



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N°

05-55405

54 TÍTULO "COMPUESTO DE RELLENO-FIBRA"

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL D21H 17/70

71. SOLICITANTE SPECIALTY MINERALS (MICHIGAN) inc

DOMICILIO BINGHAM FARMS, ESTADO DE MICHIGAN, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. REPRESENTANTE LEGAL ALICIA LLOREDA RICAURTE
T.P. 53.215

22 BOGOTÁ, D.C. 8 JUN 1995



SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
 Radicación: 05353405 00200000 Folios: 95
 Fecha (AMB): 2005-06-08 16:45:33
 Trámite: 011 PCT-PATENT 379 FASE NNCI 411 PRESENTA:
 Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
 PCT
 ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad

☐ Capítulo I. ☒ Capítulo II.

2

SOLICITANTE
 (71)

Nombre: **SPECIALTY MINERALS
 (MICHIGAN) INC.**

Dirección: 30800 Telegraph Road,
 Bingham Farms, Michigan 49080,
 Estados Unidos de América.

Nacionalidad o Domicilio: Bingham
 Farms, Estado de Michigan, Estados
 Unidos de América.

Lugar de Constitución: Estado de
 Michigan, Estados Unidos de América.

Teléfono: 3264270 Fax: 8068701

E-mail: jlcco@lloredacamacho.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐
 C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

REPRESENTANTE
 O APODERADO

Nombre: **ALICIA LLOREDA RICAURTE**

Dirección: Calle 72 No. 5-83 Piso 5º,
 Bogotá, Colombia

Teléfono: 3264270 Fax: 8068701

E-mail: jlcco@lloredacamacho.com

C.C. ☒ NIT ☐
 C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número 39.690.713 TP 53.215

4

INVENTOR(ES)
 (72)

Nombre: Hughes, Geoffrey, Lamar.

Dirección: 1948 Weaversville Road, Northampton, PA 18067.

Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2003/038360

Fecha: 03/12/03

Publicación Internacional No. WO 2004/053228 A3

Fecha: 24/08/04

6

Título (54)

"COMPUESTO DE RELLENO-FIBRA"

7

Clasificación Internacional (51) D21H 17/70

8

Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US

(32) Fecha

09/12/02

(31) Número de Solicitud

10/314,730

9

Comprobante de Pago No. 05 - 39.739

Fecha: 01-08-05

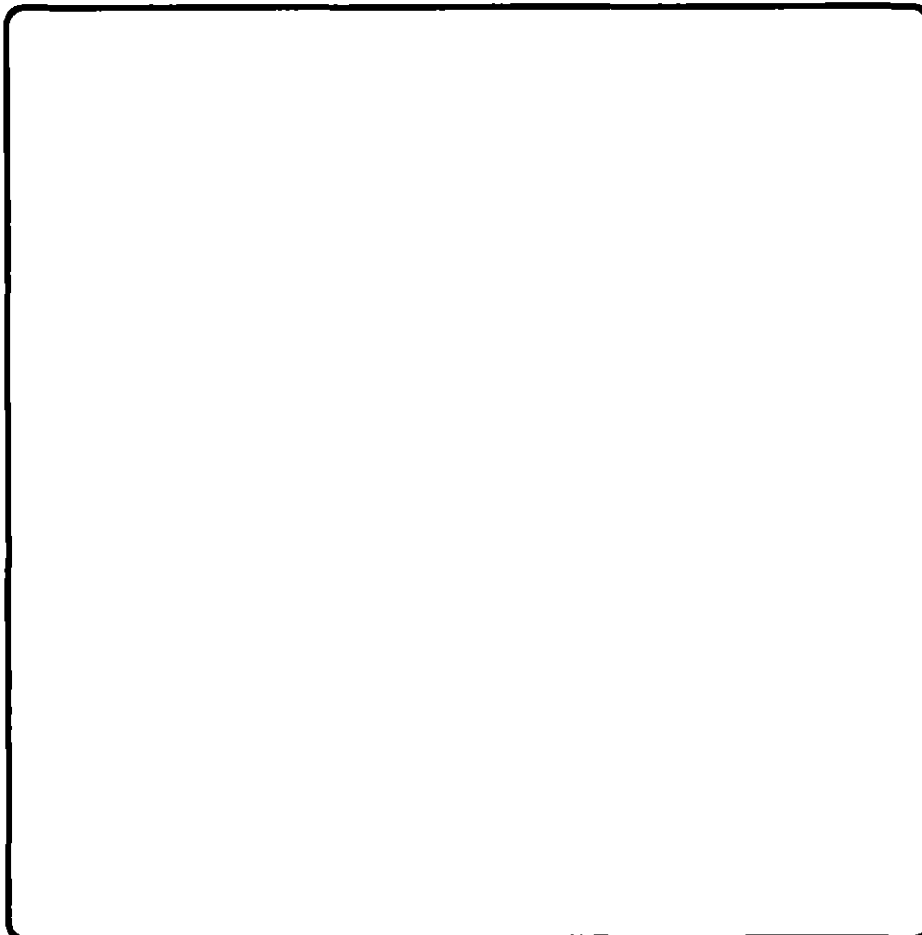
10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Documento de Representación Legal.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones)
- ☒ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☒ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ Arte Final 12X12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros: Reporte de búsqueda internacional con su traducción, Publicación con su traducción, texto y capítulo reivindicatorio como fue originalmente presentado en fase internacional con sus traducciones y anexo explicativo de modificaciones a la descripción y las reivindicaciones.

11

FIGURA CARACTERISTICA:



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: ALICIA LLOREDA RICAURTE

FIRMA:

C.C. 39.690.713 Usaquén . T.P. 53.215 .

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

HIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 39.739
FECHA : JUNIO 1 DE 2005

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 05053405 00030000
Fecha (P.D.): 2005-06-20 16:45:33
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FREE HPCI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVOS CRECIMIENTOS
Folios: 95

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PBO	Vr. PAGO
LLQREDA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	39077533	01/06/2005	9,774,000.00

***** CONCEPTO *****

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

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ANEXO

El documento que acredita la calidad de REPRESENTANTES LEGALES en Bogotá de los doctores **ALICIA LLORED**A y/o **GUSTAVO TAMAYO** y/o **IGNACIO SANTAMARIA** y/o **ENRIQUE ALVAREZ** para TODOS LOS ASUNTOS RELACIONADOS CON LA PROPIEDAD INDUSTRIAL de la sociedad peticionaria, que faculta a cada uno de dichos abogados para actuar individualmente, se está presentando con esta solicitud. En consecuencia, ruego a usted reconocer la personería de cada uno de dichos Representantes Legales para actuar dentro del presente expediente, a fin de que cualquiera de ellos pueda intervenir en cualquier tiempo respecto de la solicitud en él contenida.



ALICIA LLORED A RICAURTE

T.P. No. 53.215

4

TRADUCCION OFICIAL No. 2004-08-27-422 de un documento escrito en Inglés/
español, la cual para efectos del presente lleva el sello personal de Martha Lucia
Arciniegas M., Traductora e Intérprete Oficial en virtud de la Res 1523 /88 del
Ministerio de Justicia.

Legalización de un Poder de Representación Legal conferido a ALICIA LLOREDA
y/o GUSTAVO TAMAYO, y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ
otorgado por **SPECIALTY MINERALS (MICHIGAN) INC.**

Firmado por:

Marvin J. Powell

Consejero General Asistente & Secretario Asistente

Certificación Notarial (Corporación)

Certificación por la cual se certifica la firma precedente.

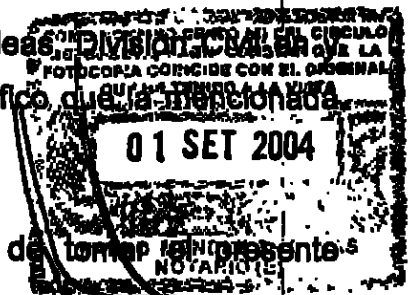
(fdo)

Rosemary Molinaro, Notario Público, Hanover Twp. Condado de Northampton
Comisión vence el 15 Oct. 2005

Commonwealth de Pennsylvania
Condado de Northampton } ss.

Yo Holly Ruggiero, Secretario de la Corte de Common Pleas, Division of
para el mencionado Condado, en virtud del presente certifico que la mencionada
Corte es una Corte de Registro

Yo, ROSEMARY MOLINARO, estaba en el momento de tomar el presente
RECONOCIMIENTO -AFIDÁVIT, un Notario Público en y para el mencionado
Condado y Commonwealth, debidamente comisionado y calificado, y como tal




MARTHA LUCIA ARCINIEGAS M.
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 1523/88 MINIST. CIA

5

autorizado por las leyes del Commonwealth para tomar afidávits, reconocimientos y pruebas y escrituras o títulos de propiedades, inmuebles o bienes susceptibles de ser heredados en el mencionado Commonwealth de Pensilvania; que estoy bien familiarizado con la escritura del mencionado NOTARIO PUBLICO y que su firma en el mencionado RECONOCIMIENTO/AFIDÁVIT es auténtica y que su comisión está fechada Octubre 15, 2002 A. C y que vence en Octubre 15, 2004 A.C.

EN FE DE LO CUAL, firmo y coloco el sello de la mencionada Corte en la Ciudad de Easton, Condado de Northampton, Commonwealth de Pensilvania, el 6 de Agosto del 2004 A.C.

Por (firma ilegible)

Holly Ruggiero, Secretario de la Corte – División Civil / ProtoNotario

APOSTILLA

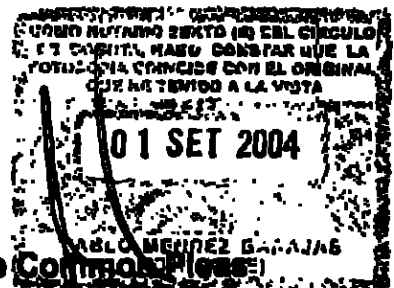
(Convention de La Haye du 5 octubre 1961)

1. País: **Estados Unidos de América**

Este documento público

2. ha sido firmado por **HOLLY RUGGIERO**

3. actuando como **Secretario de la Corte de Common Pleas**



MARTHA LUCIA ARCHIEGAS M.
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 1523/88 MINIST.CIA

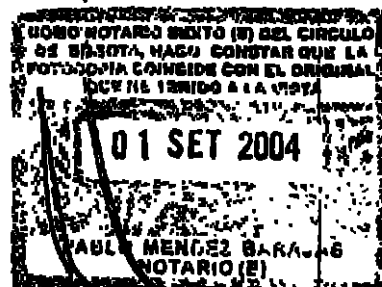
- 6
4. lleva el sello/ del condado del Tribunal de Common Pleas, Condado de
Northampton, Commonwealth de Pensilvania

CERTIFICADO

5. en Harrisburg, Pensilvania 6. el día 18 de Agosto, 2004
7. por Pedro A. Cortes, Secretario del Commonwealth de Pensilvania
8. Certificado No. 200431428
9. Sello/Estampilla 10. Firma (ilegible)
- Pedro A. Cortés

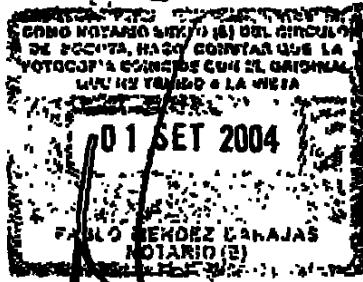
Según mi leal saber y entender esta es una traducción fiel y completa de su
original en Inglés, de la cual se deja copia para futuras referencias.

Martha Lucia Arciniegas
Martha Lucia Arciniegas
MARTHA LUCIA ARCINIEGAS M.
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 1523/88 MINJUSTICIA



MINISTERIO DE
ASUNTO EXTERIORES

256817
Martina Arenizayas
FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2010 A D 32

ELCO
SOLICITUD DE
VIZACIONES
A D.C.

RECIBIDO
25 SET 2004
MEXICO

RECIBIDO
25 SET 2004
MEXICO

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country : United States Of America
2. This public document has been signed by **HOLLY RUGGIERO**
3. acting in the capacity of **CLERK OF THE COURT OF THE COURT OF COMMON PLEAS**
4. bears the seal/stamp **COURT OF COMMON PLEAS, NORTHAMPTON COUNTY, COMMONWEALTH OF PENNSYLVANIA**

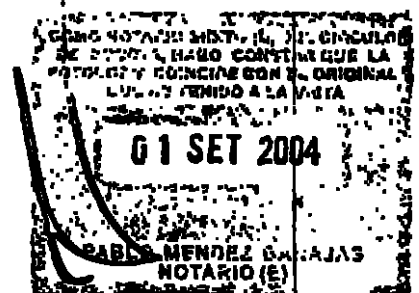
Certified

5. at Harrisburg, Pennsylvania
6. The 18th day of August, 2004
7. by Pedro A. Cortés, Secretary of the Commonwealth of Pennsylvania
8. No : 200431428
9. Seal/Stamp
10. Signature



Pedro A. Cortés

Pedro A. Cortés



Los abajo firmados, **SPECIALTY MINERALS (MICHIGAN) INC.**, una sociedad organizada y existente de conformidad con las leyes del Estado de Michigan, Estados Unidos de América.

con domicilio en **30600 Telegraph Road
Bingham Farms, Michigan 48080,
Estados Unidos de América**

nombramos por el presente a **ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ**, domiciliados en Bogotá, Colombia, con oficinas en dicha ciudad, Calle 72 No. 5-83, piso 8o., nuestros representantes legales y verdaderos en Bogotá, con facultades para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales, con el fin de dar cumplimiento al parágrafo 1o. del artículo 543 del decreto 410 de 1971.

Los doctores **ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ**, o los apoderados que cualquiera de ellos designe, quedan especialmente facultados para representar ante las autoridades colombianas, administrativas, judiciales o de policía, en todos los trámites relativos a la propiedad industrial, a cuyo efecto les facultamos para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al objeto indicado; elevar solicitudes, declaraciones, reclamos, recursos y presentar desistimientos; formular descripciones, enmiendas, limitar el alcance de las solicitudes, presentar oposiciones y apelaciones; instaurar cancelaciones, renunciar total o parcialmente a los registros, abonar todos los impuestos y cuotas y efectuar todo otro pago determinado por la ley; recibir todos los documentos y valores, dando el descargo respectivo; llenar cualesquiera otros requisitos y tomar, en fin, todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de nuestros intereses; y en caso de producirse oposición, pasando los antecedentes a los tribunales, quedan facultados para tomar intervención como demandantes o demandados ante los jueces que sean competentes, pudiendo transar, someter a árbitros, desistir, percibir y apelar, con todas las demás facultades que resulten necesarias, y por el presente declaramos desde ahora válido y bueno cuanto dichos representantes y/o los apoderados que cualquiera de ellos nombre hicieren en nuestro beneficio.

Asimismo, facultamos a los doctores **ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ**, para solicitar en la Oficina de Propiedad Industrial la protocolización de este documento y de cualquier poder que cualquiera de ellos otorgue a nombre nuestro.

Dado y firmado

The undersigned, **SPECIALTY MINERALS (MICHIGAN) INC.**, a corporation organized and existing under the laws of State of Michigan, United States of America.

domiciled at **30600 Telegraph Road
Bingham Farms, Michigan 48080,
United States of America**

hereby appoint, **ALICIA LLOREDA and/or GUSTAVO TAMAYO and/or IGNACIO SANTAMARIA and/or ENRIQUE ALVAREZ**, of Bogotá, Colombia, with offices in said town, Calle 72 No. 5-83, Sixth Floor, our true and legal representatives in Bogotá, with power to receive notifications and to appoint judicial or extrajudicial agents, so as to comply with paragraph 1o. of article 543 of decree 410 of 1971.

Doctors **ALICIA LLOREDA and/or GUSTAVO TAMAYO and/or IGNACIO SANTAMARIA and/or ENRIQUE ALVAREZ**, or the agents by any one of them appointed, are especially empowered to represent us before the administrative, judicial or police authorities of Colombia, in all proceedings pertaining to industrial property, for which purpose we authorize them to take before the said authorities all the necessary steps for the said end; to file petitions, declarations, claims, recourses and withdrawals, to draw up specifications; to file amendments, to limit the scope of applications, file oppositions; file cancellations total or partially waive registrations, to pay all installments and effect all other payments prescribed by law; to receive proper receipts, to comply with all other requirements and, in short, to take all those measures which they may deem fit for the protection of our interests; and in case of opposition, where the proceedings be passed over to the courts, we authorize said agents to act on our behalf, as complainants as well as defendants, before the competent judges, with full powers to make arrangements, to submit to arbitrators, to desist, to collect, to appeal and, in short, with all such further powers as may be required, and we hereby declare from now on as valid and good all that said representatives and/or the agents by any one of them appointed may do for our benefit.

We also authorize Doctors **ALICIA LLOREDA and/or GUSTAVO TAMAYO and/or IGNACIO SANTAMARIA and/or ENRIQUE ALVAREZ**, to apply for protocolization of this document and of any power of attorney by any one of them conferred in our name, before the Office of Industrial Property.

Given and signed this 6th day of August 2004

Marvin J. Powell

Asst. General Counsel & Asst. Secretary

NOTA RY SHOULD EXECUTE OTHER SIDE



9
} ss. I, Holly Ruggiero, Clerk of the Court of Common Pleas, Civil Division, in and for said County, do hereby certify, that said Court is a Court of Record;

that ROSEMARY MOLINARO is, at the time of taking the foregoing ACKNOWLEDGEMENT-AFFIDAVIT a NOTARY PUBLIC, in and for said County and Commonwealth, duly commissioned and qualified, and as such authorized by the laws of the Commonwealth to take acknowledgements and proofs of deeds or conveyances of lands, tenements and hereditaments situate, lying and being in said Commonwealth of Pennsylvania, and that I am well acquainted with the handwriting of said NOTARY PUBLIC and that his/her signature to said ACKNOWLEDGEMENT-AFFIDAVIT is genuine and that

his/her commission is dated OCTOBER 15, 2004 A.D.
and will expire on OCTOBER 15, 2005 A.D.

IN TESTIMONY WHEREOF, I have hereunto set my hand and the seal of the said Court, at the City of Easton, County of Northampton, Commonwealth of Pennsylvania this 6th day of AUGUST, 2004 A.D.

