

56
56

Clarke, Modet & C^o

COLOMBIA

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

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 05-090130- -00003-0000

Fecha: 2007-08-08 15:38:17 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONAL
Act 538 PETICION Folios: 2

REF

EXPEDIENTE No: **05090130**
SOLICITANTE : CECA S.A.
TITULO: ADSORBENTES ACLOMERADOS PROCEDIMIENTO
PARA SU PREPARACION Y SU EMPLEO EN EL SECADO DE
COMPUESTOS ORGANICOS
FECHA SOLICITUD : SEPTIEMBRE 7 2005

ASUNTO: SOLICITUD ESTUDIO DE FONDO

DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN, en mi condición de apoderada de la Sociedad solicitante, por el presente escrito atentamente solicito a Usted que habiéndose surtido la publicación de la presente solicitud, en la Gaceta de la Propiedad Industrial No.574 de fecha Marzo 30 de 2007 y se proceda con el estudio de Fondo.

Para tal fin me permito anexar la tasa correspondiente.

Agradezco continuar con el presente trámite.

Señor Jefe,

DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN
C.C. 41.654.882 Bogotá

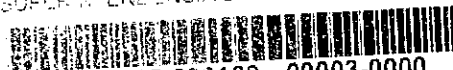
P-676

87 57

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



Nº. 05-090130- -00003-0000

Fecha: 2007-05-08 15:38:17 Dep. 2020 NUECREACIONES
Dis. 11 PATENTEYII Eje: 378 FASENACIONALI
Act. 533 PEFICION Folios: 2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 49,131
FECHA : JUNIO 20 DE 2007

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLON	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	66415407	19/06/2007	2,662,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	85 EXAMEN DE PATENTABILIDAD DE INVEN	404,000.00
		TOTAL :	\$ 404,000.00
SON:	CUATROCIENTOS CUATRO MIL PESOS		

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE Nº. _____

88
58

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

RADICACIÓN EXPEDIENTE No. 5 -90130

EL EXTRACTO DE LA PRESENTE SOLICITUD DE **PATENTE DE INVENCION**

FUE PUBLICADO EN LA GACETA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL No **574** DE

FECHA **30 DE MARZO DE 2007** EL TÉRMINO HÁBIL SEÑALADO POR LA LEY

EXPIRA EL **03 DE JULIO DE 2007**

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

SE PRESENTARON OPOSICIONES POR PARTE DE TERCEROS.

SI _____

NO X

1

3,634,331

ZEOLITE AGGLOMERATE

Richard J. Neidrepp, Williamsport, N.Y., assignor to Union Carbide Corporation

No Drawing. Filed Feb. 5, 1968, Ser. No. 702,804

Int. Cl. B01J 11/40

U.S. Cl. 252-458 Z

5 Claims

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

Crystals of zeolite A molecular sieve are bonded into high-strength and shatter-resistant pellets, beads and the like by a composition of specific clays and silica materials of critical proportions. The clays must be of the bentonite and/or attapulgite and are preferably employed in combination. The silica must be of the solid reactive type. The "green" agglomerates must be fired at temperatures of at least about 600° C. to achieve the desired properties.

This invention relates to zeolite agglomerates and to their production and particularly to shatter-resistant zeolite A agglomerates. More particularly the invention relates to clay and silica bonded bodies of a calcium-stabilized zeolite A having an average effective pore diameter of about 3 angstrom units.

The synthetic zeolite molecular sieves of the type known generically as zeolite A are, because of their uniform pore diameters of from about 3 to about 5 Å, depending on the metal cations in the crystal structure, widely used in hydrocarbon separation processes and in drying operations where it is essential to remove water from fluid streams, either to produce a dry final product or to avoid the introduction of water into further process steps.

In dynamic drying operations, i.e., where the zeolite bed is involved in continuous adsorption and desorption cycles, the zeolite crystals must be employed in an agglomerated form since the size of the individual zeolite crystals is usually only 10 microns or less. Thus not only must the crystal structure of the zeolite be stable but also the integrity of the overall agglomerate is vital to avoid such problems as decrease of the mass transfer rate through the bed and deterioration of the zeolite crystals resulting from agglomerate break-up into smaller particles.

In cracked gas drying operations, for example, adsorbent bed regeneration normally results in substantial hydrothermal abuse of both the zeolite crystals per se and the agglomerated crystal mass. It is not uncommon for the zeolite A agglomerates in such beds to be connected by slugs of boiling or near-boiling water when the agglomerates are in an activated, i.e., substantially anhydrous state. The heat of the hot water in addition to the heat of adsorption of the water by the activated zeolite causes an enormous thermal shock to the agglomerate which is sufficient to cause shattering in conventional zeolite A agglomerates.

