonio y retirar la mezcla de gases que comprende hidrógeno y los demás gases antes mencionados. Por lo tanto, **proponer un proceso de preparación de hidroxilamonio donde se realice reducción catalítica como en la solicitud, es algo que un técnico de nivel medio versado en la materia puede desarrollar teniendo acceso a la información contenida en el estado de la técnica** (por ejemplo D1)

Ahora bien, es cierto que un técnico de nivel medio versado en la materia tiene conocimientos sobre la recirculación de corrientes para la optimización de procesos, pero no es posible que derive un mejoramiento como el planteado en la solicitud en estudio.

En la reivindicación independiente 1 de la solicitud en estudio se propone un proceso para la preparación de hidroxilamonio **caracterizándolo** mediante etapas que ya forman parte del estado de la técnica como son la a), b) y c), etapas principales de los proceso de reducción catalítica para obtener iones hidroxilamonio. Dado que la mejora resulta estar en las etapas d) y e), es importante que el señor solicitante considere modificar el preámbulo de la reivindicación independiente 1 de modo que en el nuevo preámbulo se incluyan las etapas a), b) y c), y la parte caracterizante **solamente se conforme** por la mejora, es decir, las etapas d) y e), incluso las condiciones de operación que hacen novedosa la mejora. Esta formalidad es importante porque la parte caracterizante identificará exclusivamente la mejora o aporte novedoso que constituye la solicitud.

5. Conclusión

- Es importante que el señor solicitante realice las modificaciones de la reivindicación independiente 1 según las observaciones realizadas en la presente comunicación.

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la circular única No. 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de División de Nuevas Creaciones

17 AGO 2021

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha _____

CONCEPTO TECNICO No. 1257	EXAMINADOR TECNICO Código No. 202042
-------------------------------------	--