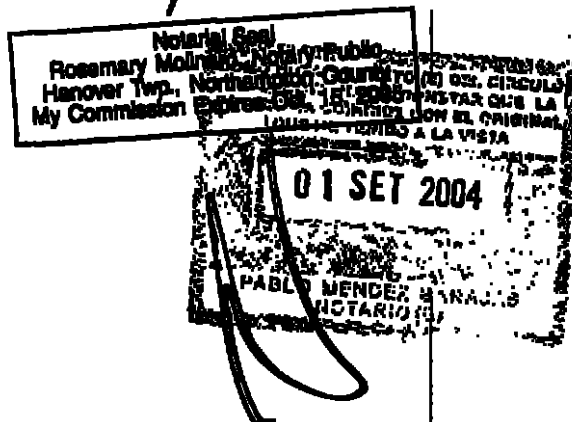
Holly Ruggiero
Holly Ruggiero, Clerk of Court - Civil Division Prothonotary

Estados Unidos de América
 Estado de Pennsylvania (ss)
 Condado de Northampton
 Hoy 6 de Agosto de 2004, compareció
 Marvin J. Powell, a quien conozco y
 de quien me consta que firmó el anterior documento, y
 quien debidamente juramentado declaró y dijo que él
 es
 de SPECIALTY MINERALS (MICHIGAN) INC., la
 compañía nombrada en el documento que antecede,
 una sociedad debidamente organizada y existente
 conforme a las leyes del Estado de Michigan,
 Estados Unidos de América, domiciliada en la
 ciudad de Bingham Farms, Condado de Monroe,
 Estado de Michigan, Estados Unidos de América,
 legalmente constituida para un período de duración
 que aún no ha terminado, que ejerce su objeto social;
 conforme a las leyes del Estado de Michigan,
 Estados Unidos de América; que el declarante está
 autorizado por dicha Compañía para conferir este
 poder; que el sello estampado por él al pie de tal
 poder, en nombre y en representación de la
 expresada Compañía, es el sello oficial de ella; y que
 el objeto para el cual se confiere este instrumento
 está comprendido dentro del de la sociedad.
 El suscrito Notario ha visto los Estatutos de
 incorporación firmados en Bethlehem, Estado de
 Pennsylvania, con fecha , y certifica
 que de conformidad con la legislación de dicho Estado
 la anterior declaración juramentada es prueba
 suficiente de que los hechos sobre que ella versa son
 ciertos o verdaderos, de lo cual da fe.

Notary Public (Notario Público).

United States of America
 State of Pennsylvania (ss)
 County of Northampton
 On this 6th day of August, 2004,
 personally Marvin J. Powell
 came
 to me known, and known to me to be the person who
 signed the foregoing instrument, who being by me
 duly sworn did depose and say that he is the Asst. Gene
 Counsel & Asst. Secretary of Specialty
 MINERALS (MICHIGAN) INC., the company named
 within, a Corporation organized and existing under
 the laws of the State of Michigan, United States of
 America, domiciled at the City of Bingham Farms,
 County of Oakland State of Michigan, United States
 of America, legally constituted for a period of tenure
 not yet expired, which exercises its corporate
 purposes according to the laws of the State of
 Michigan, United States of America; that the
 deponent is authorized by said Company to confer
 this power of attorney; that the seal affixed hereunto
 by the deponent in the name and on behalf of said
 Corporation is the corporate seal thereof; and that the
 purpose for which this instrument is granted is
 included within the corporate purposes of the
 Company.
 The undersigned Notary Public has seen the articles
 of Incorporation of said Corporation executed at
 Bethlehem, State of Pennsylvania, under date of
 , and hereby certifies that under
 the laws of said State the foregoing acknowledgment
 is sufficient proof that the facts therein contained are
 true, which he attests.

Rosemary Molinaro



Quinto folios 12 y B

Targetus

Extracto de publicación folio. 11

REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No.
PCT/US 03/38360

A. CLASIFICACION DE MATERIA

IPC 7 D21H17/70 D21C9/00

Según la Clasificación de Patentes Internacional (CPI) o según la clasificación nacional y la CPI

B. CAMPOS BUSCADOS

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de símbolos de clasificación)

IPC 7 D21H D21C

Documentación buscada fuera de documentación mínima hasta donde dichos documentos se incluyan en los campos buscados

Base de datos electrónica consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, donde sea práctico, buscar términos usados)

EPO-Interno, Dato WPI, PAJ

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Citación de documento, con indicación, donde sea apropiado, de los textos relevantes	Relevante a la reivindicación No.
A	US 5 679 220 A (MATTHEW M C Y SUS COL) 21 de Octubre de 1997 (1997-10-21) citado en la solicitud todo el documento	
A	EP 0 457 235 A (OJI PAPER CO) 21 de Noviembre de 1991 (1991-11-21) todo el documento	
A	& US 5 122 230 A (NAKAJIMA KEIHACHIRO) 16 de Junio de 1992 (1992-06-16) citado en la solicitud	
A	EP 0 930 345 A (METSAB SERLA CORP) 21 de Julio de 1999 (1999-07-21) todo el documento & US 6 156 118 A (SILENTUS PETRI) 5 de Diciembre de 2000 (2000-12-05)	

☒ En el recuadro C se enumeran más documentos.

☒ En el anexo se enumeran miembros de la familia de patentes.

* Categorías especiales de documentos citados:

'A' documento que define el estado general de la técnica el cual no se considera de relevancia particular

'T' documento anterior pero publicado en o después de la fecha de presentación internacional

'L' documento que puede arrojar dudas sobre reivindicaciones de prioridad o que se cita para establecer la fecha de publicación de otra citación u otra razón especial (según se especifica)

'O' documento que se refiere a una revelación oral, uso, exhibición u otros medios

'P' documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero después de la fecha de prioridad reivindicada

'T' documento posterior publicado después de la fecha de presentación internacional o fecha de prioridad y que no está en conflicto con la solicitud pero citado para entender el principio o teoría que sustenta la invención

'X' documento de relevancia particular; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o no puede considerarse que comprende un paso inventivo cuando el documento se toma solo

'Y' documento de relevancia particular; la invención reivindicada no puede considerarse que comprende un paso inventivo cuando el documento se combina con uno o más documentos, siendo dicha combinación obvia para una persona experta en la técnica

'&' documento miembro de la misma familia de patentes

Fecha de la terminación real de la búsqueda internacional

14 de Diciembre de 2004

Fecha de envío por correo del reporte de búsqueda internacional

23/12/2004

Nombre y dirección del correo de ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. No. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax No. (+31-70) 340-3016

Funcionario autorizado

Leroy, A

REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

**Solicitud Internacional No.
PCT/US 03/38360**

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría *	Citación de documento, con indicación, donde sea apropiado, de los textos relevantes	Relevante a la reivindicación No.
A	US 5 731 080 A (COUSIN LAURENT Y SUS COL) 24 de Marzo de 1998 (1998-03-24) citado en la solicitud reivindicaciones	

REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL
Informe sobre miembros de familia de patentes

Solicitud Internacional No.
PCT/US 03/38360

Documento de patente citado en el reporte de búsqueda			Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes			Fecha de publicación
US	5679220	A	21-10-1997	NINGUNO			
EP	0457235	A	21-11-1991	JP	4024299	A	28-01-1992
				JP	4057964	A	25-02-1992
				DE	69125050	D1	17-04-1997
				DE	69125050	T2	16-10-1997
				DE	69131108	D1	12-05-1999
				DE	69131108	T2	25-11-1999
				EP	0457235	A1	21-11-1991
				EP	0643166	A2	15-03-1995
				US	5122230	A	16-06-1992
				US	5158646	A	27-10-1992
US	5122230	A	16-06-1992	JP	4024299	A	28-01-1992
				JP	4057964	A	25-02-1992
				DE	69125050	D1	17-04-1997
				DE	69125050	T2	16-10-1997
				DE	69131108	D1	12-05-1999
				DE	69131108	T2	25-11-1999
				EP	0457235	A1	21-11-1991
				EP	0643166	A2	15-03-1995
				US	5158646	A	27-10-1992
EP	0930345	A	21-07-1999	FI	974297	A	22-05-1999
				AT	246224	T	15-08-2003
				AU	739447	B2	11-10-2001
				AU	9405398	A	10-06-1999
				CA	2254268	A1	21-05-1999
				DE	69816774	D1	04-09-2003
				DE	69816774	T2	03-06-2004
				EP	0930345	A2	21-07-1999
				ES	2205424	T3	01-05-2004
				JP	11217794	A	10-08-1999
				NZ	332838	A	28-04-2000
				US	61561118	A	05-12-2000
US	6156118	A	05-12-2000	FI	974297	A	22-05-1999
				AT	246224	T	15-08-2003
				AU	739447	B2	11-10-2001
				AU	9405398	A	10-06-1999
				CA	2254268	A1	21-05-1999
				DE	69816774	D1	04-09-2003
				DE	69816774	T2	03-06-2004
				EP	0930345	A2	21-07-1999
				ES	2205424	T3	01-05-2004
				JP	11217794	A	10-08-1999
				NZ	332838	A	28-04-2000
US	5731080	A	24-03-1998	FR	2689530	A1	08-10-1993
				US	5824364	A	20-10-1998
				AT	400565	B	25-01-1996
				AT	70993	A	15-06-1995
				BE	1006908	A3	24-01-1995
				CA	2093545	A1	08-10-1993
				CH	686963	A5	15-08-1996
				DE	4311505	A1	14-10-1993
				DK	41793	A	08-10-1993
				ES	2100781	A1	16-06-1997

**Solicitud Internacional No.
PCT/US 03/38360**

Documento de patente citado en el reporte de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 5731080 A		FI 931584 A	08-10-1993
		GB 2265916 A, B	13-10-1993
		IT 1260643 B	22-04-1996
		JP 3187598 B2	11-07-2001
		JP 6158585 A	07-06-1994
		NL 9300612 A, B	01-11-1993
		NO 931326 A	08-10-1993
		PT 101250 A, B	29-04-1994
		SE 506115 C2	10-11-1997
		SE 9301169 A	08-10-1993

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 03/38360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 D21H17/70 D21C9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D21H D21C

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 679 220 A (MATTHEW M C ET AL) ✓ 21 October 1997 (1997-10-21) cited in the application the whole document	
A	EP 0 457 235 A (OJI PAPER CO) 21 November 1991 (1991-11-21) the whole document	
A	& US 5 122 230 A (NAKAJIMA KEIHACHIRO) 16 June 1992 (1992-06-16) cited in the application	
A	EP 0 930 345 A (METSAB SERLA CORP) 21 July 1999 (1999-07-21) the whole document & US 6 156 118 A (SILENIUS PETRI) ✓ 5 December 2000 (2000-12-05)	
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

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

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 December 2004

Date of mailing of the international search report

23/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5018 Patentplan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 851 apo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Leroy, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inventor's Application No
PCT/US 03/38360

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 731 080 A (COUSIN LAURENT ET AL) ✓ 24 March 1998 (1998-03-24) cited in the application claims	

Form PCTAB/210 (continuation of annex sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 03/38360

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5679220 <i>yes</i>	21-10-1997	NONE	
EP 0457235 <i>no</i>	21-11-1991	JP 4024299 A JP 4057964 A DE 69125050 D1 DE 69125050 T2 DE 69131108 D1 DE 69131108 T2 EP 0457235 A1 EP 0643166 A2 US 5122230 A US 5158646 A	28-01-1992 25-02-1992 17-04-1997 16-10-1997 12-05-1999 25-11-1999 21-11-1991 15-03-1995 16-06-1992 27-10-1992
US 5122230 <i>no</i>	16-06-1992	JP 4024299 A JP 4057964 A DE 69125050 D1 DE 69125050 T2 DE 69131108 D1 DE 69131108 T2 EP 0457235 A1 EP 0643166 A2 US 5158646 A	28-01-1992 25-02-1992 17-04-1997 16-10-1997 12-05-1999 25-11-1999 21-11-1991 15-03-1995 27-10-1992
EP 0930345 <i>no</i>	21-07-1999	FI 974297 A AT 246224 T AU 739447 B2 AU 9405398 A CA 2254268 A1 DE 69816774 D1 DE 69816774 T2 EP 0930345 A2 ES 2205424 T3 JP 11217794 A NZ 332838 A US 6156118 A	22-05-1999 15-08-2003 11-10-2001 10-06-1999 21-05-1999 04-09-2003 03-06-2004 21-07-1999 01-05-2004 10-08-1999 28-04-2000 05-12-2000
US 6156118 <i>yes</i>	05-12-2000	FI 974297 A AT 246224 T AU 739447 B2 AU 9405398 A CA 2254268 A1 DE 69816774 D1 DE 69816774 T2 EP 0930345 A2 ES 2205424 T3 JP 11217794 A NZ 332838 A	22-05-1999 15-08-2003 11-10-2001 10-06-1999 21-05-1999 04-09-2003 03-06-2004 21-07-1999 01-05-2004 10-08-1999 28-04-2000
US 5781080 <i>yes</i>	24-03-1998	FR 2689530 A1 US 5824364 A AT 400565 B AT 70993 A BE 1006908 A3 CA 2093545 A1 CH 686963 A5 DE 4311505 A1 DK 41793 A ES 2100781 A1	08-10-1993 20-10-1998 25-01-1996 15-06-1995 24-01-1995 08-10-1993 15-08-1996 14-10-1993 08-10-1993 16-06-1997

Form PCT/IBAR18 (second family version) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

and Application No

PCT/US 03/38360

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5731080	A	FI 931584 A	08-10-1993
		GB 2265916 A ,B	13-10-1993
	yes	IT 1260643 B	22-04-1996
		JP 3187598 B2	11-07-2001
		JP 6158585 A	07-06-1994
		NL 9300612 A ,B,	01-11-1993
		NO 931326 A	08-10-1993
		PT 101250 A ,B	29-04-1994
		SE 506115 C2	10-11-1997
		SE 9301169 A	08-10-1993

Form PCT/ISA/210 (patent family sheet) (January 2004)

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA SEGÚN EL TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de Propiedad Intelectual
Oficina Internacional



(43) Fecha de Publicación

24 de Junio de 2004 (24.06.2004)

(10) Número de Publicación Internacional

PCT

WO 2004/053228 A3

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: D21H 17/70,
D21C 9/00

(74)Agentes: POWELL, Marvin, J.; 1 Highland Avenue,
Bethlehem, PA 18017 (US).

(21) Número de Solicitud Internacional: PCT/US2003/038360

(81) Estados Designados (nacionales): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Fecha de Registro Internacional: 3 de Diciembre de 2003
(03.12.2003)

(25) Idioma de registro: INGLES

(26) Idioma de Publicación: INGLES

(30) Información de Prioridad:
10/314,730 9 de Diciembre de 2002 (09.12.2002) US

(84) Estados Designados (regionales): patente ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR) patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Solicitante: (para todos los estados designados, excepto Estados Unidos de América): SPECIALTY MINERALS (MICHIGAN) INC. [US/US]; 30600 Telegraph Road, Bingham Farms, MI 49080 (US).

Publicado:

(72) Inventores: a

(75) Inventores/Solicitantes (para los Estados Unidos de América únicamente): HUGHES, Geoffrey, Lamar [US/US]; 1946 Weaverville Road, Northampton, PA 18067 (US).

— con reporte de búsqueda internacional

— Antes de la expiración del límite de tiempo para modificar las reivindicaciones y ser publicada de nuevo en el caso de recibo de modificaciones

(88) Fecha de la publicación del reporte de búsqueda internacional:

24 de Febrero de 2005

Para los códigos de dos letras y otras abreviaturas, refiérase a "Las Notas Gulas sobre Códigos y Abreviaturas" que aparecen al comienzo de cada emisión regular de la Gaceta PCT.

(54) Título: "COMPUESTO DE RELLENO-FIBRA"

(57) Resumen: La presente invención está relacionada con un compuesto de relleno- fibra, un proceso para su producción, el uso de este en la fabricación productos de papel o cartón y a un papel producido de este. Más particularmente, la invención se relaciona con un compuesto de relleno-fibra en el cual la morfología y el tamaño de partícula del relleno mineral se establecen antes del desarrollo del enlace a la fibra. Aún más particularmente, la presente invención se relaciona con un compuesto de relleno-fibra de PCC, en donde las propiedades ópticas y físicas deseadas del papel producido de este son reconocidas.

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
24 June 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2004/053228 A3

- (51) International Patent Classification: D21H 17/70, (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/US2003/038360
- (22) International Filing Date: 3 December 2003 (03.12.2003)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 10/314,730 9 December 2002 (09.12.2002) US
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Applicant (for all designated States except US): SPECIALTY MINERALS (MICHIGAN) INC. [US/US]; 30600 Telegraph Road, Bingham Farms, MI 49080 (US).
- (72) Inventor; and
- (75) Inventor/Applicant (for US only): HDGHES, Geoffrey, Lemmer [US/US]; 1946 Weaversville Road, Northampton, PA 18067 (US).
- (74) Agent: POWELL, Marvin, J.; 1 Highland Avenue, Bethlehem, PA 18017 (US).
- Published:
— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- (88) Date of publication of the international search report: 24 February 2005
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 2004/053228 A3

(54) Title: FILLER-FIBER COMPOSITE

(57) Abstract: The present invention relates to a filler-fiber composite, a process for its production, the use of such in the manufacture of paper or paperboard products and to paper produced therefrom. More particularly the invention relates to a filler-fiber composite in which the morphology and particle size of the mineral filler are established prior to the development of the bond to the fiber. Even more particularly, the present invention relates to a PCC filler-fiber composite, wherein the desired optical and physical properties of the paper produced therefrom are realized.

**TEXTO Y CAPITULO REIVINDICATORIO
COMO FUE ORIGINALMENTE PRESENTADO
EN FASE INTERNACIONAL JUNTO CON SU
TRADUCCION**

C MPUESTO DE RELLENO-FIBRA

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención está relacionada con un compuesto de relleno-fibra, un proceso para su producción, el uso de este en la fabricación productos de papel o cartón y a un papel producido de este. Más particularmente, la invención se relaciona con un compuesto de relleno-fibra en el cual la morfología y el tamaño de partícula del relleno mineral se establecen antes del desarrollo del enlace a la fibra. Aún más particularmente, la presente invención se relaciona con un compuesto de relleno-fibra de PCC, en donde las propiedades ópticas y físicas deseadas del papel producido de este son reconocidas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La carga de los rellenos particulados tales como carbonato de calcio, talco y arcilla en las fibras para la fabricación posterior del papel y productos de papel continúa siendo un reto. Se ha usado un número de métodos que tiene algún grado de éxito para dirigir este asunto. Para asegurar que los rellenos permanecen con o dentro de la red de fibra, se han usado ayudas de retención, se ha usado precipitación directa en las fibras, se ha usado un método para unir el relleno directamente a la superficie de la fibra, se ha usado el mezclado de la fibra y el relleno, se ha usado la precipitación entre la pulpa nunca seca, se ha usado el método de relleno de fibra celulósica, se ha usando el mezclado de alto esfuerzo cortante, material fibroso y carbonato de calcio han reaccionado con dióxido de carbono en un contenedor presurizado cerrado, los rellenos han sido atrapados mediante enlace mecánico, se han usado polímeros catiónicamente cargados, y se ha cargado lumen de fibra de pulpa con carbonato de calcio, todos se han usado para retener el relleno en la fibra para el uso posterior en papel. La mayoría de los métodos de retención de fibra son tanto costosos como inefectivos.