Because it is essential that the adsorptive capacities and characteristics of the zeolite in the agglomerate be maintained to the highest degree, when such agglomerate is to be put into contact with water or other adsorbate, the art is generally limited in the materials which can be used as binders in the zeolite bodies. For this purpose most types of clay minerals have been used either alone or in combination with silicates, alkaline earth oxides, aluminas, lignosulfonates and the like. As evidenced by the very large number of issued patents relating to zeolite

2

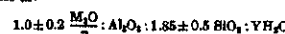
agglomerates, both foreign and domestic, it is quite apparent that (a) the need for better agglomerates still exists, and (b) the chemical and/or physical mechanisms involved in bonding molecular sieve crystals are not sufficiently understood to permit agglomerate formulation with any degree of predictability as to the results.

Accordingly, it is the general object of the present invention to provide an agglomerate of zeolite A crystals which can withstand the severe thermal shock of contact with water at elevated temperatures when in the activated state.

It is another more particular object to provide a shatter-resistant agglomerate of alkaline earth-stabilized zeolite A crystals having pore diameters of about 3 angstrom units.

It is another object to provide a process for preparing the zeolite compositions of this invention.

Briefly stated, the generic embodiment of the composition-of-matter aspect of this invention comprises crystals of zeolite A bonded into a shatter-resistant agglomerate, said agglomerate comprising in addition to the zeolite crystals, a reactive solid silica, at least one clay of the types commonly known as bentonite and attapulgite, and water, said composition on a dry basis containing, by weight-percent, at least about 68 percent zeolite A crystals; from 8 to 24, preferably 8 to 16 percent, solid reactive silica; from 4 to 16, preferably 8 to 16 percent bentonite and/or attapulgite-type clay. Depending on whether it is in the unfired "green" state, loaded with adsorbed and absorbed water or activated, such agglomerate may contain from essentially zero to about 45 weight-percent water. Permissible and optional ingredients include small amounts of kaolin-type clays, extrusion and pelleting aids such as caustic soda, other zeolites present as impurities in the zeolite A as prepared, and the like. Zeolite A and the methods of preparation thereof are defined and disclosed in U.S. Pat. No. 2,892,243 issued Apr. 14, 1959, to Robert M. Milton. In the Milton patent, incorporated herein in its entirety by reference, zeolite A is defined compositionally in terms of molar ratios of oxides as:



wherein "M" represents at least one of the materials in the group consisting of hydrogen, ammonium, metals in Groups I and II of the Periodic Table, and the transition metals of the periodic table, "n" represents the valence of "M," and "y" may be any value up to about 6, and having an X-ray powder diffraction pattern essentially as shown in the following table:

TABLE A

d value of reflection in Å.

12.2 ± 0.2

8.6 ± 0.2

7.05 ± 0.15

4.07 ± 0.08

3.68 ± 0.07

3.38 ± 0.06

3.26 ± 0.05

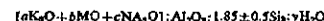
2.96 ± 0.05

2.73 ± 0.05

2.60 ± 0.05

3

Especially preferred species of zeolite A for use in the present invention are those disclosed in copending application Ser. No. 702,803 invented by and filed contemporaneously with this application by C. R. Allenbach and F. M. O'Connor. These particular cation forms of zeolite A have the composition expressed in terms of molar ratios of oxides as follows:



wherein x has a value of from about 0.3 to 0.45; b has a value of from about 0.2 to 0.35; the sum of $a+b+c$ equals 1.0 ± 0.2 ; M is at least one species of divalent cation of the alkaline earth group of metals having an atomic number of less than 126, i.e., calcium, magnesium and strontium, and y has a value of from zero to 6; the X-ray powder diffraction pattern being that shown in Table A, supra. These zeolites are conveniently prepared by ion-exchange of the sodium form of zeolite A and in the as-prepared state are capable of adsorbing more than 2.5 grams CO_2 per 100 grams zeolite at 25° C. when subject to a CO_2 pressure of 250 mm. Hg for 1.5 hours. After contact with steam at temperatures of 450° C. or greater, however, pore closure occurs with the result that the CO_2 adsorption capacity under the same conditions decreases to less than 2.5 grams/100 grams zeolite. All forms of these zeolite A species are suitable for use in this invention.