Por lo tanto, lo que se necesita es un compuesto de relleno fibra y un método para producirlo que sea tanto efectivo en la retención del relleno como poco costoso de usar para el fabricante de papel.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es producir un compuesto de relleno/fibra. Otro objeto de la presente invención es proveer un método para producir un compuesto de relleno/fibra. Mientras que otro objeto de la presente invención es producir un compuesto de relleno/fibra que mantenga las propiedades físicas tales como resistencia a la tensión, longitud de ruptura y resistencia de enlace interno. Aún un objeto de la presente invención es producir un compuesto de relleno/fibra que mantenga las propiedades ópticas tales como opacidad ISO y dispersión de pigmento. Mientras que aún un objeto de la presente invención es proveer un compuesto de relleno/fibra que sea particularmente útil en los productos de papel y cartón.

TECNICA RELACIONADA

La Pat. U.S. No. 6,156,118 enseña el mezclado de un relleno de carbonato de calcio con fibrillas de noli con un tamaño de P50 o más fino.

La Pat. U.S. No. 5,096,539 enseña la precipitación in situ de un relleno inorgánico con una pulpa nunca seca.

La Pat. U.S. No. 5,223,090 enseña un método para cargar fibra celulósica usando mezclado de alto esfuerzo cortante de pulpa agregada durante la reacción de dióxido de carbono.

La Pat. U.S. No. 5,665,205 enseña un método para combinar una suspensión de pulpa de fibra y una suspensión de sal alcalina en la zona de contacto de un reactor, e inmediatamente contactar la suspensión con dióxido de carbono, y mezclar para precipitar el relleno en las fibras de pulpa secundarias.

La Pat. U.S. No. 5,679,220 enseña un proceso continuo para deposición in situ de rellenos en fibras para hacer papel, en una corriente de

flujo en la cual se aplica esfuerzo cortante a la fase gaseosa para completar la conversión de hidróxido de calcio a carbonato de calcio inmediatamente.

La Pat. U.S. No. 5,122,230 enseña el proceso para modificar las fibras hidrofílicas con una precipitación in situ de sustancia inorgánica sustancialmente insoluble en agua.

La Pat. U.S. No. 5,733,461 enseña un método para recuperar y usar los finos presentes en una corriente de agua residual producida en un proceso de fabricación de papel.

La Pat. U.S. No. 5,731,080 enseña la precipitación in situ, en donde la mayoría de un carbonato de calcio atrapa la microfibrilla mediante enlace mecánico confiable y no confiable sin aglutinantes o ayudas de retención.

La Pat. U.S. No. 5,928,470 enseña el método para hacer pulpa celulósica modificada por óxido de metal o hidróxido de metal.

La Pat. U.S. No. 6,235,150 enseña un método para producir un lumen de fibra de pulpa cargado con carbonato de calcio que tiene un tamaño de partícula de 0.4 micrones a 1.5 micrones.

El problema de asegurar que los materiales de relleno, tales como carbonato de calcio, carbonato de calcio molido, arcilla y talco, permanezcan en las fibras que se usan últimamente en el papel, ha sido sometido a un número de pruebas. Sin embargo, nada en la técnica previa revela un compuesto de relleno fibra en donde la morfología del relleno es predeterminada antes de introducir las fibrillas, un método para su producción, ni su uso en papel o productos de papel.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención está relacionada con un compuesto de relleno-fibra que incluye alimentar un extintor que contiene semilla a un reactor de primera etapa, hacer reaccionar el extintor que contiene semilla en el reactor de primera etapa en presencia de dióxido de carbono para producir una

b

primera suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio, hacer reaccionar la primera suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio en un reactor de segunda etapa en presencia de dióxido de carbono, para producir una segunda suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio, y hacer reaccionar la segunda suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio en un reactor de tercera etapa en presencia de dióxido de carbono y fibrillas para producir un compuesto de relleno-fibra.

En otro aspecto, la presente invención está relacionada con un compuesto de relleno-fibra que incluye alimentar extintor que contiene semilla a un reactor de primera etapa, hacer reaccionar el extintor que contiene semilla en el reactor de primera etapa en presencia de dióxido de carbono para producir una primera suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio, y hacer reaccionar la primera suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio en un reactor de segunda etapa, en presencia de dióxido de carbono y fibrillas para producir un compuesto de relleno-fibra.

En un aspecto adicional, la presente invención está relacionada con un compuesto de relleno-fibra que incluye alimentar extintor que contiene ácido cítrico a un reactor de primera etapa, hacer reaccionar el extintor que contiene ácido cítrico en el reactor de primera etapa en presencia de dióxido de carbono para producir una primera suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio, hacer reaccionar la primera suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio en un reactor de segunda etapa en presencia de dióxido de carbono, para producir una segunda suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio, y hacer reaccionar la segunda suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio en un reactor de tercera etapa en presencia de dióxido de carbono y fibrillas para producir un compuesto de relleno-fibra.

Ya en un aspecto adicional, la presente invención está relacionada con un compuesto de relleno-fibra que incluye alimentar extintor que contiene ácido cítrico a un reactor de primera etapa, hacer reaccionar el

extintor que contiene ácido cítrico en el reactor de primera etapa en presencia de dióxido de carbono para producir una primera suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio, tomar una primera porción de la suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio, adicionar fibrillas y hacerla reaccionar en un reactor de segunda etapa en presencia de dióxido de carbono, para producir un compuesto de carbonato de calcio/fibrilla que sirva como un talón, y tomar una segunda porción de la suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio adicionando fibrillas y surfactante, haciéndola reaccionar en presencia de CO_2 para producir un segundo material de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ /fibrilla parcialmente convertido, y hacer reaccionar el segundo material de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ /fibrilla parcialmente convertido, en presencia de CO_2 , en un reactor de tercera etapa, para producir un compuesto de relleno-fibra.

En aún un aspecto adicional, la presente invención está relacionada con un compuesto de relleno-fibra que incluye alimentar extintor que contiene ácido cítrico a un reactor de primera etapa, hacer reaccionar el extintor que contiene ácido cítrico en el reactor de primera etapa en presencia de dióxido de carbono para producir una primera suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio, tomar una primera porción de la suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio, adicionar fibrillas y hacerla reaccionar en un reactor de segunda etapa en presencia de dióxido de carbono, para producir un compuesto de carbonato de calcio/fibrilla que sirva como un talón, y tomar una segunda porción de la suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio adicionando fibrillas y poliacrilamida, haciéndola reaccionar en presencia de CO_2 para producir un segundo material de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ /fibrilla parcialmente convertido en presencia de CO_2 , en un reactor de tercera etapa, para producir un compuesto de relleno/fibra.

En un aspecto final, la presente invención está relacionada con un compuesto relleno-fibra que incluye alimentar extintor que contiene ácido cítrico a un reactor de primera etapa, hacer reaccionar el extintor que contiene ácido cítrico en el reactor de primera etapa en presencia de dióxido de carbono para producir talón de CaCO_3 , y adicionar extintor que contiene

bicarbonato de sodio al material de talón del reactor de primera etapa en presencia de CO_2 para producir una suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio, y hacer reaccionar la suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio en un reactor de segunda etapa, en presencia de dióxido de carbono y fibrillas, para producir un compuesto de relleno-fibra.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Precipitación de PCC con Morfologías Diferentes

Reactor de Tanque de Agitación de Flujo Continuo (CFSTR)

Morfología Escalenoédrica

El primer paso en este proceso involucra hacer un extintor de leche de cal altamente reactiva $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y tamizarlo en malla -325. Este extintor es luego adicionado a un reactor agitado, llevado a una temperatura de reacción deseada, se agregó 0.1 por ciento de ácido cítrico al extintor para inhibir la formación de aragonita, y reaccionó con gas CO_2 . La reacción marcha de 10 por ciento a 40 por ciento de la forma a través de cuyo punto la reacción se detiene. Esto produce una suspensión $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ parcialmente convertida (aproximadamente 20 por ciento de sólidos en peso), que es luego alimentada en un recipiente de reacción a una velocidad que coincide con la gasificación de CO_2 para mantener una conductividad dada (saturación iónica) para producir un cristal escalenoédrico. Esta reacción continua hasta que se alcanza la estabilización del proceso. El producto hecho una vez se alcanza la estabilización (aproximadamente 95 por ciento convertido) es luego mezclado con fibrillas diluidas (aproximadamente 1.5 por ciento de concentración) y agua. Esta mezcla luego reacciona con gas CO_2 hasta el punto final de pH 7.0. El producto fabricado usando este método puede contener de aproximadamente 0.2 por ciento a aproximadamente 99.8 por ciento de PCC escalenoédrico con respecto a las fibrillas, 3 por ciento a 5 por ciento de sólidos totales.

El producto tiene un área de superficie específica de aproximadamente 5 metros cuadrados por gramo a aproximadamente 11

metros cuadrados por gramo; los sólidos producto de aproximadamente 3 por ciento a aproximadamente 5 por ciento y un contenido de PCC de aproximadamente 0.2 por ciento a aproximadamente 99.8 por ciento, y es predominantemente de morfología escalenoédrica.

Morfología Aragonítica

El primer paso en este proceso involucra hacer un extintor de leche de cal altamente reactiva $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y tamizarlo en malla -325. La concentración de este extintor es de aproximadamente 15 por ciento en peso. Este extintor es luego adicionado a un reactor agitado, llevado a una temperatura de reacción deseada, aproximadamente 0.05 por ciento a aproximadamente 0.04 por ciento de aditivo es adicionado para dirigir la morfología y el tamaño, y reaccionó con gas CO_2 . La reacción marcha de 10 por ciento a 40 por ciento de la forma a través de cuyo punto la reacción se detiene. Esto produce una suspensión $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ parcialmente convertida, que es luego alimentada en un recipiente de reacción a una velocidad que coincide con gasificación de CO_2 para mantener una conductividad dada (saturación iónica) para producir un cristal acicular, aragonítico. La reacción continúa hasta que se alcanza la estabilización del proceso. El producto hecho una vez se alcanza la estabilización (aproximadamente 95 por ciento de carbonato de calcio) es mezclado con fibrillas diluidas (aproximadamente 1.5 por ciento de concentración) y agua. El carbonato de calcio y las fibrillas luego reaccionan con gas CO_2 hasta el punto final de pH 7.0. El producto fabricado usando este método contiene de aproximadamente 0.2 por ciento a aproximadamente 99.8 por ciento de PCC aragonítico con respecto a las fibrillas, aproximadamente 3 por ciento a 5 por ciento de sólidos totales.

El producto tiene un área de superficie específica de aproximadamente 5 metros cuadrados por gramo a aproximadamente 8 metros cuadrados por gramo; los sólidos producto de aproximadamente 3 por ciento a aproximadamente 5 por ciento en peso y un contenido de PCC de aproximadamente 0.2 por ciento a aproximadamente 99.8 por ciento con respecto a las fibrillas, y tiene una morfología predominantemente aragonítica.

Morfología Romboédrica

El primer paso en este proceso involucra hacer un extintor de leche de cal altamente reactiva $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que es tamizado en malla -325 y tiene una concentración de aproximadamente 20 por ciento en peso. Se adiciona ácido cítrico al 0.1 por ciento para inhibir la formación de aragonita. Una porción de este extintor es adicionada a un reactor agitado, llevada a una temperatura de reacción deseada y carbonatada con gas CO_2 . La reacción procede a conductividad mínima produciendo un "talón". Un "talón" se define como un cristal de carbonato de calcio totalmente convertido con un tamaño promedio típicamente en el rango de aproximadamente 1 micrón a aproximadamente 2.5 micrones con cualquier morfología de cristal. Se agrega bicarbonato de sodio al resto del extintor no usado en la fabricación del material de "talón". Este extintor y CO_2 se agregan al material "talón" a una velocidad de gasificación de CO_2 para mantener una conductividad dada (saturación iónica) para producir un cristal romboédrico. La reacción continúa hasta que se alcanza la estabilización del proceso. Una vez alcanzada la estabilización del proceso, este producto (aproximadamente 90 por ciento a 95 por ciento convertido) es mezclado con fibrillas diluidas (aproximadamente 1.5 por ciento de concentración) y agua. Se agrega CO_2 adicional hasta un punto final de pH 7.0. El producto fabricado usando este método contiene de aproximadamente 0.2 por ciento a aproximadamente 99.8 por ciento de PCC romboédrico con respecto a las fibrillas y es de aproximadamente 3 por ciento a 5 por ciento de sólidos totales.

El producto tiene un área de superficie específica de aproximadamente 5 metros cuadrados por gramo a aproximadamente 8 metros cuadrados por gramo; los sólidos producto de aproximadamente 3 por ciento a aproximadamente 5 por ciento; y un contenido de PCC de aproximadamente 0.2 por ciento a aproximadamente 99.8 por ciento, y tiene una morfología predominantemente romboédrica.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos pretenden ejemplificar la invención y no pretenden limitar el alcance de la invención.

EJEMPLO 1
PCC ESCALENOÉDRICO

15 litros de agua reaccionaron con 3 kg de CaO a 50 grados Celsius produciendo un extintor de Ca(OH)_2 al 20 por ciento en peso. El extintor de Ca(OH)_2 fue luego tamizado en malla -325 produciendo un extintor tamizado que fue transferido a un primer recipiente de reacción de acero inoxidable de doble chaqueta de 30 litros, con una agitación de 615 revoluciones por minuto (rpm). Se agregó 0.1 por ciento de ácido cítrico, en peso con respecto al CaCO_3 total a ser producido, al extintor tamizado en un recipiente de reacción de 30 litros, y la temperatura de los contenidos se llevó a 40 grados Celsius. Se inició la adición de 20 por ciento de gas CO_2 en aire (14.83 litros de CO_2 estándar minuto/59.30 litros de aire estándar minuto) al recipiente de reacción de 30 litros para producir una suspensión 2:1 de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$. En este punto se detuvo la gasificación con CO_2 y la suspensión se transfirió a un recipiente agitado de almacenamiento de 20 litros.

2 litros de la suspensión 2:1 de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$ se transfirieron a un primer recipiente de reacción agitado (1250 rpm) de 4 litros, de acero inoxidable, de doble chaqueta. La temperatura se llevó a 51 grados Celsius y 20 por ciento de gas CO_2 en aire (1.41 litros de CO_2 estándar minuto/5.64 litros de aire estándar minuto) se agregó al primer recipiente de reacción de 4 litros hasta que se alcanzó un pH de 7.0, produciendo una suspensión de CaCO_3 . Una vez se alcanzó un pH de 7.0, se empezó la adición de la suspensión 2:1 de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$ del recipiente de almacenamiento de 20 litros, al primer recipiente de reacción de 4 litros, mientras se continuó la adición de 20 por ciento de gas CO_2 en aire (1.41 litros de CO_2 estándar minuto/5.64 litros de aire estándar minuto) al primer recipiente de reacción de 4 litros, para mantener una conductividad de aproximadamente 90 por ciento de saturación iónica. La adición de suspensión de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$ y CO_2 al primer recipiente de reacción de 4 litros continuó por aproximadamente 12 horas hasta que las propiedades físicas del producto permanecieron esencialmente sin cambios, produciendo una suspensión de CaCO_3 que se convirtió a aproximadamente al 98 por ciento. Se transfirieron 0.18 litros de la suspensión al 98 por ciento de CaCO_3 a un



segundo recipiente de reacción agitado (1250 rpm) de 4 litros, de acero inoxidable de doble chaqueta, se adicionaron 0.66 litros de fibras celulósicas al 3.8 por ciento en peso seco y se diluyeron al 1.5 por ciento de consistencia. Esta mezcla de suspensión de CaCO_3 y fibra reaccionó con 20 por ciento de CO_2 en aire (1.41 litros de CO_2 estándar minuto/5.64 litros de aire estándar minuto) para producir un compuesto de relleno de CaCO_3 /fibra. El relleno de carbonato de calcio tenía una morfología predominantemente escalenoédrica.

EJEMPLO 2

PCC ARAGONITICO

10.5 litros de agua reaccionaron con 2.1 kg de CaO a 50 grados Celsius produciendo un extintor de Ca(OH)_2 al 15 por ciento en peso. El extintor de Ca(OH)_2 fue luego tamizado en malla -325 produciendo un extintor tamizado que fue transferido a un recipiente de reacción de acero inoxidable de doble chaqueta de 30 litros, con una agitación de 615 rpm. Se agregó 0.1 por ciento en peso de una semilla aragonítica de área de superficie alta (HSSA) (área de superficie ~40 metros cuadrados por gramo, aproximadamente 25 por ciento de sólidos), al recipiente de reacción de 30 litros, y la temperatura de los contenidos se llevó a 51 grados Celsius. Una "semilla" se define como un cristal aragonítico totalmente convertido que ha sido terminado y moldeado a un área de superficie alta (i.e., más de 30 metros cuadrados por gramo y típicamente un tamaño de partícula de 0.1 a 0.4 micrones). Se inició la adición de 10 por ciento de gas CO_2 en aire (5.24 litros de CO_2 estándar minuto/47.12 litros de aire estándar minuto) al recipiente de reacción de 30 litros, de acero inoxidable de doble chaqueta por un período de 15 minutos, después del cual la concentración de CO_2 se aumentó a 20 por ciento en aire (10.47 litros de CO_2 estándar minuto/41.89 litros de aire estándar minuto) por 15 minutos adicionales, produciendo una suspensión 2.3:1 de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$. En cuyo tiempo se detuvo la gasificación con CO_2 . La suspensión 2.3:1 de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$ se transfirió a un recipiente agitado de almacenamiento de 20 litros. 2 litros de la suspensión 2.3:1 de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$ se transfirieron a un primer recipiente de reacción agitado de 4 litros, de acero inoxidable, de doble chaqueta con agitación ajustada a 1250 rpm, y la temperatura se llevó a 52 grados Celsius.

Se inició la adición de 20 por ciento de gas CO_2 en aire (1.00 litros de CO_2 estándar minuto/3.99 litros de aire estándar minuto) al primer recipiente de reacción de 4 litros, y la reacción continuó hasta que se alcanzó un pH de 7.0, produciendo una suspensión de CaCO_3 al 100 por ciento. La temperatura de la suspensión de CaCO_3 al 100 por ciento del primer recipiente de reacción de 4 litros se llevó a 63 grados Celsius. Se inició la adición de la suspensión 2.3:1 de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ del recipiente de almacenamiento de 20 litros, al recipiente de reacción de 4 litros, mientras se continuó la adición de 20 por ciento de gas CO_2 en aire (1.00 litros de CO_2 estándar minuto/3.99 litros de aire estándar minuto) al primer recipiente de reacción de 4 litros, manteniendo una conductividad de aproximadamente 90 por ciento de saturación iónica. Se continuó la reacción por aproximadamente 9 horas hasta que las propiedades físicas del producto resultante permanecieron esencialmente sin cambios, produciendo una suspensión de CaCO_3 a aproximadamente 98 por ciento en peso.

Se transfirieron 0.35 litros de la suspensión al 98 por ciento de CaCO_3 a un segundo recipiente de reacción agitado (1250 rpm) de 4 litros, de acero inoxidable de doble chaqueta, se adicionaron 0.66 litros de fibras celulósicas al 3.8 por ciento en peso y se agregó 1.0 litro de agua al segundo reactor de 4 litros produciendo una mezcla de CaCO_3 /fibra al 1.5 por ciento en peso. Se agregó 20 por ciento de CO_2 en aire adicional (1.00 litros de CO_2 estándar minuto/3.99 litros de aire estándar minuto) al segundo recipiente de reacción de 4 litros hasta que se alcanzó un pH de 7.0, tiempo en el cual la reacción se completó produciendo un compuesto de CaCO_3 /fibra. El compuesto consistió de aproximadamente 75 por ciento de PCC aragonítico a fibra.

EJEMPLO 3

PCC ROMBOEDRICO

15 litros de agua reaccionaron con 3 kg de CaO a 50 grados Celsius produciendo un extintor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al 20 por ciento en peso. El extintor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fue luego tamizado en malla -325 produciendo un extintor tamizado que fue transferido a un recipiente de almacenamiento de 20 litros. Se transfirieron 2 litros del extintor tamizado desde el recipiente de almacenamiento de 20 litros a un primer recipiente de reacción de 4 litros,

agitado, de acero inoxidable y doble chaqueta, y se inició la agitación a 1250 rpm. Se agregó 0.03 por ciento de ácido cítrico en peso con respecto al CaCO_3 teórico al recipiente de reacción de 4 litros, y la temperatura de los contenidos se elevó a 50 grados Celsius. Se agregó 20 por ciento de gas CO_2 en aire (1.44 litros de CO_2 estándar minuto/5.77 litros de aire estándar minuto) al primer recipiente de reacción de 4 litros hasta que se alcanzó un pH de 7.0 produciendo una suspensión al 100 por ciento de CaCO_3 . Al extintor tamizado en el recipiente de almacenamiento de 20 litros se le agregó una solución al 1.3 por ciento en peso de Na_2CO_3 con base en el rendimiento teórico de CaCO_3 , produciendo un extintor de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$. Se aumentó la temperatura de los contenidos del primer recipiente de reacción de 4 litros a aproximadamente 68 grados Celsius, y se inició la adición del extintor de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ del recipiente de almacenamiento de 20 litros, al recipiente de reacción de 4 litros, mientras se continuó con la adición de 20 por ciento de gas CO_2 en aire (1.44 litros de CO_2 estándar minuto/5.77 litros de aire estándar minuto) al primer recipiente de reacción de 4 litros manteniendo una conductividad de aproximadamente 50 por ciento de saturación iónica. Se continuó la adición del extintor de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ y CO_2 por aproximadamente 12 horas, hasta que las propiedades físicas del producto resultante permanecieron esencialmente sin cambios, produciendo una suspensión de CaCO_3 de aproximadamente 98 por ciento en peso.

Se transfirieron 0.22 litros de la suspensión al 98 por ciento de CaCO_3 a un segundo recipiente de reacción de 4 litros, agitado (1250 rpm), de acero inoxidable de chaqueta dual y se adicionaron 0.66 litros de fibras celulósicas al 3.8 por ciento en peso y 1.0 litro de agua al segundo reactor de 4 litros produciendo una mezcla de CaCO_3 /fibra al 1.5 por ciento en peso. Se agregó 20 por ciento de CO_2 en aire adicional (1.44 litros de CO_2 estándar minuto/5.77 litros de aire estándar minuto) al segundo recipiente de reacción de 4 litros hasta que se alcanzó un pH de 7.0, tiempo en el cual la reacción se completó, produciendo un compuesto de CaCO_3 /fibra de aproximadamente 3.4 por ciento en peso. El carbonato de calcio tenía una morfología predominantemente romboédrica.

EJEMPLO 4
CFSTR ESCALENOEDRICO

15 litros de agua reaccionaron con 3 kg de CaO a 48 grados Celsius para producir un extintor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se agregó un adicional de 6 litros de agua produciendo un extintor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al 20 por ciento en peso. El extintor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al 20 por ciento fue tamizado en malla -325 y transferido a un recipiente de reacción de acero inoxidable de doble chaqueta de 30 litros, con una agitación de 615 rpm. Se agregó 0.015 por ciento de ácido cítrico, en peso con respecto al CaCO_3 teórico a ser producido, al recipiente de reacción de 30 litros, y la temperatura de los contenidos se llevó a 36 grados Celsius. Se inició la adición de 20 por ciento de gas CO_2 en aire (13.72 litros de CO_2 estándar minuto/54.89 litros de aire estándar minuto) al recipiente de reacción de 30 litros para producir una suspensión 5:1 de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$. Se detuvo la gasificación con CO_2 y la suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ se transfirió a un recipiente agitado de almacenamiento de 20 litros.

En un recipiente de almacenamiento agitado de 4 litros, se combinaron 0.25 litros de la suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ con 0.66 litros de fibrillas al 3.8 por ciento en peso, y con 1.09 litros de agua, haciendo un material de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3/\text{fibrilla}$. Se transfirieron 2 litros del material de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3/\text{fibrilla}$ a un recipiente de reacción agitado (1250 revoluciones por minuto) de 4 litros, y la temperatura se llevó a 55 grados Celsius y se carbonató con 20 por ciento de CO_2 en aire (1.30 litros de CO_2 estándar minuto/5.23 litros de aire estándar minuto) hasta un pH de 7.0 produciendo un compuesto $\text{CaCO}_3/\text{fibrilla}$. Se prepararon 16 litros de fibrillas al 1.5 por ciento en peso, y un recipiente separado de 10 litros de agua. Al recipiente de reacción de 4 litros se le inició la adición de la suspensión $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ del recipiente agitado de almacenamiento de 20 litros, junto con la mezcla de fibrilla de consistencia 1.5 por ciento, a 172.05 ml por minuto, junto con 31.21 ml por minuto de agua adicional mientras se mantiene el flujo de gas CO_2 (1.30 litros de CO_2 estándar minuto/5.23 litros de aire estándar minuto) a una velocidad que mantiene la conductividad en aproximadamente 90 por ciento de saturación iónica, mientras que se mantiene el balance de masa de aproximadamente 4 por ciento a 5 por ciento de sólidos totales.

Esta reacción continuó hasta que las propiedades físicas del producto permanecieron esencialmente sin cambios. La adición del material desde el recipiente de almacenamiento se detuvo, mientras que continuó la adición de CO_2 , y el material en el recipiente de reacción agitado de 4 litros se llevó hasta un pH de 7.0, tiempo en el cual la adición de CO_2 se detuvo produciendo un compuesto 2.2:1 de CaCO_3 /fibrilla, y el CaCO_3 tenía una morfología escalenoédrica bien definida.

EJEMPLO 5

CFSTR ESCALENOEDRICO/RECICLO/SUFRACTANTE

15 litros de agua reaccionaron con 3 kg de CaO a 48 grados Celsius para producir un extintor de Ca(OH)_2 , se agregó un adicional de 6 litros de agua produciendo un extintor de Ca(OH)_2 al 20 por ciento en peso. El extintor de Ca(OH)_2 al 20 por ciento fue tamizado en malla -325 y transferido a un recipiente de reacción de 30 litros (615 revoluciones por minuto). Se agregó 0.015 por ciento de ácido cítrico, en peso con respecto al CaCO_3 teórico total a ser producido, al recipiente de reacción de 30 litros, y la temperatura de los contenidos se llevó a 35 grados Celsius. Se inició la adición de 20 por ciento de gas CO_2 en aire (14.08 litros de CO_2 estándar minuto/56.30 litros de aire estándar minuto) al recipiente de reacción de 30 litros para producir una suspensión 5:1 de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$. En este punto se detuvo la gasificación con CO_2 y la suspensión de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$ se transfirió a un recipiente agitado de almacenamiento de 20 litros.

En un recipiente de almacenamiento agitado de 4 litros, se combinaron 0.25 litros de la suspensión de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$ con 0.66 litros de fibrillas al 3.8 por ciento en peso, y con 1.09 litros de agua, haciendo 2 litros de material de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$ /fibrilla.

Se transfirieron 2 litros del material de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$ /fibrilla a un recipiente de reacción agitado (1250 revoluciones por minuto) de 4 litros, de acero inoxidable y doble chaqueta, y la temperatura se llevó a 58 grados Celsius. El material de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$ /fibrilla reaccionó con 20 por ciento

de CO₂ en aire (1.30 litros de CO₂ estándar minuto/5.23 litros de aire estándar minuto) hasta un pH de 7.0.

En este punto se prepararon 16 litros de fibrillas al 1.5 por ciento en peso (6.32 litros de fibrillas a una consistencia del 3.8 por ciento y 9.68 litros de agua) y un recipiente separado de 10 litros de agua. Se adicionó 0.04 por ciento de surfactante con base en el volumen de fibras a la consistencia de 1.5 por ciento.

Una vez se alcanzó un pH de 7.0 en el recipiente de reacción de 4 litros, se inició la adición del resto de la suspensión 5:1 de Ca(OH)₂/CaCO₃ del recipiente de almacenamiento agitado de 20 litros, con un flujo de la mezcla de fibrilla al 1.5 por ciento, a 176.48 ml por minuto, y con 32.00 ml por minuto de agua, del recipiente de 10 litros al recipiente de reacción de 4 litros mientras se mantenía el flujo de gas de CO₂ (1.30 litros de CO₂ estándar minuto/5.23 litros de aire estándar minuto) a una velocidad que mantiene la conductividad en aproximadamente 90 por ciento de saturación iónica, mientras que se mantiene el balance de masa de aproximadamente 4 por ciento a 5 por ciento de sólidos totales. Se continuó la adición del material del recipiente de almacenamiento agitado al recipiente de reacción hasta que las propiedades físicas del producto permanecieron esencialmente sin cambios. En este punto la adición de material desde el recipiente de almacenamiento se detuvo, mientras que continuó la adición de CO₂ hasta un pH de 7.0, tiempo en el cual la adición de CO₂ se detuvo. Esto produjo un compuesto 2.33:1 de CaCO₃/fibrilla, teniendo el carbonato de calcio una morfología escalenoédrica bien definida.

EJEMPLO 6

CFSTR ESCALENOEDRICO/POLIACRILAMIDA

15 litros de agua reaccionaron con 3 kg de CaO a 48 grados Celsius produciendo un extintor de Ca(OH)₂, se agregó un adicional de 6 litros de agua produciendo un extintor de Ca(OH)₂ al 20 por ciento en peso. El extintor de Ca(OH)₂ al 20 por ciento fue tamizado en malla -325 produciendo un extintor tamizado que fue transferido a un recipiente de reacción agitado, de 30 litros (615 rpm). Se agregó 0.1 por ciento de ácido cítrico, en peso

con respecto al CaCO_3 teórico total a ser producido, al recipiente de reacción de 30 litros, y la temperatura de los contenidos se llevó a 50 grados Celsius. Se inició la adición de 20 por ciento de gas CO_2 en aire (15.01 litros de CO_2 estándar minuto/60.06 litros de aire estándar minuto) al recipiente de reacción de 30 litros produciendo una suspensión 5:1 de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$. Se detuvo la gasificación con CO_2 y la suspensión se transfirió a un recipiente agitado de almacenamiento de 20 litros. A un recipiente agitado de 4 litros, se le agregaron 0.31 litros de la suspensión de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$, 0.60 litros de fibrillas en consistencia del 3.8 por ciento, y 1.09 litros de agua para producir un material de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3/\text{fibrilla}$. 2 litros del material de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3/\text{fibrilla}$ se transfirieron a un recipiente de reacción agitado (1250 revoluciones por minuto) de 4 litros, y la temperatura se llevó a 51 grados Celsius. Se inició la adición de 20 por ciento de CO_2 en aire (1.34 litros de CO_2 estándar minuto/5.34 litros de aire estándar minuto) hasta que se alcanzó un pH de 7.0, produciendo un compuesto de $\text{CaCO}_3/\text{fibrilla}$.

En este punto se prepararon 16 litros de fibrillas al 1.5 por ciento en peso (6.32 litros de fibrillas a una consistencia del 3.8 por ciento y 9.68 litros de agua) y un recipiente separado de 10 litros de agua. Se adicionó 0.05 por ciento de poliacrilamida catiónica (Percol 292) con base en el volumen de fibrillas a consistencia de 1.5 por ciento.

Una vez se alcanzó un pH de 7.0 en el recipiente de reacción de 4 litros, se inició la adición del resto de la suspensión 5:1 de $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaCO}_3$ del recipiente de almacenamiento agitado de 20 litros, con un flujo de la mezcla de fibrilla al 1.5 por ciento de 90 ml por minuto, junto con 48.5 ml por minuto de agua adicional, al recipiente de reacción agitado de doble chaqueta, de 4 litros mientras se mantenía el flujo de gas de CO_2 (1.30 litros de CO_2 estándar minuto/5.23 litros de aire estándar minuto) a una velocidad que mantiene el nivel de conductividad en aproximadamente 90 por ciento de saturación iónica, y mantiene el balance de masa de la reacción para mantener una concentración de producto a aproximadamente 4 por ciento a 5 por ciento de sólidos. Se continuó la adición del material del recipiente de almacenamiento agitado al recipiente de reacción hasta que las propiedades físicas del producto permanecieron esencialmente sin cambios. La adición de material desde el recipiente de almacenamiento se detuvo, mientras que continuó la adición de CO_2 hasta un pH de 7.0, tiempo en el cual la adición

de CO₂ se detuvo produciendo un compuesto 3.34:1 de CaCO₃/fibrilla, teniendo el PCC una morfología escalenoédrica bien definida.

DEFINICION DE FIBRILLA

Una fibrilla se produce mediante el refinamiento (cualquier refinador de pulpa conocido en la industria de procesamiento de pulpa) de celulosa y/o fibra de pulpa mecánica. Las fibrillas son típicamente de 0.1 a 2 micrones de espesor, y de 10 a 400 micrones de longitud, y adicionalmente se preparan según la Pat. U.S. No. 6,251,222, que está incorporada aquí para referencia.

La fibra de control de la presente invención se refinó en el Empire State Paper Research Institute (ESPRI) usando un refinador Escher-Wyss (cónico) a un RS de 80° (libertad). Medido mediante un analizador de calidad de fibra (usando medios aritméticos), la fibra de control midió 200-400 micrones.

COMO SE HIZO EL RELLENO/FIBRA DE CONTROL

Produzca un extintor de 15% de sólidos y mezcle con fibrillas (~1.5% de consistencia). Hágalos reaccionar en presencia de CO₂ hasta un punto final de pH 7.0 produciendo un compuesto de relleno/fibra con un área de superficie de 6-11 m²/g (~60 a 80% de PCC, pero puede tener más o menos de compuesto).

TABLA 1

Propiedades Físicas de Longitud de Ruptura en Metros

<i>Niveles de carga de Relleno</i>	<i>Relleno/fibra escalenoédrico</i>	<i>Relleno/fibra aragonítico</i>	<i>Relleno/fibra romboédrico</i>	<i>Relleno/fibra de control</i>
20	4,021	4,599	4,312	4,245
25	3,799	4,358	3,813	3,175
30	3,280	3,674	3,871	2,998

TABLA 2

Propiedades Físicas de Resistencia a la Tensión en kN/m

Niveles de carga de Relleno	Relleno/fibra escalenoédrico	Relleno/fibra aragonítico	Relleno/fibra romboédrico	Relleno/fibra de control
20	3.062	3.555	3.397	3.382
25	3.124	3.324	2.999	3.021
30	2.658	2.785	3.005	2.488

TABLA 3

Propiedades Físicas de Resistencia de Enlace Interno en pie-lb

Niveles de carga de Relleno	Relleno/fibra escalenoédrico	Relleno/fibra aragonítico	Relleno/fibra Romboédrico	Relleno/fibra de control
20	237.70	264.07	283.13	255.67
25	263.20	285.95	251.65	256.95
30	242.63	248.60	273.65	249.53

La morfología del compuesto relleno/fibra controlado mostró propiedades físicas equivalentes o mayores (i.e., resistencia a la tensión, longitud de ruptura y resistencia de enlace interno) según se comparó con el relleno/fibra de control.

TABLA 4

Propiedades Ópticas de Opacidad ISO

Niveles de carga de Relleno	Relleno/fibra escalenoédrico	Relleno/fibra aragonítico	Relleno/fibra romboédrico	Relleno/fibra de control
20	89.20	88.20	87.38	88.18
25	89.93	89.15	88.78	89.55
30	90.95	90.40	89.68	90.83

TABLA 5***Propiedades Ópticas de Dispersión de Pigmento***

<i>Niveles de carga de Relleno</i>	Relleno/fibra escalenoédrico	Relleno/fibra aragonítico	Relleno/fibra romboédrico	Relleno/fibra de control
20	60.15	55.47	55.08	58.55
25	64.90	62.40	61.10	65.40
30	70.55	69.55	65.80	73.13

La morfología del compuesto relleno/fibra controlado mostró propiedades ópticas equivalentes o mayores (i.e., Opacidad ISO y Dispersión de pigmento) según se comparó con el relleno/fibra de control.

REVINDICACIONES

1. Un compuesto de relleno-fibra, que comprende:
 - (a) alimentar extintor que contiene ácido cítrico a un reactor de primera etapa
 - (b) hacer reaccionar el extintor que contiene ácido cítrico en el reactor de primera etapa, en presencia de dióxido de carbono para producir un talón de CaCO_3 y,
 - (c) adicionar extintor que contiene bicarbonato de sodio al material de talón del reactor de primera etapa, en presencia de CO_2 para producir una suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio, y
 - (d) hacer reaccionar la suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio en un reactor de segunda etapa en presencia de dióxido de carbono y fibrillas para producir un compuesto de relleno-fibra.
2. El compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 1, en donde la fibra es de aproximadamente 0.1 micrones a aproximadamente 2 micrones de espesor, y de aproximadamente 10 micrones a aproximadamente 400 micrones de longitud.
3. El compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 2, en donde el relleno es romboédrico, que tiene un área de superficie específica de aproximadamente 5 metros cuadrados por gramo, a aproximadamente 11 metros cuadrados por gramo.
4. El compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 3, en donde la suspensión hidróxido de calcio carbonato de calcio es convertida de aproximadamente 20 por ciento a aproximadamente 40 por ciento.
5. El compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 4, en donde la primera suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio es convertida de aproximadamente 41 por ciento a aproximadamente 99 por ciento.
6. El compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 5, en donde la segunda suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio es convertida a un compuesto de relleno-fibra.
7. Un método para producir un compuesto de relleno-fibra, que comprende:
 - (a) alimentar extintor que contiene ácido cítrico a un reactor de primera etapa
 - (a) hacer reaccionar el extintor que contiene ácido cítrico en el reactor de primera etapa, en presencia de dióxido de carbono para producir un talón de CaCO_3 , y

42

(f) adicionar el extintor que contiene carbonato de sodio al material de talón del reactor de primera etapa, en presencia de CO_2 para producir una suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio, y

(c) hacer reaccionar la suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio en un reactor de segunda etapa en presencia de dióxido de carbono y fibrillas para producir un compuesto de relleno-fibra.