The solid reactive silica materials essential to the compositions of this invention are to be distinguished from silica sols, silicic acid, and alkali metal silicates and the crystalline solid silicas which are well known as being inert, e.g., the several forms of quartz. Solid reactive amorphous silicas include fume silica, are silica, chemically precipitated silicas, amorphous forms of solid silica such as Kieselsäure, diatomites and the silica residues of silicate minerals originally having a continuous network of silica obtained by the controlled acid leaching of the mineral. These latter referred to minerals include naturally-occurring zeolites, chrysotile asbestos, wollastonite and sepiolite. Especially preferred are precipitated silicas having agglomerate sizes in the range of 1 to 1000 μ (available commercially, for example, under the trade name "Hi-Sil," Pittsburgh Plate Glass Co., U.S.A.) and pyrogenic silica having an ultimate particle size of about 15 mμ (available commercially, for example, under the trade name "Cab-O-Sil," Cabot Corporation, U.S.A.).

Bentonite clays as the term is now commonly used include, in addition to the particular highly colloidal plastic clay found in the Cretaceous beds of Wyoming, U.S.A., the clays which contain as the dominant clay mineral, montmorillonite. Montmorillonite has the approximate chemical composition $(Mg,Ca)O : Al_2O_3 : 3 SiO_2 : nH_2O$ in which $n=5-7$.

Attapulgus clay in the as-mined state contains normally from about 70 to 80 percent attapulgite. During processing the attapulgite content is increased to 85 to 90% attapulgite as a result of the removal of quartz, calcite and the like. The composition of the ideal cell of attapulgite established by W. F. Bradley as



is generally accepted. A detailed discussion of the structure, physical properties, composition, location, processing, etc., is to be found in Ind. & Eng. Chem., vol. 59, No. 9, pages 59-69 (1967), by Haden, Jr., et al.

Chemical analyses in wt.(percent) representative of two commercial samples of bentonite-type clays used in the examples hereinafter appearing are shown in Table B.

3,634,331

4

TABLE B

	"Bentonite L"	"Velocity 200"
SiO ₂	56.39	64.57
Al ₂ O ₃	16.74	20.74
Fe ₂ O ₃	0.85	2.09
Na ₂ O	0.16	0.14
MgO	2.16	2.39
CaO	1.59	0.87
K ₂ O	0.04	0.30
Na ₂ CO ₃	0.13	2.49
FeO	0.01	0.46
LOI	12.14	13.1

*George Kaolin Co., U.S.A.

**American Colloid Corporation, U.S.A.

In forming the agglomerates of this invention the manipulative steps are not narrowly critical. In general the zeolite, if used directly as it is taken from the filter press following crystallization and/or ion exchange, is broken up in a miller. The solid reactive silica is then added and milling continued for about 10 minutes. To the milled mixture of silica and zeolite crystals is added the attapulgus and/or bentonite clay constituent and sufficient water to bring the moisture content to between about 34 and 42 weight percent of the overall mixture. The resultant mixture is milled for about 15 to 30 minutes or so but preferably not longer than about 2 hours. If extrusion aids such as sodium hydroxide are to be included in the mix, they are conveniently added along with the solid silica.

From the resulting plant mass pellets are readily produced by extrusion, or beads or tablets can be formed according to well known procedures. The "green" bodies are fired for about 30 minutes in a forced draft furnace with an adequate air purge at 600 to 650° C. When the zeolite in the agglomerate is the calcium cation stabilized potassium 3A zeolite (discussed supra) the purge gas can advantageously be or contain steam.

The following examples will serve to illustrate the invention. In the presentation of comparative physical properties, data for pellet crush strength and shatter resistance (in terms of a "Boiling Water Test") are presented. The test procedures are as follows:

CRUSH STRENGTH TEST

The apparatus used for this test is a modified spring tester on which the pellet is compressed against an anvil located on a spring-supported platen by a second movable platen. The crushing load, in pounds, is indicated directly on a dial scale built into the tester. The pellets are crushed on a diameter across a narrow anvil so that the length of the pellet crushed is constant. Pellets 1/4-inch diameter are crushed on a 1/4-inch wide anvil; pellets 1/2-inch diameter are crushed on a 1/2-inch wide anvil. The anvil is supported on rollers on its platen to prevent any lateral or rolling motion from being imparted to the pellet.

BOILING WATER TEST

The pellets, beads or other shapes of agglomerate to be tested are screened to insure uniform size and activated (dehydrated) for 16 hours at 350° C. A 100-gram quantity is dropped into boiling water and allowed to remain for five minutes. After removal, they are dried for about one hour at 100° C. The agglomerates are re-screened while shaking for 10 minutes. The weight fraction retained on the screen is the percent retention of pellet integrity.