8. El método para producir el compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 7, en donde la fibra es de aproximadamente 0.1 micrones a aproximadamente 2 micrones de espesor y de aproximadamente 10 micrones a aproximadamente 400 micrones de longitud.

9. El método para producir el compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 8, en donde el relleno es romboédrico y tiene un área de superficie específica de aproximadamente 5 metros cuadrados por gramo, a aproximadamente 11 metros cuadrados por gramo.

10. El método para producir el compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 9, en donde la suspensión hidróxido de calcio carbonato de calcio es convertida de aproximadamente 20 por ciento a aproximadamente 40 por ciento.

11. El método para producir el compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 10, en donde la primera suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio es convertida de aproximadamente 41 por ciento a aproximadamente 99 por ciento.

12. El método para producir el compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 11, en donde la segunda suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio es convertida a un compuesto de relleno-fibra.

13. El compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 1 usado en papel o cartón.

14. El compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 7 usado en papel o cartón.

15. El papel producido usando el relleno-fibra de la reivindicación 1.

16. El papel producido usando el relleno-fibra de la reivindicación 7.

75

FILLER-FIBER COMPOSITE

FIELD OF THE INVENTION

5 The present invention relates to a filler-fiber composite, a process for its production, the use of such in the manufacture of paper or paperboard products and to paper produced therefrom. More particularly the invention relates to a filler-fiber composite in which the morphology and particle size of the mineral filler are established prior to the development of the bond to the fiber. Even more particularly, the present invention relates to a PCC filler-fiber composite, wherein the desired optical
10 and physical properties of the paper produced therefrom are realized.

BACKGROUND OF THE INVENTION

 Loading particulate fillers such as calcium carbonate, talc and clay on fibers for the
15 subsequent manufacture of paper and paper products continues to be a challenge. A number of methods, having some degree of success, have been used to address this issue. To insure that fillers remain with or within the fiber web, retention aids have been used, direct precipitation onto the fibers have been used, a method to attach the filler directly to the surface of the fiber have been used, mixing the fiber and the filler have been used, precipitation within never dried pulp have been used,
20 a method for filling the cellulosic fiber have been used, high shear mixing have been used, fibrous material and calcium carbonate have been reacted with carbon dioxide in a closed pressurized container, fillers have been trapped by mechanical bonding, cationically charged polymers have

94

been used and pulp fiber known loaded with calcium carbonate have all been used to retain filler in fiber for subsequent use in paper. Most of the methods for fiber retention are both expensive and ineffective.

5 Therefore, what is needed is a filler fiber composite and a method for producing the same that is both effective in retaining the filler and inexpensive for the paper maker to utilize.

 Therefore, an object of the present invention is to produce a filler/fiber composite. Another object of the present invention is to provide a method for producing a filler/fiber composite. While
10 another object of the present invention is to produce a filler/fiber composite that maintains physical properties such as tensile strength, breaking length and internal bond strength. Still a further object of the present invention is to produce a filler/fiber composite that maintains optical properties such as ISO opacity and pigment scatter. While still a further object of the present invention is to provide a filler/fiber composite that is particularly useful in paper and paperboard products.

15

RELATED ART

 U.S. Pat. No. 6,156,118 teaches mixing a calcium carbonate filler with noil fibrils in a size of P50 or finer.

20

 U.S. Pat. No. 5,096,539 teaches in-situ precipitation of an inorganic filler with never dried pulp.

92

45

U.S. Pat. No. 5,223,090 teaches a method for loading cellulosic fiber using high shear mixing of crumb pulp during carbon dioxide reaction.

5 U.S. Pat. No. 5,665,205 teaches a method for combining a fiber pulp slurry and an alkaline salt slurry in the contact zone of a reactor and immediately contacting the slurry with carbon dioxide and mixing so as to precipitate filler onto secondary pulp fibers.

10 U.S. Pat. No. 5,679,220 teaches a continuous process for in-situ deposition of fillers in papermaking fibers in a flow stream in which shear is applied to the gaseous phase to complete the conversion of calcium hydroxide to calcium carbonate immediately.

U.S. Pat. No. 5,122,230 teaches process for modifying hydrophilic fibers with a substantially water insoluble inorganic substance in-situ precipitation.

15 U.S. Pat. No. 5,733,461 teaches a method for recovery and use of fines present in a waste water stream produced in a paper manufacturing process.

20 U.S. Pat. No. 5,731,080 teaches in-situ precipitation wherein the majority of a calcium carbonate trap the microfibril by reliable and non-reliable mechanical bonding without binders or retention aids.

48

46

U.S. Pat. No. 5,928,470 teaches method of making metal oxide or metal hydroxide-modified cellulosic pulp.

U.S. Pat. No. 6,235,150 teaches a method of producing a pulp fiber lumen loaded with
5 calcium carbonate having a particle size of 0.4 microns to 1.5 microns.

The problem of insuring that filler materials, such as calcium carbonate, ground calcium carbonate, clay and talc, remain within fibers that are ultimately to be used in paper has been subjected to a number of proofs. However, none of the prior related art discloses a filler fiber
10 composite where the morphology of the filler is predetermined prior to introducing fibrils, a method for its production nor its use in paper or paper products.

15

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention relates to a filler-fiber composite including feeding slake containing seed to a first stage reactor, reacting the slake containing seed in the first stage reactor in the presence of carbon dioxide to produce a first partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry,
20 reacting the first partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry in a second stage reactor in the presence of carbon dioxide to produce a second partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry and reacting the second partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry in a third stage reactor in the presence of carbon dioxide and fibrils to produce a filler-fiber composite.

49

49

In another aspect, the present invention relates to a filler-fiber composite including feeding slake containing seed to a first stage reactor, reacting the slake containing seed in the first stage reactor in the presence of carbon dioxide to produce a first partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry and reacting the first partially converted calcium carbonate slurry in a second stage reactor in the presence of carbon dioxide and fibrils to produce a filler-fiber composite.

In a further aspect, the present invention relates to a filler-fiber composite including feeding slake containing citric acid to a first stage reactor, reacting the slake containing citric acid in the first stage reactor in the presence of carbon dioxide to produce a first partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry, reacting the first partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry in a second stage reactor in the presence of carbon dioxide to produce a second partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry, and reacting the second partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry in a third stage reactor in the presence of carbon dioxide and fibrils to produce a filler-fiber composite.

In yet a further aspect, the present invention relates to a filler-fiber composite including feeding slake containing citric acid to a first stage reactor, reacting the slake containing citric acid in the first stage reactor in the presence of carbon dioxide to produce a first partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry, taking a first portion of the partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry adding fibrils and reacting such in a second stage reactor in the

80

48

presence of carbon dioxide to produce a calcium carbonate/fibril composite to serve as a heel and taking a second portion of the partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry adding fibrils and surfactant and reacting in the presence of CO_2 to produce a second partially converted $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3/\text{fibril}$ material and reacting the second partially converted $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3/\text{fibril}$ material in the presence of CO_2 in a third stage reactor to produce a filler-fiber composite.

In still a further aspect, the present invention relates to a filler-fiber composite including feeding slake containing citric acid to a first stage reactor, reacting the slake containing citric acid in the first stage reactor in the presence of carbon dioxide to produce a first partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry, taking a first portion of the partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry adding fibrils and reacting such in a second stage reactor in the presence of carbon dioxide to produce a calcium carbonate/fibril composite to serve as a heel and taking a second portion of the partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry adding fibrils and polyacrylamide and reacting in the presence of CO_2 to produce a second partially converted $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3/\text{fibril}$ material and reacting the second partially converted $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3/\text{fibril}$ material in the presence of CO_2 in a third stage reactor to produce a filler/fiber composite.

In a final aspect, the present invention relates to a filler-fiber composite including feeding slake containing citric acid to a first stage reactor, reacting the slake containing citric acid in the first stage reactor in the presence of carbon dioxide to produce a CaCO_3 heel and adding slake containing sodium bicarbonate to the heel material of the first stage reactor in the presence of CO_2 to produce

51

a partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry and reacting the partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry in a second stage reactor in the presence of carbon dioxide and fibrils to produce a filler-fiber composite.

5

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Precipitation of PCC with Varying Morphologies

Continuous Flow Stir Tank Reactor (CFSTR)

Scalenohedral Morphology

10 The first step in this process involves making a high reactive $\text{Ca}(\text{OH})_2$ milk-of-lime slake and screening it at -325 mesh. This slake is then added to an agitated reactor, brought to a desired reaction temperature, 0.1 percent citric acid is added to the slake to inhibit aragonite formation, and reacted with CO_2 gas. The reaction proceeds 10 percent to 40 percent of the way through at which point the reaction is stopped. This produces a partially converted $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / CaCO_3 slurry
15 (approximately 20 percent solids by weight) which is then fed into a reaction vessel at a rate that matches CO_2 gassing to maintain a given conductivity (ionic saturation) to produce a scalenohedral crystal. This reaction proceeds until stabilization of the process is achieved. The product made once stabilization is achieved (approximately 95 percent converted) is then mixed with diluted fibrils (approximately 1.5 percent concentration) and water. This mixture is then reacted with CO_2 gas to
20 endpoint pH 7.0. The product manufactured using this method can contain from about 0.2 percent to about 99.8 percent scalenohedral PCC with respect to fibrils at 3 percent to 5 percent total solids.

50

The product has a specific surface area from about 5 meters squared per gram to about 11 meters squared per gram; product solids from about 3 percent to about 5 percent and a PCC content from about 0.2 percent to about 99.8 percent, and is predominantly scalenohedral in morphology.

5 Aragonitic Morphology

The first step in this process involves making a high reactive Ca (OH)₂ milk-of-lime slake and screened at -325 mesh. The concentration of this slake is approximately 15 percent by weight. This slake is then added to an agitated reactor, brought to a desired reaction temperature, from about 10 0.05 percent to about 0.04 percent additive is added to direct morphology and size, and reacted with CO₂ gas. The reaction proceeds 10 percent to 40 percent of the way through at which point the reaction is stopped. This produces a partially converted Ca (OH)₂ / CaCO₃ slurry which is then fed into a reaction vessel at a rate that matches CO₂ gassing to maintain a given conductivity (ionic saturation) to produce an acicular, aragonitic crystal. The reaction continues until process 15 stabilization is achieved. The product made once stabilization is achieved, (approximately 95 percent calcium carbonate) is mixed with diluted fibrils (approximately 1.5 percent concentration) and water. The calcium carbonate and fibrils are then reacted with CO₂ gas to an endpoint of pH 7.0. The product manufactured using this method contains from about 0.2 percent to about 99.8 percent aragonitic PCC with respect to the fibrils at about 3 percent to about 5 percent total solids.

20

The product has a specific surface area of about 5 meters squared per gram to about 8 meters squared per gram; product solids from about 3 percent to about 5 percent by weight and a PCC

53

51

content from about 0.2 percent to about 99.8 percent with respect to fibrils and has a predominantly aragonitic morphology.

Rhombohedral Morphology

- 5 The first step in this process involves making a high reactive $\text{Ca}(\text{OH})_2$ milk-of-lime slake which is screened at -325 mesh and has a concentration of approximately 20 percent by weight. 0.1 percent citric acid is added to inhibit aragonite formation. A portion of this slake is added to an agitated reactor, brought to a desired reaction temperature and carbonated with CO_2 gas. The reaction proceeds to conductivity minimum producing a "heel". A "heel" is defined as a fully
- 10 converted calcium carbonate crystal with average particle size typically in the range of about 1 micron to about 2.5 micron with any crystal morphology. Sodium bicarbonate is added to the remainder of the slake not used in the manufacture of the "heel" material. This slake and CO_2 is added to the "heel" material at a CO_2 gassing rate to maintain a given conductivity (ionic saturation) to produce a rhombohedral crystal. The reaction is continued until process stabilization is achieved.
- 15 Once stabilization is achieved, this product (approximately 90 percent to 95 percent converted) is mixed with diluted fibrils (approximately 1.5 percent concentration) and water. Additional CO_2 is added to an endpoint of pH 7.0. The product manufactured using this method contains from about 0.2 percent to about 99.8 percent rhombohedral PCC with respect to fibrils and is about 3 percent to about 5 percent total solids.

20

The product has a specific surface area from about 5 meters squared per gram to about 8 meters squared per gram; product solids from about 3 percent to about 5 percent; and PCC content

5

from about 0.2 percent to about 99.8 percent and has a predominantly rhombohedral morphology:

EXAMPLES

The following examples are intended to exemplify the invention and are not intended to
5 limit the scope of the invention.

EXAMPLE 1

SCALENOHEDRAL PCC

Reacted 15 liters of water with 3 kilogram CaO at 50 degrees Celsius producing a 20 percent
10 by weight $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slake. The $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slake was then screened at --325 mesh producing a screened
slake that was transferred to a first 30-liter double jacketed stainless steel reaction vessel with an
agitation of 615 revolutions per minute (rpm). 0.1 percent citric acid, by weight of total theoretical
 CaCO_3 to be produced, was added to the screened slake in a 30-liter reaction vessel and the
temperature of the contents brought to 40 degrees Celsius. Began addition of 20 percent CO_2 gas in
15 air (14.83 standard liter minute CO_2 /59.30 standard liter minute air) to the 30-liter reaction vessel
to produce a 2:1 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ slurry. At this point, CO_2 gassing was stopped and the slurry was
transferred to an agitated 20-liter storage vessel.

2 liters of the 2:1 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ slurry was transferred to a first 4-liter agitated (1250 rpm)
20 stainless steel, double jacketed reaction vessel. The temperature was brought to 51 degrees Celsius
and 20 percent CO_2 gas in air (1.41 standard liter minute CO_2 /5.64 standard liter minute air) was
added to the first 4-liter reaction vessel until a pH of 7.0 was achieved producing a CaCO_3 slurry.

53

Once a pH 7.0 was achieved began addition of the 2:1 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ slurry of the 20-liter storage vessel to the first 4-liter reaction vessel while continuing to add 20 percent CO_2 gas in air (1.41 standard liter minute CO_2 /5.64 standard liter minute air) to the first 4-liter reaction vessel to maintain a conductivity of approximately 90 percent ionic saturation. The addition of $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ slurry and CO_2 to the first 4-liter reaction vessel was continued for approximately 12 hours until product physical properties remained essentially unchanged, producing a CaCO_3 slurry that was approximately 98 percent converted. Transferred 0.18 liters of the 98 percent CaCO_3 slurry to a second 4-liter agitated (1250 rpm), stainless steel, double jacketed reaction vessel, added 0.66 liters of 3.8 percent by dry weight cellulosic fibers and diluted to 1.5 percent consistency. This mixture of CaCO_3 slurry and fiber was reacted with 20 percent CO_2 in air (1.41 standard liter minute CO_2 /5.64 standard liter minute air) to produce a CaCO_3 filler/fiber composite. The calcium carbonate filler had a predominantly scalenohedral morphology.

EXAMPLE 2

ARAGONITIC PCC

15

Reacted 10.5 liters of water with 2.1 kilograms CaO at 50 degrees Celsius producing a 15 percent by weight $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slake. The $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slake was then screened at -325 mesh producing a screened slake that was transferred to a 30-liter double jacketed stainless steel reaction vessel with an agitation of 615rpm. Added 0.1 percent by weight of a high surface area (HSSA) aragonitic seed (surface area ~40 meters squared per gram, approximately 25 percent solids) to the 30-liter reaction vessel and brought the temperature of the contents to 51 degrees Celsius. A "seed" is defined as a fully converted aragonitic crystal that has been endpointed and milled to a high specific surface area

(i.e. greater than 30 meters squared per gram and typically a particle size of 0.1 to 0.4 microns). Began addition of 10 percent CO₂ gas in air (5.24 standard liter minute CO₂/47.12 standard liter minute air) to the 30-liter stainless steel, double jacketed reaction vessel for a 15-minute period after which the CO₂ concentration was increased to 20 percent in air (10.47 standard liter minute CO₂/41.89 standard liter minute air) for an additional 15 minutes producing a 2.3:1 Ca(OH)₂/CaCO₃ slurry. At which time CO₂ gassing was stopped. The 2.3:1 Ca(OH)₂/CaCO₃ slurry was transferred to an agitated 20-liter storage vessel. Transferred 2 liters of the 2.3:1 Ca(OH)₂/CaCO₃ slurry to a first 4-liter agitated, double jacketed stainless steel reaction vessel with agitation set at 1250rpm and the temperature was brought to 52 degrees Celsius. Began addition of 20 percent CO₂ gas in air (1.00 standard liter minute CO₂/3.99 standard liter minute air) to the first 4-liter reaction vessel and the reaction was continued until a pH of 7.0 was achieved producing a 100 percent CaCO₃ slurry. The temperature of the 100 percent CaCO₃ slurry of the first 4-liter reaction vessel was brought to 63 degrees Celsius. Began addition of the 2.3:1 Ca(OH)₂/CaCO₃ slurry of the 20-liter storage vessel to the first 4-liter reaction vessel while continuing to add 20 percent CO₂ in air (1.00 standard liter minute CO₂/3.99 standard liter minute air) to the first 4-liter reaction vessel maintaining a conductivity of approximately 90 percent ionic saturation. Continued the reaction for approximately 9 hours until the physical properties of the resultant product remained essentially unchanged, producing a 98 percent by wt. CaCO₃ slurry.

Transferred 0.35 liters of the 98 percent CaCO₃ slurry to a second 4-liter agitated (1250 rpm), stainless steel, double jacketed reaction vessel, added 0.66 liters of 3.8 percent by wt. cellulosic fiber and 1.0 liters water to the second 4-liter reactor producing a 1.5 percent by wt. CaCO₃/fiber mixture.

Added an additional 20 percent CO_2 in air (1.00 standard liter minute CO_2 /3.99 standard liter minute air) to the second 4-liter reaction vessel until a pH of 7.0 was reached at which time the reaction was completed producing a CaCO_3 /fiber composite. The composite consisted of approximately 75 percent aragonitic PCC to fiber.