According to the preferred aspect of this invention, the activated agglomerates of zeolite A are characterized by having at least 95% retention of pellet integrity by the boiling water test and a crush strength (1/4-inch pellet, extruded) of at least 20 pounds.

Example 1.—Preparation of sodium zeolite A

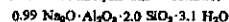
Sodium zeolite A was prepared by the following procedure: Solution "A" was made up initially from 400 ml. of distilled water, 160 grams of reagent grade sodium

3,634,381

hydroxide (NaOH) and 156 grams of reagent grade $\text{Al}(\text{OH})_3$. After heating and agitation to dissolve the solids, the solution was made up to a volume of 1000 ml. with distilled water. Solution "B" was made up initially from 1500 ml. of distilled water, 80 grams of reagent grade sodium hydroxide and 150 grams of reagent grade silicic acid. After stirring to dissolve the solids, the solution was made up to a volume of 2000 ml. with distilled water. Solutions "A" and "B" were then combined with mixing for one minute. The overall reactant composition of the resultant mixture was, in terms of mole ratios of oxides,

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	1.44
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2.2
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	53

The above mixture was heated for 16 hours at 90° C. The reaction magma was then filtered to recover the crystals from the mother liquor. After washing and drying, samples of product were taken for X-ray, chemical, and adsorption analyses. The X-ray spectrometer pattern showed that the product was virtually 100% sodium zeolite A. The chemical analysis was as follows:



The CO_2 adsorption at 250 mm. Hg and 25° C. was 17.3 wt. percent.

Example 2.—Preparation of calcium stabilized potassium zeolite A

Approximately 91 grams (dry weight) of the sodium zeolite A of Example 1 was added to a salt solution of 45 grams KCl and 9 grams CaCl_2 dissolved in 490 ml. water. The zeolite was allowed to remain in the solution for 30 minutes at 25° C. and was then separated by filtration and washed with water until the washings were free of chloride ion. The $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of the product was found to be 0.24, the $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio was 0.37, and the $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio was 0.37.

Example	Composition, wt. percent, dry basis		Pellet density, lb./in. ³	Crush strength, lbs.		Adsorption, g./100 g. Pellets		Boiling water test, percent retention
	Zeolite	Silica Clay		Activated	Hydrated	CO_2^a	H_2O^b	
A	75	14	0.8	9.8	4.8	16.3	11.7	50.1
B	75	11	1.1	16.3	8.1	16.3	11.7	47.6
C	75	9	1.2	18.0	8.8	16.3	11.7	46.9
D	80	6	1.4	22.8	10.8	16.3	11.7	45.2
E	80	0	1.4	24.6	11.8	16.3	11.7	45.2
F	75	12	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
G	75	12	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
H	75	14	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
I	75	14	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
J	75	14	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
K	75	14	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
L	75	14	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
M	75	14	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
N	75	14	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
O	75	14	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
P	75	14	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
Q	75	14	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
R	75	14	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
S	75	14	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
T	75	14	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
U	75	14	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
V	75	14	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
W	75	14	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
X	75	14	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
Y	75	14	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4
Z	75	14	1.2	27.7	10.8	16.3	11.7	46.4

^a CO_2 pressure of 800 mm. Hg at 25° C. for 18 hours.

^b H_2O pressure of 17.5 mm. Hg at 25° C.

Example 3.—Typical process for preparing a silica-clay bound agglomerate

A "Mix-Muller" was charged 4533 grams (2960 grams dry basis) of Type 3A calcium-stabilized zeolite (prepared by the procedure typified in Examples 1 and 2 above) and 711.0 grams of water. This mixture was milled for three minutes. To this was added a mixture of 623.0 grams (560.0 grams dry basis) of "Hi-SH 233" and 24.6 grams (18.65 grams dry basis) of caustic soda (NaOH), and mulling was continued from an additional ten minutes. Next, 337.0 grams (480.0 grams dry basis) of "Volclay No. 200" were added and mulling was continued for one hour. At the conclusion of the mulling period the plastic mix (74 wt.-percent 3A, 14 wt.-percent silica, 12 wt.-percent clay, on a dry basis; 36.4 wt.-per-

cent final moisture content) was fed to a laboratory extruder fitted with a 1/4-inch die plate. Good extrusion performance was observed. The 1/4-inch "green" pellets from the extruder were first dried for 72 hours at 90° C. in a circulating air dryer, and then fired (activated) in a forced-draft kiln at 625° C. with adequate air purge for 30 minutes. Properties of samples of product were measured with the following result:

Pellet density, lbs./in. ³	75.0
Crush strength, lbs.:	
Activated	37.4
Hydrated	17.5
CO_2 adsorption (250 mm. Hg, 25° C.)	1.3
Pellet integrity retention, percent	98.5

EXAMPLES 4-11

A number of agglomerates of the zeolite product of Example 2 were prepared using the method typified by the procedure of Example 3. In some samples silica was omitted from the composition altogether. In others less than the 8 weight percent (dry basis) of silica required by this invention was used. In some samples kaolin was used in place of or mostly in place of a bentonite or an attapulgus clay. All samples were prepared by the same manipulative steps and activated and hydrated to the same degree for testing purposes. In the table below, the composition of the agglomerates in the form of 1/8 inch extruder pellets and their physical properties are set forth. Only those compositions coming within the scope of this invention are accorded example numbers. The comparison samples are identified by capital letters. As used herein, the term "dry basis" refers to the weight of a given powdered or granular material adjusted for the amount of moisture contained in a sample of as-received material, wherein such moisture content is determined on the "Ohaus" Moisture Determination Balance, using a 600° C. ignition temperature for said sample.

3,634,331

equals 1.0 ± 0.2 ; M is at least one species of divalent cation of the alkaline earth group of metals having an atomic number less than 126; and y has a value of from zero to about 6.

3. Agglomerates according to claim 1 wherein the clay and the solid reactive amorphous silica are each present in an amount of from 8 to 16 weight percent.

4. Agglomerate according to claim 3 wherein the clay is present in an amount of about 16 weight percent, said clay comprising essentially equal parts by weight of a bentonite clay and an attapulgus clay.

5. Agglomerate according to claim 2 wherein M represents the calcium cation.

References Cited

UNITED STATES PATENTS

3,262,890	7/1966	Mitchell et al.	252-455
3,287,281	11/1966	Haden, Jr. et al.	252-455
3,436,357	4/1969	Plank et al.	252-455
2,983,670	5/1961	Sewbold, Jr.	252-455 X
3,140,253	7/1964	Plank et al.	252-455 X
3,193,493	7/1965	Bourquet et al.	25-113 X
3,224,167	12/1965	Jones	23-113 X

DANIEL E. WYMAN, Primary Examiner
C. F. DEES, Assistant Examiner

61
61

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES**

2020

Abogada
DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN
Apoderada

ASUNTO	Radicación	05-90130
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	519
	Oficio	07.17.11
	Folios	009

Patente de Invención	☒	Patente de Modelo de Utilidad	☐
Vía Nacional	☐		
Vía PCT (fase nacional)	☒	Cap. I	☒
		Cap. II	☐

No. Sol. Internacional	<u>PCT/FR2004/000298</u>
Fecha de Presentación Internal.	<u>10 de Febrero de 2004</u>

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

1. Documentos estudiados

- | | | |
|------|--------------------------|--|
| 1.1. | <u>Descripción:</u> | Folios: 23 a 39 |
| 1.2. | <u>Reivindicaciones:</u> | Folios: 40 a 42 |
| 1.3. | <u>Prioridad:</u> | 11 de Febrero de 2003, FR No. 03/01596 |

2. Objeto de la invención

- El Título de la solicitud es: **"ADSORBENTES AGLOMERADOS, PROCEDIMIENTO PARA SU PREPARACION Y EMPLEO EN EL SECADO DE COMPUESTOS ORGANICOS"** (Folio 1).
- La presente invención se refiere a un procedimiento para la deshidratación de compuestos orgánicos, particularmente alcoholes y ésteres, que usa adsorbentes aglomerados basados en tamices moleculares, con una abertura

En la **Reivindicación Independiente 1** se plantean tamices moleculares aglomerados, basados en la zeolita 3A, y en uno o más aglutinantes de aglomeración, **caracterizados porque** su contenido de hierro, expresado como $3A Fe_2O_3$, con respecto al peso anhidro de los tamices, es menor o igual al 0,5% y preferiblemente menor o igual al 0,3% en peso, y su contenido de titanio, expresado como TiO_2 , con respecto al peso anhidro total de los tamices, es menor o igual al 0,2%, preferiblemente menor o igual al 0,1%.

En la **Reivindicación Independiente 5** se plantea un proceso para la preparación de tamices, según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, por la aglomeración del polvo de la zeolita 3 A o 4 A con un aglutinante de aglomeración y luego el recocido a 3 A,

En la **Reivindicación Independiente 7** se plantea un proceso para secar compuestos orgánicos en la fase de gas o en la fase líquida, pasando a través de un lecho de adsorbente, basado en tamices aglomerados, según se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

En la **Reivindicación Independiente 8** se plantea un proceso para secar alcoholes y en particular el etanol, en la fase de gas o la fase de líquido, pasando estos a través de un lecho de adsorbente, basado en los tamices aglomerados, según se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

En la **Reivindicación Independiente 9** se plantea un proceso para secar ésteres en la fase de gas o en la fase de líquido, por pasar estos a través de un lecho de adsorbente, basado en los tamices aglomerados, según se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

- Se observa la necesidad de desarrollar adsorbentes basados en tamices moleculares que permitan la deshidratación óptima de compuestos orgánicos sin la formación de moléculas indeseables que afecten la pureza de dichos compuestos y que se forman por la participación del tamiz molecular como catalizador.
- El objeto de la invención definido se catalogó como **B01D 53/28**, según la Clasificación Internacional de Patentes (IPC).

3. De la solicitud de Patente

3.1. Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

- En la Reivindicación Independiente 1 se encuentra la expresión "...su contenido de hierro, expresado como **3 A Fe_2O_3** ..." (Negrita Personal). No obstante, dicha expresión resaltada en negrilla no es comprensible y no aparece en la solicitud original, por ello se recomienda corregir.
- En la Reivindicación Independiente 5 se plantea un proceso para la preparación de tamices según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, por la aglomeración del polvo de la zeolita 3 A o 4 A con un aglutinante de aglomeración y luego el recocido a 3 A. No obstante dicho grupo de

- En el capítulo descriptivo de la solicitud se menciona que los tamices moleculares "...se pueden preparar por aglomeración, **de acuerdo con técnicas conocidas del polvo de zeolita**, por ejemplo, obtenido por la síntesis hidrotérmica con un aglutinante de aglomeración escogido de las arcillas, tal como caolines, sílice y/o alúmina." (Negrita Personal) (Folio 29).

Ya que en la descripción se menciona que los procesos de aglomeración son conocidos, existe una inconsistencia con las reivindicaciones 5 y 6 con las cuales se espera reclamar el proceso para la preparación.

- La reivindicación 6 tiene una dependencia equivocada con la reivindicación 4 pues esta última especifica detalles de proceso mientras que la reivindicación 6 especifica el tamiz molecular. Se recomienda modificar de modo que la reivindicación 6 dependa de la reivindicación independiente que plantea el proceso.
- En conclusión, el capítulo reivindicatorio no cumpliría con el requisito de claridad de acuerdo con el artículo 30 de la Decisión 486.

4. Reivindicaciones relativas a un uso o a un segundo uso (artículos 14 y 21 D 486)

- En las reivindicaciones 7, 8 y 9 se plantean procesos para secar compuestos orgánicos, para secar alcoholes y para secar ésteres, los cuales todos consisten en pasar dichos componentes a través de un lecho adsorbente "basado en tamices aglomerados, según se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3."

Aunque dichas reivindicaciones se plantean en la categoría de proceso, su definición se basa exclusivamente en que el lecho adsorbente empleado corresponde a los tamices aglomerados de las reivindicaciones 1 a 3; esto da a entender que se trata de proteger **los diferentes usos de dichos tamices aglomerados** utilizando expresiones indirectas.

Dado que la legislación colombiana no permite la protección de usos o segundos usos, se recomienda eliminar dichas reivindicaciones del capítulo reivindicatorio.

- En conclusión, las reivindicaciones 7, 8 y 9 son relativas a usos o segundos usos y por ello no pueden ser aceptadas.

5. Determinación del Estado de la Técnica

- La fecha que se ha tenido en cuenta para determinar el Estado de la Técnica es:

Fecha de presentación de la solicitud prioritaria: **11 de febrero de 2003**

- 64
64
- Teniendo en cuenta la fecha indicada se realizó la búsqueda en el estado de la técnica de documentos relacionados con la solicitud encontrándose los siguientes:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	US3634331	"ZEOLITE AGGLOMERATE"	11 de Enero de 1972

6. Análisis de patentabilidad (artículo 14 D 486)

6.1. Novedad (artículo 16 D 486)

- Respecto a la solicitud en estudio

En la **Reivindicación Independiente 1** se plantean tamices moleculares aglomerados, basados en la zeolita 3A, y en uno o más aglutinantes de aglomeración, **caracterizados porque** su contenido de hierro, expresado como $3A Fe_2O_3$, con respecto al peso anhidro de los tamices, es menor o igual al 0,5% y preferiblemente menor o igual al 0,3% en peso, y su contenido de titanio, expresado como TiO_2 , con respecto al peso anhidro total de los tamices, es menor o igual al 0,2%, preferiblemente menor o igual al 0,1%.