5

EXAMPLE 3

RHOMBOHEDRAL PCC

Reacted 15 liters of water with 3 kilograms CaO at 50 degrees Celsius producing a 20 percent by weight $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slake. The $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slake was screened at -325 mesh producing a screened slake that was transferred to an agitated 20-liter storage vessel. Transferred 2-liters of the screened slake from the 20-liter storage vessel to a first 4-liter agitated, stainless steel, double jacketed reaction vessel and began agitation at 1250rpm. Added 0.03 percent citric acid by weight of theoretical CaCO_3 to the first 4-liter reaction vessel and raised the temperature of the contents to 50 degrees Celsius. Added 20 percent CO_2 gas in air (1.44 standard liter minute CO_2 / 5.77 standard liter minute air) to the first 4-liter reaction vessel until a pH of 7.0 was achieved producing a 100 percent CaCO_3 slurry. To the screened slake in the 20-liter storage vessel, added a solution of 1.3 percent by weight of Na_2CO_3 , based on theoretical yield of CaCO_3 , producing a $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ slake. Increased the temperature of the contents of the first 4-liter reaction vessel to approximately 68 degrees Celsius and began addition of the $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ slake of the 20-liter storage vessel to the first 4-liter reaction vessel while continuing to add 20 percent CO_2 in air (1.44 standard liter minute CO_2 / 5.77 standard liter minute air) to the first 4-liter reaction vessel maintaining a conductivity of approximately 50 percent ionic saturation. Addition of the $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ slake

56

and CO₂ was continued for approximately 12 hours until physical properties of the resultant product remained essentially unchanged producing an approximate 98 percent by wt. CaCO₃ slurry.

Transferred 0.22 liters of the 98 percent CaCO₃ slurry to a second 4-liter agitated (1250 rpm) dual jacketed, stainless steel reaction vessel and added 0.66 liters of 3.8 percent by weight cellulosic fiber and 1.0 liters water to the second 4-liter reactor producing a 1.5 percent by weight CaCO₃/fiber mixture. Added an additional 20 percent CO₂ in air (1.44 standard liter minute CO₂/5.77 standard liter minute air) to the second 4-liter reaction vessel until a pH of 7.0 was reached at which time the reaction was completed producing an approximate 3.4 percent by wt CaCO₃/fiber composite. The calcium carbonate had a predominantly rhombohedral morphology.

EXAMPLE 4

SCALENOHEDRAL - CFSTR

Reacted 15 liters of water with 3 kilograms CaO at 48 degrees Celsius to produce a Ca(OH)₂ slake, added an additional 6 liters of water producing a 20 percent by weight Ca(OH)₂ slake. The 20 percent Ca(OH)₂ slake was screened at -325 mesh and transferred to a 30-liter double jacketed, stainless steel reaction vessel with an agitation of 615rpm. Added 0.015 percent citric acid, by weight of total theoretical CaCO₃ to be produced, to the 30-liter reaction vessel and the temperature of the contents brought to 36 degrees Celsius. Began addition of 20 percent CO₂ gas in air (13.72 standard liter minute CO₂ / 54.89 standard liter minute air) to the 30-liter reaction vessel to produce a 5:1 Ca(OH)₂/CaCO₃ slurry. CO₂ gassing was stopped and the Ca(OH)₂/CaCO₃ slurry was transferred to an agitated 20-liter storage vessel.

89

5 In a 4-liter agitated storage vessel, combined 0.25 liters of the $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ slurry with 0.66 liters of 3.8 percent by weight fibrils and with 1.09 liters of water making a $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3/\text{fibril}$ material. Transferred 2 liters of the $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3/\text{fibril}$ material to a 4-liter agitated (1250 revolutions per minute) reaction vessel and the temperature brought to 55 degrees Celsius and carbonated with 20 percent CO_2 in air (1.30 standard liter minute CO_2 / 5.23 standard liter minute air) to a pH of 7.0 producing a $\text{CaCO}_3/\text{fibril}$ composite. Prepared 16-liters of 1.5 percent by weight fibrils and a separate 10-liter vessel of water. To the 4-liter reaction vessel began addition of the $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ slurry of the 20-liter agitated storage vessel, along with the 1.5 percent consistency fibril mixture at 172.05 ml per minute, along with 31.21 ml per minute of additional water while maintaining the flow of CO_2 gas (1.30 standard liter minute CO_2 / 5.23 standard liter minute air) at a rate to maintain conductivity of approximately 90 percent ionic saturation, while maintaining mass balance of approximately 4 percent to 5 percent total solids.

15 This reaction was continued until product physical properties remained essentially unchanged. Addition of material from the storage vessel was stopped while CO_2 addition was continued and the material in the 4-liter agitated reaction vessel was brought to a pH of 7.0 at which time CO_2 addition was stopped producing a 2.2:1 $\text{CaCO}_3/\text{fibril}$ composite with the CaCO_3 having a well defined scalenohedral morphology.

20

50

EXAMPLE 5SCALENHEDRAL CFSTR/RECYCLE/SURFACTANT

5 Reacted 15 liters of water with 3 kilograms CaO at 48 degrees Celsius to produce a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slake, added an additional 6 liters of water producing a 20 percent by weight $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slake. The 20 percent $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slake was screened at -325 mesh and transferred to a 30-liter reaction vessel (615 revolutions per minute). Added 0.015 percent citric acid, by weight of total theoretical CaCO_3 to be produced, to the 30-liter reaction vessel and the temperature of the contents brought to 35
10 degrees Celsius. Began addition of 20 percent CO_2 gas in air (14.08 standard liter minute CO_2 / 56.30 standard liter minute air) to the 30-liter reaction vessel producing a 5:1 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ slurry. At this point, CO_2 gassing was stopped and the $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ slurry was transferred to a 20-liter agitated storage vessel.

15 In a 4-liter agitated storage vessel, combined 0.25 liters of the $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ slurry with 0.66 liters of 3.8 percent by weight fibrils and with 1.09 liters of water making 2 liters of $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ /fibril material.

20 Transferred 2 liters of the $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ /fibril material to a 4-liter stainless steel, double jacketed, agitated (1250 revolutions per minute) reaction vessel and the temperature was brought to 58 degrees Celsius. Reacted the $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ /fibril material with 20 percent CO_2 in air (1.30 standard liter minute CO_2 / 5.23 standard liter minute air) to a pH of 7.0.

61

59

At this point, prepared 16-liters of 1.5 percent by weight fibrils (6.32 liters of fibrils at 3.8 percent consistency and 9.68 liters of water) and a separate 10-liter vessel of water. Added 0.04 percent surfactant based on the volume of fibers at 1.5 percent consistency.

5

Once a pH of 7.0 was achieved in the 4-liter reaction vessel, began addition of the remaining 5:1 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ slurry from the 20-liter agitated storage vessel, with a flow of the 1.5 percent fibril mixture at 176.48 ml per minute and with 32.00 ml per minute water from the 10-liter vessel to the 4-liter reaction vessel while maintaining the flow of CO_2 gas (1.30 standard liter minute CO_2 / 5.23 standard liter minute air) at a rate to maintain conductivity of approximately 90 percent ionic saturation, while maintaining mass balance of approximately 4 percent to 5 percent total solids. Continued addition of the material from the agitated storage vessel to the reaction vessel until product physical properties remained essentially unchanged. At which point, addition of material from the storage vessel was stopped while CO_2 addition was continued to a pH of 7.0 at which time CO_2 addition was stopped. This produced a 2.33:1 CaCO_3 /fibril composite with the calcium carbonate having a well defined scalenohedral morphology.

10

15

EXAMPLE 6

SCALENOHEDRAL CFSTR/POLYACRYLAMIDE

Reacted 15 liters of water with 3 kilograms CaO at 48 degrees Celsius producing a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slake, added an additional 6 liters of water producing a 20 percent by weight $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slake. The 20 percent $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slake was then screened at -325 mesh producing a screened slake that was

20

62

60

transferred to a 30-liter agitated (615rpm) reaction vessel. Added 0.1 percent citric acid, by weight of total theoretical CaCO_3 to be produced, to the 30-liter reaction vessel and the temperature of the contents brought to 50 degrees Celsius. Began addition of 20 percent CO_2 gas in air (15.01 standard liter minute CO_2 / 60.06 standard liter minute air) to the 30-liter reaction vessel producing a 5:1

5 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ slurry. CO_2 gassing was stopped and the slurry was transferred to a 20-liter agitated storage vessel. To a 4-liter agitated vessel added 0.31 liters of the $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ slurry, 0.60 liters of fibrils at 3.8 percent consistency and 1.09 liters of water to produce a $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ /fibril material. 2 liters of the $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ /fibril material was transferred to a 4-liter agitated (1250 revolutions per minute) reaction vessel and the temperature was brought to 51 degrees Celsius.

10 Began addition of 20 percent CO_2 in air (1.34 standard liter minute CO_2 / 5.34 standard liter minute air) until a pH of 7.0 was reached producing a CaCO_3 /fibril composite.

At this point, prepared 16-liters of 1.5 percent by weight fibrils (6.32 liters of fibrils at 3.8 percent consistency and 9.68 liters of water) and a separate 10-liter vessel of water. Added 0.05

15 percent cationic polyacrylamide (Percol 292) based on the volume of fibrils at 1.5 per cent consistency.

Once a pH of 7.0 was achieved in the 4-liter reaction vessel, began addition of the remaining 5:1 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ slurry from the 20-liter agitated storage vessel, with a flow of the 1.5 percent

20 fibril mixture at 90 ml per minute, along with 48.5 ml per minute of additional water to the 4-liter agitated, double jacketed reaction vessel while maintaining the flow of CO_2 gas (1.30 standard liter minute CO_2 / 5.23 standard liter minute air) at a rate to maintain conductivity level of approximately

61

90 percent ionic saturation, and maintain mass balance of the reaction to maintain product concentration at approximately 4 percent to 5 percent solids. Continued addition of the material from the agitated storage vessel to the reaction vessel until product physical properties remained essentially unchanged. Addition of material from the 20-liter storage vessel was stopped while CO₂ addition was continued until a pH of 7.0 was reached at which time CO₂ addition was stopped producing a 3.34:1 CaCO₃/fibril composite with the PCC having a well defined scalenohedral morphology.

DEFINITION OF FIBRIL

10 A fibril is produced by refining (any pulp refiner known in the pulp processing industry) cellulose and/or mechanical pulp fiber. The fibrils are typically 0.1 to 2 microns in thickness and 10 to 400 microns in length and are additionally prepared according to U.S. Pat. 6,251,222, which is by this reference incorporated herein.

15 The control fiber of the present invention was refined at the Empire State Paper Research Institute (ESPRI) using an Escher-Wyss (conical) refiner to an 80° SR (freeness). Measured by a fiber quality analyzer (using arithmetic means) the control fibril measured 200-400 microns

HOW CONTROL FILLER/FIBER WAS MADE

20 Produce a 15% solids slake and mix with fibrils (~1.5% consistency) React in the presence of CO₂ to endpoint of pH of 7.0 producing a filler/fiber composite with a surface area of 6-11 m²/g (~60 to 80% PCC but can have more or less in composite)

CA

62

TABLE 1**Breaking Length Physical Properties in Meters**

Filler Loading Levels	Scalenohedral Filler/Fiber	Aragonitic Filler/Fiber	Rhombohedral Filler/Fiber	Control Filler/Fiber
20	4,021	4,599	4,312	4,245
25	3,799	4,358	3,813	3,715
30	3,280	3,674	3,871	2,998

TABLE 2**Tensile Strength Physical Properties in kN/m**

Filler Loading Levels	Scalenohedral Filler/Fiber	Aragonitic Filler/Fiber	Rhombohedral Filler/Fiber	Control Filler/Fiber
20	3.062	3.555	3.397	3.382
25	3.124	3.324	2.999	3.021
30	2.658	2.785	3.005	2.448

TABLE 3**Internal Bond Strength Physical Properties in ft-lb**

Filler Loading Levels	Scalenohedral Filler/Fiber	Aragonitic Filler/Fiber	Rhombohedral Filler/Fiber	Control Filler/Fiber
20	237.70	264.07	283.13	255.67
25	263.20	285.95	251.65	256.95
30	242.63	248.60	273.65	249.53

The morphology controlled filler/fiber composite showed equivalent or greater physical properties (i.e. tensile strength, breaking length, and internal bond strength) as compared with the control filler/fiber.

25

63

TABLE 4**ISO Opacity Optical Properties**

Filler Loading Levels	Scalenohedral Filler/Fiber	Aragonitic Filler/Fiber	Rhombohedral Filler/Fiber	Control Filler/Fiber
20	89.20	88.20	87.38	88.18
25	89.93	89.15	88.78	89.55
30	90.95	90.40	89.68	90.83

TABLE 5**Pigment Scatter Optical Properties**

Filler Loading Levels	Scalenohedral Filler/Fiber	Aragonitic Filler/Fiber	Rhombohedral Filler/Fiber	Control Filler/Fiber
20	60.15	55.47	55.08	58.55
25	64.90	62.40	61.10	65.40
30	70.55	69.55	65.80	73.13

The morphology controlled filler/fiber composite showed equivalent optical properties (i.e. ISO Opacity and Pigment Scatter) as compared with the control filler/fiber.

5

10

21

66

We claim:

1. A filler-fiber composite comprising:
 - (a) feeding slake containing citric acid to a first stage reactor
 - (b) reacting the slake containing citric acid in the first stage reactor in the presence of
5 carbon dioxide to produce a CaCO_3 heel and
 - (c) adding slake containing sodium bicarbonate to the heel material of the first stage reactor in the presence of CO_2 to produce a partially converted calcium hydroxide xcalcium carbonate slurry and
 - (d) reacting the partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry in a
10 second stage reactor in the presence of carbon dioxide and fibrils to produce a filler-fiber composite.
2. The filler-fiber composite of claim 1 wherein the fiber is from about 0.1 microns to about 2 microns in thickness and from about 10 microns to about 400 microns in length.
15
3. The filler-fiber composite of claim 2 wherein the filler is rhombohedral having a specific surface area of from about 5 meters squared per gram to about 11 meters squared per gram.
- 20 4. The filler-fiber composite of claim 3 wherein the calcium hydroxide calcium carbonate slurry is converted from about 20 percent to about 40 percent.

65

5. The filler-fiber composite of claim 4 wherein the first partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry is converted from about 41 percent to about 99 percent.
- 5 6. The filler-fiber composite of claim 5 wherein the second partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry is converted to a filler-fiber composite.
7. A method for producing a filler-fiber composite comprising:
- (a) feeding slake containing citric acid to a first stage reactor
- 10 (e) reacting the slake containing citric acid in the first stage reactor in the presence of carbon dioxide to produce a CaCO_3 heel and
- (f) adding slake containing sodium carbonate to the heel material of the first stage reactor in the presence of CO_2 to produce a partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry and
- 15 (g) reacting the partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry in a second stage reactor in the presence of carbon dioxide and fibrils to produce a filler-fiber composite.
8. The method for producing the filler-fiber composite of claim 7 wherein the fiber is from
- 20 about 0.1 microns to about 2 microns in thickness and from about 10 microns to about 400 microns in length.

66

9. The method for producing the filler-fiber composite of claim 8 wherein the filler is rhombohedral and has a specific surface area of from about 5 meters squared per gram to about 11 meters squared per gram.
- 5 10. The method for producing the filler-fiber composite of claim 9 wherein the calcium hydroxide calcium carbonate slurry is converted from about 20 percent to about 40 percent.
- 10 11. The method for producing the filler-fiber composite of claim 10 wherein the first partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry is converted from about 41 percent to about 99 percent.
- 15 12. The method for producing the filler-fiber composite of claim 11 wherein the second partially converted calcium hydroxide calcium carbonate slurry is converted to a filler-fiber composite.
13. The filler-fiber composite of claim 1 utilized in paper or paperboard.
14. The filler-fiber composite of claim 7 utilized in paper or paperboard.
15. The paper produced utilizing the filler-fiber of claim 1.
- 20 16. The paper produced utilizing the filler-fiber of claim 7.

AB

67

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES
PCT
REPORTE DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL

(PCT Artículo 36 y Regla 70)

Registro de referencia del solicitante o agente PAMTBA341	PARA FUTURAS ACCIONES Ver Notificación o Transmisión del Reporte de Examen Preliminar Internacional (Formato PCT/IPEA/416)	
Solicitud Internacional No. PCT/US 03/38360	Fecha de registro internacional (día/mes/año) 03.12.2003	Fecha de prioridad (día/mes/año) 09.12.2002
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o clasificación nacional e IPC D21H17/70		
Solicitante SPECIALTY MINERALS (MICHIGAN) INC.		
1. Este informe de examen preliminar internacional ha sido preparado por esta Autoridad Examinadora Preliminar Internacional y se transmite al solicitante de conformidad con el Artículo 36. 2. Este REPORTE consta de un total de <u>6</u> páginas, incluyendo la carátula. ☐ Este reporte también está acompañado de ANEXOS, es decir, páginas de descripción, reivindicaciones y/o dibujos que han sido modificados y son la base de este informe y/o páginas que contienen rectificaciones hechas ante esta Autoridad (ver Regla 70.16 y la Sección 607 de las Instrucciones Administrativas de conformidad con el PCT). Estos anexos constan de un total de _____ páginas.		
3. Este informe contiene indicaciones relacionadas con los siguientes ítems: - I ☒ Bases del Reporte - II ☐ Prioridad - III ☒ No establecimiento de opinión respecto a novedad, nivel inventivo y aplicabilidad Industrial. - IV ☐ Falta de unidad de invención - V ☒ Afirmación razonada de conformidad con el Artículo 35(2) con respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citaciones y explicaciones que sustentan dicha afirmación. - VI ☐ Ciertos documentos citados - VII ☐ Ciertos defectos en la solicitud internacional - VIII ☐ Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional		
Fecha de presentación de la demanda 21.06.2004	Fecha de terminación de este reporte 14.04.2005	
Nombre y dirección de correo de la autoridad internacional de examen preliminar Oficina de Patentes Europea D-80298 Munich Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Funcionario autorizado Okunowski, J Teléfono No. +49 89 2399-8975	

Forma PCT/IPEA/409 (Portada) (Enero 2004)

69

I. Bases del Reporte

1. Respecto a los elementos de la solicitud internacional: (Carátulas de remplazo que han sido suministradas a la oficina receptora en respuesta a una invitación bajo el artículo 14 están referenciados en este reporte como "presenta originalmente" y no están anexos a este reporte dado que no contienen modificaciones (Reglas 70.16 y 70.17):

Descripción, Páginas

1-21 como se presentaron originalmente

Reivindicaciones, No.

1-16 como se presentaron originalmente

2. Respecto al idioma, todos los elementos marcados anteriormente estuvieron disponibles o fueron suministrados a esta Autoridad en el idioma en el cual la solicitud internacional fue presentada, a menos que se indique lo contrario bajo este ítem.

Estos elementos estuvieron disponibles o fueron suministrados a esta Autoridad en el idioma, el cual es:

- ☐ el idioma de una traducción suministrada para una búsqueda internacional (según la Regla 23.1 (b)).
☐ el idioma de una publicación de la solicitud internacional (según la Regla 48.3 (b)).
☐ el idioma de la traducción suministrada para el examen preliminar internacional (según las Reglas 55.2 y/o 55.3).