En la **Reivindicación Independiente 5** se plantea un proceso para la preparación de tamices, según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, por la aglomeración del polvo de la zeolita 3 A o 4 A con un aglutinante de aglomeración y luego el recocido a 3 A,

- Respecto al Estado de la Técnica

En el documento **US3634331 (D1)** se hace referencia a zeolita A aglomerada resistente a la ruptura y su proceso de producción. Más particularmente se relaciona con zeolita estabilizada que tiene un diámetro medio de poro efectivo de alrededor de 3 unidades Angstrom (Columna 1, líneas 23 – 27).

Los tamices moleculares zeolíticos del tipo conocido generalmente como zeolita A son, porque su diámetro de poro uniforme es de 3 a 5 Angstrom, dependientes de los cationes metálicos en la estructura cristalina, ampliamente usados en los procesos de separación de hidrocarburos y en las operaciones de secado donde es esencial remover el agua de las corrientes de fluido, o bien producir un producto final seco o evitar la introducción de agua en las etapas de proceso adicionales (Columna 1, líneas 28 – 37).

La composición de D1 comprende cristales de zeolita A unidos en un aglomerado resistente a la ruptura, dicho aglomerado comprende en adición a los cristales de zeolita, una sílica sólida reactiva, por lo menos una arcilla del tipo bentonita y atapulguita, y agua. Dicha composición en base seca contiene por lo menos 68% de cristales de zeolita A, 8 a 24, preferiblemente 8 a 16% de sílica reactiva sólida, de 4 a 16, preferiblemente de **8 a 16%** de

85
165

Ingredientes permisibles y opcionales incluye pequeñas cantidades de arcillas tipo caolín, adyuvantes de extrusión y peletizado tales como soda cáustica.

En la formación de los aglomerados de la presente invención los pasos de manipulación no son estrictamente críticos. En general, la zeolita, si se utiliza directamente tal como se toma del filtro prensa tras la cristalización y / o intercambio iónico, se divide en un molino. La sílice reactiva sólida se añade moliendo continuamente durante unos 10 minutos. A la mezcla molida de sílice y cristales de zeolita se añade atapulguita y/o componente de arcilla bentonita y agua suficiente para que el contenido de humedad esté entre 32 y 42% peso de la mezcla global. La mezcla resultante se calienta durante 15 a 30 minutos, pero de preferencia no más de unas 2 horas. Si ayudas de extrusión tales como **hidróxido de sodio** se incluyen en la mezcla, son convenientemente agregadas junto con la sílice sólida.

Los pellets resultantes se producen fácilmente por extrusión, o perlas o comprimidos se pueden formar de acuerdo con procedimientos bien conocidos. Los cuerpos "verdes" o crudos arden por unos 30 minutos en un horno de tiro forzado con una purga de aire adecuada de 600 a 650 C. Cuando la zeolita en el aglomerado es el catión calcio potasio estabilizado 3A zeolita (se ha hablado antes) el gas de purga servir para hacer ser o contener vapor (Columna 4, líneas 14 - 36).

Pellets de 1/8 de pulgada (3,18 mm) y 1/16 de pulgada (1,59 mm) (Columna 4, líneas 50 - 52).

- Respecto a la solicitud en estudio

El siguiente cuadro permite visualizar la comparación entre las invenciones de la solicitud en estudio y las enseñanzas de D1:

D1	Solicitud en estudio
Zeolita A aglomerada resistente a la ruptura y su proceso de producción. Más particularmente se relaciona con zeolita estabilizada que tiene un diámetro medio de poro efectivo de alrededor de 3 unidades Angstrom (Columna 1, líneas 23 - 27). La composición de D1 comprende cristales de zeolita A unidos en un aglomerado resistente a la ruptura, dicho aglomerado comprende en adición a los cristales de zeolita, una sílica sólida reactiva, por lo menos una arcilla del tipo bentonita y atapulguita, y agua. (Columna 1, líneas 28 - 37). Según la Tabla B, el aglomerante "Volclay 200" posee: 3,03% Fe_2O_3 0,14% TiO_2	1. Tamices moleculares aglomerados, basados en la zeolita 3A, y en uno o más aglutinantes de aglomeración, caracterizados porque su contenido de hierro, expresado como $3A Fe_2O_3$, con respecto al peso anhidro de los tamices, es menor o igual al 0,5% y preferiblemente menor o igual al 0,3% en peso, y su contenido de titanio, expresado como TiO_2, con respecto al peso anhidro total de los tamices, es menor o igual al 0,2%, preferiblemente menor o igual al 0,1%.