3. Respecto al nucleótido y/o secuencia amino ácida revelado en la solicitud internacional, se llevó a cabo el examen preliminar internacional según el listado de secuencia:

- ☐ contenido en la solicitud internacional en forma escrita.
☐ registrado junto con la solicitud internacional en forma legible por computador.
☐ proporcionado subsiguientemente a esta Autoridad en forma escrita.
☐ proporcionado subsiguientemente a esta Autoridad en forma legible por computador.
☐ Se ha proporcionado la afirmación respecto a la cual el listado de secuencia escrito proporcionado subsiguientemente no va más allá de la revelación en la solicitud internacional según se presentó.
☐ Se ha proporcionado la afirmación respecto a la cual la información presentada en forma legible por computador es idéntica al listado de secuencia escrita.

4. Las modificaciones han resultado en la cancelación de:

- ☐ la descripción, páginas:
☐ las reivindicaciones, Nos.:
☐ los dibujos, Hojas:

5. ☐ Este reporte ha sido establecido como si (algunas) de las modificaciones no se hubiesen hecho, ya que se ha considerado que van más allá de la revelación según se presentó, como se indicó en Casilla Suplementaria (Regla 70.2 (c)):

(Cualquier hoja de remplazo que contenga tales modificaciones debe ser referida bajo el ítem 1 y anexada a este reporte.)

6. Observaciones adicionales, si son necesarias:

III. No-establecimiento de opinión respecto a la novedad, nivel inventivo y aplicabilidad industrial

1. Las preguntas como quiera que la invención reivindicada parezca ser novedosa, involucrar un nivel inventivo (para no ser obvio), o para ser aplicable industrialmente no se han examinado en relación con:

- ☐
 toda la solicitud internacional,
- ☒
 las reivindicaciones Nos. 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14

porque:

☐ dicha solicitud internacional, o dichas reivindicaciones Nos. se refieren a un método de tratamiento del cuerpo humano, esto es, se refiere al siguiente asunto materia que no requiere examen preliminar internacional (*especifique*):

☒ la descripción, reivindicaciones o dibujos (*indican elementos particulares a continuación*) o dichas reivindicaciones Nos. 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14 son tan imprecisas que no pudo formarse una opinión significativa (*especifique*):

ver hoja separada

☒ las reivindicaciones o dichas reivindicaciones Nos. 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14 están sustentadas tan inadecuadamente por la descripción que no pudo formarse una opinión significativa.

☐ no se ha establecido un reporte de búsqueda internacional para dichas reivindicaciones Nos.

2. Un examen internacional significativo no puede llevarse a cabo debido a la falla del nucleótido y/o listado de secuencia amino ácida para cumplir con el estándar preparado en el Anexo C de las Instrucciones Administrativas:

☐ el formulario escrito no ha sido proporcionado o no cumple con el Estándar.

☐ la forma legible por computador no ha sido proporcionado o no cumple con el Estándar.

V. Afirmación razonada bajo el Artículo 35(2) respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que sustentan dicha afirmación

1. Afirmación

Novedad (N)	Si	: Reivindicaciones	1, 2, 3, 7, 8, 9, 15, 16
	No	: Reivindicaciones	
Nivel inventivo (IS)	Si	: Reivindicaciones	1, 2, 3, 7, 8, 9, 15, 16
	No	: Reivindicaciones	
Aplicabilidad industrial (IA)	Si	: Reivindicaciones	1, 2, 3, 7, 8, 9, 15, 16
	No	: Reivindicaciones	

2. Citaciones y explicaciones

ver hoja separada

Forma PCT/IPEA/409 (Enero 2004)

Item III

1. En el objeto de las reivindicaciones 4,5, 6, 10, 11 y 12 no menciona nada en la descripción en el contexto de las reivindicaciones 1 y 7. Estas reivindicaciones carecen, por lo tanto, de soporte en la descripción (Artículo 6 PCT). De hecho, la descripción revela conversiones de suspensiones de hidróxido de calcio/carbonato de calcio de 20 a 40% solo en el contexto de formación de morfología escalenohedrica, mientras que las actuales reivindicaciones 1 y 7 hacen referencia a la formación de la morfología rombohedrica. Igualmente, la descripción revela la primera o la segunda suspensión de hidróxido de calcio/carbonato de calcio parcialmente convertida sólo en el contexto de formación de morfología escanohedrica, mientras que las actuales reivindicaciones 1 y 7 hacen referencia a la formación de morfología rombohedrica. Esto confirma la objeción de carencia de soporte, mientras que éste además indica que las realizaciones de las reivindicaciones 4, 5, 6, 10, 11 y 12 son de hecho incompatibles con aquellas de las reivindicaciones 1 y 7, las cuales también restan valor a la de la claridad de las reivindicaciones (Artículo 6 PCT) hasta el punto que el objeto expresado por las reivindicaciones 4,5,6, 10, 11 y 12 en su referencia a las reivindicaciones 1 y 7, encuentre que la divulgación no es suficiente en cuanto al Artículo 5 PCT.

Aún más, no es claro desde las reivindicaciones 4,5,10, 11 a que tipo de porcentaje se refiere (Artículo 6 PCT, claridad).

2. Para las reivindicaciones 13, 14 no es claro si un compuesto de fibra/relleno o si un papel/cartón que comprende dicho compuesto, o en su lugar algún tipo de uso que es objeto de estas reivindicaciones, el cual resta valor a la claridad de estas reivindicaciones (Artículo 6 PCT). Aún más, en cuanto a la reivindicación 14, esta se refiere a un compuesto de la reivindicación 7, mientras que la reivindicación 7 actualmente se refiere a un proceso, que además resta valor a la claridad de la reivindicación 14.

Item V

1 Interpretación

- 1.1. La reivindicación 1 no es un producto definido por las características de producto por proceso, sino una reivindicación del producto que abarca los pasos del proceso. La categoría de la reivindicación es, por lo tanto, ambigua, la cual resta valor a la claridad de la reivindicación 1 (Artículo 6 PCT). Para el examen de novedad y paso inventivo, se asume que la reivindicación 1 hace referencia a un producto definido por las características del producto por proceso

1.2 Interpretación

El uso "acerca de" en las reivindicaciones y en los fragmentos correspondientes en la descripción,

resta valor a la claridad de las reivindicaciones (Artículo 6 PCT) y es ignorado del examen de novedad y paso inventivo.

1.3 La reivindicación 15 hace referencia a la "fibra-relleno" de la reivindicación 1, pero la reivindicación 1 a su vez define un compuesto de la fibra-relleno (Artículo 6 PCT, claridad).

1.4 La reivindicación 16 hace referencia a la "fibra-relleno" de la reivindicación 7, pero la reivindicación 1, a su vez define un proceso (Artículo 6 PCT, claridad).

1.5 La página 4, línea 17 a página 6, línea 17 de la descripción se presenta en concordancia con la invención. Sin embargo, está por fuera del alcance de la presente reivindicación (y aún más, carecería de novedad o de un paso inventivo), y coloca además, en su forma presente, la descripción en contradicción con las reivindicaciones que restan valor además a la claridad de las reivindicaciones (Artículo 6 PCT). Lo mismo aplica a los ejemplos 1,2, 4-6 que no es declarado por ser comparativo.

1.6 Los datos en la unidad "malla" no están complementados con los datos correspondientes en las unidades S-1 (Regla 10.1) (e) PCT).

2 Las presentes reivindicaciones hacen referencia a la preparación de un compuesto de fibra-relleno, en donde la producción de disgregación de CaCO_2 se lleva a cabo (en presencia de ácido cítrico) tal que se obtenga una estructura de cristal ortorombico. El proceso, es además, tal que se precipita el CaCO_3 , mezclado además con cal, esto convirtiéndolo bajo un grado considerable, terminando la conversión después de la adición de fibrillas con CaCO_3 que esté listo dando normalmente un enlace fibrilla-fibra insuficiente. (ver US-A-5- 731 080), este problema normalmente se resuelve al usar agentes de enlace o por la precipitación del CaCO_3 en presencia de los fibrillas.

Los datos comparativos en los presentes ejemplos se consideran que muestran que la fibra ortorombica conlleva a propiedades mecánicas mejoradas. En cuanto al proceso, la característica distintiva es una secuencia de pasos del proceso (que hacen reaccionar el elemento disgregador hasta el talón, y luego se agrega este al talón convirtiéndolo en CaCO_3 hasta un punto, pero no completamente, luego agregando las fibrillas, y solamente allí se completa la formación de CaCO_3 . La comparación con el control de la mezcla de fibra de los ejemplos (donde CaCO_3 crece totalmente en presencia de los fibrillas, y es allí donde probablemente los cristales rombohedricos se obtienen, mientras se hace la conversión en una ruta) mostrando que el orden de los pasos del proceso actualmente reivindicados producen longitudes de rompimiento en aumento. Esta característica distintiva es, por lo tanto, no sólo un proceso de distinción, sino que también se distingue en el producto.

En consideración de las observaciones bajo la "interpretación", se considera por lo tanto, que el objeto de las reivindicaciones 1,2,3, 7,8,9, 15 y 16 no es objetable en cuanto a la falta de novedad o falta de paso inventivo.

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

PCT

To: BAWDEN, Peter Charles BAWDEN & ASSOCIATES 4 The Gatehouse 2 High Street Harpenden, Hertfordshire AL5 2TH MPH GRANDE BRETAGNE		RECEIVED Bawden & Associates Date 18 APR 2005 Date of mailing (day/month/year) 14.04.2005		NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT (PCT Rule 71.1)	
Applicant's or agent's file reference PAMTBAS41		IMPORTANT NOTIFICATION			
International application No. PCT/US 03/38380		International filing date (day/month/year) 08.12.2003		Priority date (day/month/year) 08.12.2002	
Applicant SPECIALTY MINERALS (MICHIGAN) INC.					
1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary examination report 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/IB301). 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 examination report. 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-60298 Munich Tel. +49 89 2399-0 Tlx 523656 epmu d Fax +49 89 2399-4485			Authorized Officer Fernández Gomez, L Tel. +49 89 2398-7449 		

PCT

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

Applicant's or agent's file reference PAMTBA941	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/PEAN/16)	
International application No. PCT/US 03/06380	International filing date (day/month/year) 03.12.2003	Priority date (day/month/year) 09.12.2002
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC D21H17/70		
Applicant SPECIALTY MINERALS (MICHIGAN) INC.		
1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet. ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 807 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of sheets.		
3. This report contains indications relating to the following items: I ☒ Basis of the opinion II ☐ Priority III ☒ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV ☐ Lack of unity of invention V ☒ Reasoned statement under Rule 68.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI ☐ Certain documents cited VII ☐ Certain defects in the international application VIII ☐ Certain observations on the international application		
Date of submission of the demand 21.08.2004	Date of completion of this report 14.04.2005	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80289 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523955 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4435	Authorized Officer Okunowski, J Telephone No. +49 89 2399-8875 	

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. **PCT/US 03/38380**

1. Basis of the report

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

Description, Pages

1-21 as originally filed

Claims, Numbers

1-16 as originally filed

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

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

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

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

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

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

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

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

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

6. Additional observations, if necessary:

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

International application No. **PCT/US 03/88360**

III. Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

1. The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non-obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

- ☐ the entire international application,
☒ claims Nos. 4, 5, 8, 10, 11, 12, 13, 14

because:

- ☐ the said international application, or the said claims Nos. relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (specify):
☒ the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. 4, 5, 8, 10, 11, 12, 13, 14 are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):
see separate sheet
☒ the claims, or said claims Nos. 4, 5, 8, 10, 11, 12, 13, 14 are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed.
☐ no international search report has been established for the said claims Nos.

2. A meaningful international preliminary examination cannot be carried out due to the failure of the nucleotide and/or amino acid sequence listing to comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions:

- ☐ the written form has not been furnished or does not comply with the Standard.
☐ the computer readable form has not been furnished or does not comply with the Standard.

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	1, 2, 3, 7, 8, 9, 15, 16
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	1, 2, 3, 7, 8, 9, 15, 16
	No: Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1, 2, 3, 7, 8, 9, 15, 16
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

77

Item III

- 1 The subject-matter of claims 4, 5, 6, 10, 11 and 12 does not find any mention in the description in the context of claims 1 and 7. These claims lack therefore support by the description (Article 6 PCT). In fact, the description discloses calcium hydroxide/calcium carbonate slurry conversions of from 20 to 40% only in the context of formation of scalenohedral morphology, while present claims 1 and 7 relate to the formation of rhombohedral morphology. Also, the description discloses first or second partially converted calcium hydroxide/calcium carbonate slurry only in the context of formation of scalenohedral morphology, while present claims 1 and 7 relate to the formation of rhombohedral morphology. This confirms the objection for lack of support, while it moreover indicates that the embodiments of claims 4, 5, 6, 10, 11 and 12 are, in fact, incompatible with those of claims 1 and 7, which also detracts from the clarity of the claims (Article 6 PCT) to such an extent that the subject-matter expressed by claims 4, 5, 6, 10, 11 and 12, in their reference to claims 1 and 7, finds insufficient disclosure in the sense of Article 5 PCT.

Moreover, it is not clear from claims 4, 5, 10, 11 which type of percentages is meant (Article 6 PCT, clarity).

- 2 For claims 13, 14, it is unclear whether a filler/fibre composite, or rather a paper/paperboard comprising such composite, or rather some sort of use is to be subject-matter of these claims, which detracts from the clarity of these claims (Article 6 PCT). Moreover, as to claim 14, it refers to a composite of claim 7, while claim 7 actually refers to a process, further detracting from the clarity of claim 14.

Item V

- 1 Interpretation

- 1.1 Claim 1 is not a product defined by product-by-process features, but rather a product claim encompassing process steps. The claim category is therefore ambiguous, which detracts from the clarity of claim 1 (Article 6 PCT). For the examination of novelty and inventive step, it is assumed that claim 1 relates to a product defined by product-by-process features.

- 1.2 The use of "about" in the claims, and in the corresponding passages in the

79

description, detracts from the clarity of the claims (Article 6 PCT), and is ignored for the examination of novelty and inventive step.

- 1.3 Claim 15 refers to the "fiber-filler" of claim 1, but claim 1 instead defines a fiber-filler composite (Article 6 PCT, clarity).
- 1.4 Claim 16 refers to the "fiber-filler" of claim 7, but claim 1 instead defines a process (Article 6 PCT, clarity).
- 1.5 Page 4, line 17 to page 6, line 17 of the description is presented as being in accordance with the invention. However, it falls outside the scope of the present claims (and would, moreover, lack novelty or an inventive step), and puts therefore, in its present form, the description in contradiction with the claims, thus detracting from the clarity of the claims (Article 6 PCT). The same applies to examples 1, 2, 4-6, which are not declared to be comparative.
- 1.6 The data in the unit "mesh" are not supplemented with the corresponding data in S.I.-units (Rule 10.1(e) PCT).
- 2 The present claims relate to the preparation of a filler-fibre composite, in which CaCO_3 -production from slake is done (in presence of citric acid) such that an orthorhombic crystal structure is obtained. The process is furthermore such that the CaCO_3 is precipitated, mixed with further lime, this is converted to a considerable degree, and conversion is finished after addition of the fibrils. Simply loading fibrils with ready CaCO_3 normally gives insufficient filler-fibril bonding (see US-A-5 731 080), this problem is normally solved by using bonding agents or by precipitating the CaCO_3 in presence of the fibrils.

The comparative data in the present examples are considered to show that orthorhombic filler leads to improved mechanical properties. As to the process, the distinguishing feature is a sequence of process steps (reacting the slake to a heel, then adding slake to the heel, converting this to CaCO_3 to a large extent but not completely, then adding the fibrils, and only then completing CaCO_3 -formation). Comparison with the control fibre mix of the examples (where the CaCO_3 is grown entirely in presence of the fibrils, and where, probably, rhombohedral crystals are obtained, as the conversion is done in one go) shown that the presently claimed order of process steps gives enhanced breaking lengths. This distinguishing feature is therefore not only a process distinction, but is also discernable in the

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT - SEPARATE SHEET**

International application No. PCT/US 03/38360

product.

In consideration of the observations under "Interpretation", it is therefore considered that the subject-matter of claims 1, 2, 3, 7, 8, 9, 15 and 16 is not objectionable for lack of novelty or lack of an inventive step.

79

81

88

ANEXO EXPLICATIVO DE MODIFICACIONES A LA DESCRIPCION Y LAS REIVINDICACIONES

En ejercicio del derecho conferido por el Artículo 28 numeral 1 del Tratado de Cooperación en materia de Patentes PCT, atentamente me permito Informar a ese Despacho que la descripción y el capítulo reivindicatorio tal como fueron presentados originalmente en Fase Internacional han sido modificados.

Las modificaciones realizadas se encuentran plenamente sustentadas en la descripción de la presente Invención y en este sentido, no configuran una ampliación del invento o de la divulgación contenida en la solicitud presentada.

COMPUESTO DE RELLENO-FIBRA

RESUMEN-OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCIÓN

La presente invención está relacionada con un compuesto de relleno-fibra, un proceso para su producción, el uso de este en la fabricación de productos de papel o cartón y a un papel producido de este. Más particularmente, la invención se relaciona con un compuesto de relleno-fibra en el cual la morfología y el tamaño de partícula del relleno mineral se establecen antes del desarrollo del enlace a la fibra. Aún más particularmente, la presente invención se relaciona con un compuesto de relleno-fibra de PCC, en donde las propiedades ópticas y físicas deseadas del papel producido de este son reconocidas.

COMPUESTO DE RELLENO-FIBRA

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención está relacionada con un compuesto de relleno-fibra, un proceso para su producción, el uso de este en la fabricación productos de papel o cartón y a un papel producido de este. Más particularmente, la invención se relaciona con un compuesto de relleno-fibra en el cual la morfología y el tamaño de partícula del relleno mineral se establecen antes del desarrollo del enlace a la fibra. Aún más particularmente, la presente invención se relaciona con un compuesto de relleno-fibra de PCC, en donde las propiedades ópticas y físicas deseadas del papel producido de este son reconocidas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La carga de los rellenos particulados tales como carbonato de calcio, talco y arcilla en las fibras para la fabricación posterior del papel y productos de papel continúa siendo un reto. Se ha usado un número de métodos que tiene algún grado de éxito para dirigir este asunto. Para asegurar que los rellenos permanecen con o dentro de la red de fibra, se han usado ayudas de retención, se ha usado precipitación directa en las fibras, se ha usado un método para unir el relleno directamente a la superficie de la fibra, se ha usado el mezclado de la fibra y el relleno, se ha usado la precipitación entre la pulpa nunca seca, se ha usado el método de relleno de fibra celulósica, se ha usando el mezclado de alto esfuerzo cortante, material fibroso y carbonato de calcio han reaccionado con dióxido de carbono en un contenedor presurizado cerrado, los rellenos han sido atrapados mediante enlace mecánico, se han usado polímeros catiónicamente cargados, y se ha cargado lumen de fibra de pulpa con carbonato de calcio, todos se han usado para retener el relleno en la fibra para el uso posterior en papel. La mayoría de los métodos de retención de fibra son tanto costosos como inefectivos.

Por lo tanto, lo que se necesita es un compuesto de relleno fibra y un método para producirlo que sea tanto efectivo en la retención del relleno como poco costoso de usar para el fabricante de papel.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es producir un compuesto de relleno/fibra. Otro objeto de la presente invención es proveer un método para producir un compuesto de relleno/fibra. Mientras que otro objeto de la presente invención es producir un compuesto de relleno/fibra que mantenga las propiedades físicas tales como resistencia a la tensión, longitud de ruptura y resistencia de enlace interno. Aún un objeto de la presente invención es producir un compuesto de relleno/fibra que mantenga las propiedades ópticas tales como opacidad ISO y dispersión de pigmento. Mientras que aún un objeto de la presente invención es proveer un compuesto de relleno/fibra que sea particularmente útil en los productos de papel y cartón.

TECNICA RELACIONADA

La Pat. U.S. No. 6,156,118 enseña el mezclado de un relleno de carbonato de calcio con fibrillas de noil con un tamaño de P50 o más fino.

La Pat. U.S. No. 5,096,539 enseña la precipitación in situ de un relleno inorgánico con una pulpa nunca seca.

La Pat. U.S. No. 5,223,090 enseña un método para cargar fibra celulósica usando mezclado de alto esfuerzo cortante de pulpa agregada durante la reacción de dióxido de carbono.

La Pat. U.S. No. 5,665,205 enseña un método para combinar una suspensión de pulpa de fibra y una suspensión de sal alcalina en la zona de contacto de un reactor, e inmediatamente contactar la suspensión con dióxido de carbono, y mezclar para precipitar el relleno en las fibras de pulpa secundarias.

La Pat. U.S. No. 5,679,220 enseña un proceso continuo para deposición in situ de rellenos en fibras para hacer papel, en una corriente de flujo en la cual se aplica esfuerzo cortante a la fase gaseosa para completar la conversión de hidróxido de calcio a carbonato de calcio inmediatamente.

La Pat. U.S. No. 5,122,230 enseña el proceso para modificar las fibras hidrofílicas con una precipitación in situ de sustancia inorgánica sustancialmente insoluble en agua.

La Pat. U.S. No. 5,733,461 enseña un método para recuperar y usar los finos presentes en una corriente de agua residual producida en un proceso de fabricación de papel.

La Pat. U.S. No. 5,731,080 enseña la precipitación in situ, en donde la mayoría de un carbonato de calcio atrapa la microfibrilla mediante enlace mecánico confiable y no confiable sin aglutinantes o ayudas de retención.

La Pat. U.S. No. 5,928,470 enseña el método para hacer pulpa celulósica modificada por óxido de metal o hidróxido de metal.

La Pat. U.S. No. 6,235,150 enseña un método para producir un lumen de fibra de pulpa cargado con carbonato de calcio que tiene un tamaño de partícula de 0.4 micrones a 1.5 micrones.

El problema de asegurar que los materiales de relleno, tales como carbonato de calcio, carbonato de calcio molido, arcilla y talco, permanezcan en las fibras que se usan últimamente en el papel, ha sido sometido a un número de pruebas. Sin embargo, nada en la técnica previa revela un compuesto de relleno fibra en donde la morfología del relleno es predeterminada antes de introducir las fibrillas, un método para su producción, ni su uso en papel o productos de papel.

RESUMEN DE LA INVENCION

Ya en un aspecto adicional, la presente invención está relacionada con un compuesto de relleno-fibra que incluye alimentar extintor que contiene ácido cítrico a un reactor de primera etapa, hacer reaccionar el extintor que contiene ácido cítrico en el reactor de primera etapa en presencia de dióxido de carbono para producir una primera suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio, tomar una primera porción de la suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio, adicionar fibrillas y hacerla reaccionar en un reactor de segunda etapa en presencia de dióxido de carbono, para producir un compuesto de carbonato de calcio/fibrilla que sirva como un talón, y tomar una segunda porción de la suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio adicionando fibrillas y surfactante, haciéndola reaccionar en presencia de CO_2 para producir un segundo material de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ /fibrilla parcialmente convertido, y hacer reaccionar el segundo material de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ /fibrilla parcialmente convertido, en presencia de CO_2 , en un reactor de tercera etapa, para producir un compuesto de relleno-fibra.

En aún un aspecto adicional, la presente invención está relacionada con un compuesto de relleno-fibra que incluye alimentar extintor que contiene ácido cítrico a un reactor de primera etapa, hacer reaccionar el extintor que contiene ácido cítrico en el reactor de primera etapa en presencia de dióxido de carbono para producir una primera suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio, tomar una primera porción de la suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio, adicionar fibrillas y hacerla reaccionar en un reactor de segunda etapa en presencia de dióxido de carbono, para producir un compuesto de carbonato de calcio/fibrilla que sirva como un talón, y tomar una segunda porción de la suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio adicionando fibrillas y poliacrilamida, haciéndola reaccionar en presencia de CO_2 para producir un segundo material de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ /fibrilla parcialmente convertido en presencia de CO_2 , en un reactor de tercera etapa, para producir un compuesto de relleno/fibra.

88

En un aspecto final, la presente invención está relacionada con un compuesto relleno-fibra que incluye alimentar extintor que contiene ácido cítrico a un reactor de primera etapa, hacer reaccionar el extintor que contiene ácido cítrico en el reactor de primera etapa en presencia de dióxido de carbono para producir talón de CaCO_3 , y adicionar extintor que contiene bicarbonato de sodio al material de talón del reactor de primera etapa en presencia de CO_2 para producir una suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio, y hacer reaccionar la suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio en un reactor de segunda etapa, en presencia de dióxido de carbono y fibrillas, para producir un compuesto de relleno-fibra.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Morfología Romboédrica

El primer paso en este proceso involucra hacer un extintor de leche de cal altamente reactiva $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que es tamizado en malla -325 y tiene una concentración de aproximadamente 20 por ciento en peso. Se adiciona ácido cítrico al 0.1 por ciento para inhibir la formación de aragonita. Una porción de este extintor es adicionada a un reactor agitado, llevada a una temperatura de reacción deseada y carbonatada con gas CO_2 . La reacción procede a conductividad mínima produciendo un "talón". Un "talón" se define como un cristal de carbonato de calcio totalmente convertido con un tamaño promedio típicamente en el rango de aproximadamente 1 micrón a aproximadamente 2.5 micrones con cualquier morfología de cristal. Se agrega bicarbonato de sodio al resto del extintor no usado en la fabricación del material de "talón". Este extintor y CO_2 se agregan al material "talón" a una velocidad de gasificación de CO_2 para mantener una conductividad dada (saturación iónica) para producir un cristal romboédrico. La reacción continúa hasta que se alcanza la estabilización del proceso. Una vez alcanzada la estabilización del proceso, este producto (aproximadamente 90 por ciento a 95 por ciento convertido) es mezclado con fibrillas diluidas (aproximadamente 1.5 por ciento de concentración) y agua. Se agrega CO_2

88

adicional hasta un punto final de pH 7.0. El producto fabricado usando este método contiene de aproximadamente 0.2 por ciento a aproximadamente 99.8 por ciento de PCC romboédrico con respecto a las fibrillas y es de aproximadamente 3 por ciento a 5 por ciento de sólidos totales.

El producto tiene un área de superficie específica de aproximadamente 5 metros cuadrados por gramo a aproximadamente 8 metros cuadrados por gramo; los sólidos producto de aproximadamente 3 por ciento a aproximadamente 5 por ciento; y un contenido de PCC de aproximadamente 0.2 por ciento a aproximadamente 99.8 por ciento, y tiene una morfología predominantemente romboédrica.

EJEMPLO

El siguiente ejemplo pretende ejemplificar la invención y no pretende limitar el alcance de la invención.

EJEMPLO

PCC ROMBOEDRICO

15 litros de agua reaccionaron con 3 kg de CaO a 50 grados Celsius produciendo un extintor de Ca(OH)_2 al 20 por ciento en peso. El extintor de Ca(OH)_2 fue luego tamizado en malla -325 produciendo un extintor tamizado que fue transferido a un recipiente de almacenamiento de 20 litros. Se transfirieron 2 litros del extintor tamizado desde el recipiente de almacenamiento de 20 litros a un primer recipiente de reacción de 4 litros, agitado, de acero inoxidable y doble chaqueta, y se inició la agitación a 1250 rpm. Se agregó 0.03 por ciento de ácido cítrico en peso con respecto al CaCO_3 teórico al recipiente de reacción de 4 litros, y la temperatura de los contenidos se elevó a 50 grados Celsius. Se agregó 20 por ciento de gas CO_2 en aire (1.44 litros de CO_2 estándar minuto/5.77 litros de aire estándar minuto) al primer recipiente de reacción de 4 litros hasta que se alcanzó un pH de 7.0 produciendo una suspensión al 100 por ciento de CaCO_3 . Al extintor tamizado en el recipiente de almacenamiento de 20 litros se le agregó una solución al 1.3 por ciento en peso de Na_2CO_3 con base en el rendimiento teórico de CaCO_3 , produciendo un extintor de $\text{Ca(OH)}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$.

Se aumentó la temperatura de los contenidos del primer recipiente de reacción de 4 litros a aproximadamente 68 grados Celsius, y se inició la adición del extintor de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ del recipiente de almacenamiento de 20 litros, al recipiente de reacción de 4 litros, mientras se continuó con la adición de 20 por ciento de gas CO_2 en aire (1.44 litros de CO_2 estándar minuto/5.77 litros de aire estándar minuto) al primer recipiente de reacción de 4 litros manteniendo una conductividad de aproximadamente 50 por ciento de saturación iónica. Se continuó la adición del extintor de $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ y CO_2 por aproximadamente 12 horas, hasta que las propiedades físicas del producto resultante permanecieron esencialmente sin cambios, produciendo una suspensión de CaCO_3 de aproximadamente 98 por ciento en peso.

Se transfirieron 0.22 litros de la suspensión al 98 por ciento de CaCO_3 a un segundo recipiente de reacción de 4 litros, agitado (1250 rpm), de acero inoxidable de chaqueta dual y se adicionaron 0.66 litros de fibras celulósicas al 3.8 por ciento en peso y 1.0 litro de agua al segundo reactor de 4 litros produciendo una mezcla de CaCO_3 /fibra al 1.5 por ciento en peso. Se agregó 20 por ciento de CO_2 en aire adicional (1.44 litros de CO_2 estándar minuto/5.77 litros de aire estándar minuto) al segundo recipiente de reacción de 4 litros hasta que se alcanzó un pH de 7.0, tiempo en el cual la reacción se completó, produciendo un compuesto de CaCO_3 /fibra de aproximadamente 3.4 por ciento en peso. El carbonato de calcio tenía una morfología predominantemente romboédrica.

DEFINICION DE FIBRILLA

Una fibrilla se produce mediante el refinamiento (cualquier refinador de pulpa conocido en la industria de procesamiento de pulpa) de celulosa y/o fibra de pulpa mecánica. Las fibrillas son típicamente de 0.1 a 2 micrones de espesor, y de 10 a 400 micrones de longitud, y adicionalmente se preparan según la Pat. U.S. No. 6,251,222, que está incorporada aquí para referencia.

La fibra de control de la presente invención se refinó en el Empire State Paper Research Institute (ESPRI) usando un refinador Escher-Wyss (cónico) a un RS de 80° (libertad). Medido mediante un analizador de

calidad de fibra (usando medios aritméticos), la fibra de control midió 200-400 micrones.

COMO SE HIZO EL RELLENO/FIBRA DE CONTROL

Produzca un extintor de 15% de sólidos y mezcle con fibrillas (~1.5% de consistencia). Hágalos reaccionar en presencia de CO₂ hasta un punto final de pH 7.0 produciendo un compuesto de relleno/fibra con un área de superficie de 6-11 m²/g (~60 a 80% de PCC, pero puede tener más o menos de compuesto).

TABLA 1

Propiedades Físicas de Longitud de Ruptura en Metros

<i>Niveles de carga de Relleno</i>	Relleno/fibra escalenoédrico	Relleno/fibra aragonítico	Relleno/fibra romboédrico	Relleno/fibra de control
20	4,021	4,599	4,312	4,245
25	3,799	4,358	3,813	3,175
30	3,280	3,674	3,871	2,998

TABLA 2

Propiedades Físicas de Resistencia a la Tensión en kN/m

<i>Niveles de carga de Relleno</i>	Relleno/fibra escalenoédrico	Relleno/fibra aragonítico	Relleno/fibra romboédrico	Relleno/fibra de control
20	3.062	3.555	3.397	3.382
25	3.124	3.324	2.999	3.021
30	2.658	2.785	3.005	2.488

TABLA 3

Propiedades Físicas de Resistencia de Enlace Interno en ple-lb

<i>Niveles de carga de Relleno</i>	Relleno/fibra escalenoédrico	Relleno/fibra aragonítico	Relleno/fibra Romboédrico	Relleno/fibra de control
20	237.70	264.07	283.13	255.67

25	263.20	285.95	251.65	256.95
30	242.63	248.60	273.65	249.53

La morfología del compuesto relleno/fibra controlado mostró propiedades físicas equivalentes o mayores (i.e., resistencia a la tensión, longitud de ruptura y resistencia de enlace interno) según se comparó con el relleno/fibra de control.

TABLA 4
Propiedades Ópticas de Opacidad ISO

<i>Niveles de carga de Relleno</i>	Relleno/fibra escalenoédrico	Relleno/fibra aragonítico	Relleno/fibra romboédrico	Relleno/fibra de control
20	89.20	88.20	87.38	88.18
25	89.93	89.15	88.78	89.55
30	90.95	90.40	89.68	90.83

TABLA 5
Propiedades Ópticas de Dispersión de Pigmento

<i>Niveles de carga de Relleno</i>	Relleno/fibra escalenoédrico	Relleno/fibra aragonítico	Relleno/fibra romboédrico	Relleno/fibra de control
20	60.15	55.47	55.08	58.55
25	64.90	62.40	61.10	65.40
30	70.55	69.55	65.80	73.13

La morfología del compuesto relleno/fibra controlado mostró propiedades ópticas equivalentes o mayores (i.e., Opacidad ISO y Dispersión de plmento) según se comparó con el relleno/fibra de control.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de relleno-fibra, que comprende:
 - (a) alimentar extintor que contiene ácido cítrico a un reactor de primera etapa
 - (b) hacer reaccionar el extintor que contiene ácido cítrico en el reactor de primera etapa, en presencia de dióxido de carbono para producir un talón de CaCO_3 ,
 - (c) adicionar extintor que contiene bicarbonato de sodio al material de talón del reactor de primera etapa, en presencia de CO_2 para producir una suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio, y
 - (d) hacer reaccionar la suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio en un reactor de segunda etapa en presencia de dióxido de carbono y fibrillas para producir un compuesto de relleno-fibra, en donde el relleno está en morfología romboédrica.
2. El compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 1, en donde la fibra es de aproximadamente 0.1 micrones a aproximadamente 2 micrones de espesor, y de aproximadamente 10 micrones a aproximadamente 400 micrones de longitud.
3. El compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 2, en donde el relleno tiene un área de superficie específica de aproximadamente 5 metros cuadrados por gramo, a aproximadamente 11 metros cuadrados por gramo.
4. El compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 3, en donde la suspensión de hidróxido de calcio carbonato de calcio es convertida de aproximadamente 20 por ciento a aproximadamente 40 por ciento.

5. El compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 4, en donde la primera suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio es convertida de aproximadamente 41 por ciento a aproximadamente 99 por ciento.

6. El compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 5, en donde la segunda suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio es convertida a un compuesto de relleno-fibra.

7. Un método para producir un compuesto de relleno-fibra, que comprende:

- (a) alimentar extintor que contiene ácido cítrico a un reactor de primera etapa
- (b) hacer reaccionar el extintor que contiene ácido cítrico en el reactor de primera etapa, en presencia de dióxido de carbono para producir un talón de CaCO_3 , y
- (c) adicionar el extintor que contiene carbonato de sodio al material de talón del reactor de primera etapa, en presencia de CO_2 para producir una suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio,
- (d) hacer reaccionar la suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio en un reactor de segunda etapa en presencia de dióxido de carbono y fibrillas para producir un compuesto de relleno-fibra, en donde el relleno está en morfología romboédrica.

8. El método para producir el compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 7, en donde la fibra es de aproximadamente 0.1 micrones a aproximadamente 2 micrones de espesor y de aproximadamente 10 micrones a aproximadamente 400 micrones de longitud.

9. El método para producir el compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 8, en donde el relleno tiene un área de superficie específica de aproximadamente 5 metros cuadrados por gramo, a aproximadamente 11 metros cuadrados por gramo.

10. El método para producir el compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 9, en donde la suspensión de hidróxido de calcio carbonato de calcio es convertida de aproximadamente 20 por ciento a aproximadamente 40 por ciento.

11. El método para producir el compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 10, en donde la primera suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio es convertida de aproximadamente 41 por ciento a aproximadamente 99 por ciento.

12. El método para producir el compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 11, en donde la segunda suspensión de hidróxido de calcio parcialmente convertida en carbonato de calcio es convertida a un compuesto de relleno-fibra.

13. El compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 1 usado en papel o cartón.

14. El compuesto de relleno-fibra de la reivindicación 7 usado en papel o cartón.

15. El papel producido usando el relleno-fibra de la reivindicación 1.

16. El papel producido usando el relleno-fibra de la reivindicación 7.

94

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radiación : C5852485 00000000 Folios: 05
Fecha (MM): 2005-06-08 16:45:33
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE INCI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE INVENTOS CREACIONES



REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION [X]

MODELO DE UTILIDAD []

- ♦ Indicación de que se solicita la concesión de una patente [X] 1
- ♦ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [X] 1
- ♦ Descripción de la invención [X] 84
- ♦ Dibujos de ser estos pertinentes []
- ♦ Comprobante de pago de las tasas establecidas [X] 2

COMPLETA [X]

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ♦ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- ♦ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ♦ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- ♦ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- ♦ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ♦ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ♦ Representación gráfica del esquema trazado []
- ♦ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []


Firma Responsable

Fecha 11/01/05 de 10:05

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

96/25

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
LLOREDA RICAURTE ALICIA
Apoderado(a) y/o Representante de

REFERENCIA	Radicación No.	5 55405
	Solicitud internacional	US2003/038360
	Fecha inicio fase nacional	11/07/2005
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	4 7114

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

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

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

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

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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 19 AGO. 2015
adpall