Y según la Tabla de las columnas 5 y 6 (Ejemplo 5), un aglomerado puede contener 12% de aglomerante. Así, el contenido total de óxido férrico y óxido de titanio en base seca, en el tamiz molecular aglomerado puede ser de: $0,12 * (3,03\%) = 0,364\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $0,12 * (0,14\%) = 0,017\% \text{ TiO}_2$	
Pelets de 1/8 de pulgada (3,18 mm) y 1/16 de pulgada (1,59 mm) (Columna 4, líneas 50 – 52).	2. Tamaño promedio de partículas está entre 1,6 mm y 5 mm.
Según la Tabla B, la cantidad de óxido de potasio y de óxido de sodio en el aglomerante "Volclay 200" es: 2,30% MgO 0,52% CaO 0,39% K₂O 2,69% Na₂O Y según la Tabla de las columnas 5 y 6 (Ejemplo 5), un aglomerado puede contener 12% de aglomerante. Así, el contenido total de M₂O en base seca, en el tamiz molecular aglomerado puede ser de: $0,12 * (0,39\%) = 0,047\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ $0,12 * (2,69\%) = 0,323\% \text{ TiO}_2$ $0,12 * (2,30\%) = 0,276\% \text{ MgO}$ $0,12 * (0,52\%) = 0,0624\% \text{ CaO}$ Total M₂O = 0,7084%	3. Contenido de metal(es) alcalino(s), expresado como M₂O, es mayor que la capacidad de intercambio de la zeolita (M preferiblemente es sodio y/o potasio), con respecto al peso anhidro total de los tamices es [0,5% - 1,4%] preferiblemente [0,7% - 1,1%]
Dicha composición en base seca contiene por lo menos 68% de cristales de zeolita A, 8 a 24, preferiblemente 8 a 16% de sílice reactiva sólida, de 4 a 16, preferiblemente de 8 a 16% de bentonita y/o arcilla del tipo atapulguita (Columna 2, líneas 18 – 28).	4. El aglutinante inerte es a lo sumo el 25% del peso total del aglomerado, preferible a lo sumo 20%, ventajosamente a lo sumo el 10% y más ventajosamente 5%
En general, la zeolita, si se utiliza directamente tal como se toma del filtro prensa tras la cristalización y / o intercambio iónico, se divide en un molino. La sílice reactiva sólida se añade moliendo continuamente durante unos 10 minutos. A la mezcla molida de sílice y cristales de zeolita se añade atapulguita y/o componente de arcilla bentonita y agua suficiente para que el contenido de humedad esté entre 32 y 42% peso de la mezcla global. La mezcla resultante se calienta durante 15 a 30 minutos, pero de	5. Un proceso para la preparación de tamices, según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, por la aglomeración del polvo de la zeolita 3 A o 4 A con un aglutinante de aglomeración y luego el recocido a 3 A 6. Proceso que comprende un tratamiento que consiste en la introducción de al menos una entidad básica: [...] o preferiblemente, por la

67
62

Los pellets resultantes se producen fácilmente por **extrusión**, o perlas o comprimidos se pueden formar de acuerdo con procedimientos bien conocidos. Los cuerpos "verdes" o crudos **arden por unos 30 minutos en un horno de tiro forzado con una purga de aire adecuada de 600 a 650°C** (Columna 4, líneas 14 – 36).

De acuerdo con la anterior comparación se puede afirmar que los tamices moleculares aglomerados y su proceso de elaboración ya eran conocidos y por ello no son Nuevos y no cumpliría con el requisito del artículo 16 de la Decisión 486.

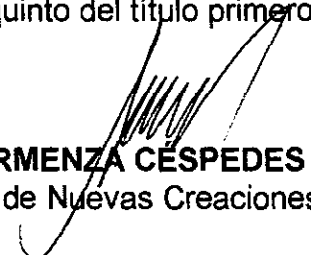
7. Conclusión

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

Nº	Documento Nº	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	US3634331	1 – 6	Novedad

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de **60 días** contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. **En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.**

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


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (C)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 04 JUN. 2010

CONCEPTO TÉCNICO
No. 1367

EXAMINADOR TÉCNICO
Código No. 202042