



No. 12-144268- -00000-0000

Fecha: 2012-08-24 16:14:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCOR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 43

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO **“USO DE POLIETILENIMINAS COMO ADITIVO
EN SUSPENSIONES ACUOSAS DE MATERIALES QUE
CONTIENEN CARBONATO CÁLCICO”.**

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL **C09C 1/02**

71. SOLICITANTE **OMYA DEVELOPMENT AG**

DOMICILIO **OFTRINGEN, SUIZA**

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

22. BOGOTÁ, D.C. **24 AGO 2012**



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

adicación

No. 12-144268- -00000-0000

Fecha: 2012-08-24 16:14:57

Tra. 11 PATENTEIYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eve: 378 FASENACIONALI

Folios: 43

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	(12) TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/EP2011/050925	Fecha 24/01/11
Publicación Internacional No.		WO 2011/092145 A1	Fecha 04/08/11
3	(54) TÍTULO DE LA INVENCION:		
"USO DE POLIETILENIMINAS COMO ADITIVO EN SUSPENSIONES ACUOSAS DE MATERIALES QUE CONTIENEN CARBONATO CÁLCICO"			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (51) CIP		
C09C 1/02			
5	(71) SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL NOMBRE IDENTIFICACIÓN TIPO			
4	OMYA DEVELOPMENT AG		
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN		Baslerstrasse 42, CH-4665 Oftringen, Suiza.	No. TELÉFONO 3264270
CIUDAD		Oftringen	E-MAIL jllcco@lloredacamacho.com
DEPARTAMENTO/ESTADO			NACIONALIDAD O Suiza
PAÍS DE RESIDENCIA		Suiza	LUGAR DE CONSTITUCIÓN
7	(72) INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. BURI		Matthias	Suiza
2. RENTSCH		Samuel	Suiza
3. GANE		Patrick A.C.	Reino Unido
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO: jllcco@lloredacamacho.com			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD DIRECCIÓN
Suiza			Rothrist Mätteliweg 20, CH-4852 Rothrist, Suiza
Suiza			Aarburg Höheweg 1, CH-4663 Aarburg, Suiza.
Suiza			Rothrist Studenweg 8, CH-4852 Rothrist, Suiza.
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	(74) ☒ REPRESENTANTE ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
LLOREDICAURTE		ALICIA	C.C 39.690.713 T.P.53.215
DIRECCIÓN		Calle 72 No 5-83 Piso 5to	No. TELÉFONO 3264270
CIUDAD		Bogotá	E-MAIL jllcco@lloredacamacho.com
PAÍS		Colombia	No. DE PROTOCOLO EN LA OFICINA

10	(30) DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO			
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO	(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1. Oficina Europea de Patentes 2. Estados Unidos de América		EP US	10151846.2 61/337,377	10/01/27 10/02/03
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS			
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i> ☐ SI ☒ NO Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.				
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES			
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i> ☐ SI ☒ NO Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.				
13	REDUCCIÓN DE TASAS			
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i> ☐ SI ☒ NO Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.				
Micro, pequeñas y medianas empresas		Universidades públicas o privadas	Entidades sin ánimo de lucro	
☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea. ☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación. Acreditación Colciencias.	☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio. ☐ Hoja de información complementaria. ☐ Otros, especificar	
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☒ SI ☐ NO			
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.				
14	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N° 12-0078428	Fecha 31-07-2012	
15	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL <i>Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)</i>			
 ALICIA LLOREDA RICAURTE Representante C.C. 39.690.713 T.P. 53.215 Apoderado				
16	ORDEN Y RELACIÓN DE DOCUMENTOS QUE ACOMPAÑAN LA SOLICITUD			
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica		
1. ☒ Descripción N° de folios: 16 2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 26 3. ☐ Dibujos y/o figuras N° folios: 4. ☒ Resumen. 5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso. 6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso. 7. ☐ Arte final 12 x 12. 8. ☐ Anexo formato digital.		9. ☒ Poderes, si fuera el caso. 10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante. 11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso. 12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso. 13. ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal, cuando el solicitante es persona jurídica. 14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. 15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. 16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación. 17. ☐ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.		

USO DE POLIETILENIMINAS COMO ADITIVO EN SUSPENSIONES ACUOSAS DE MATERIALES QUE CONTIENEN CARBONATO CÁLCICO

El presente invento se refiere al campo técnico de las suspensiones acuosas de materiales que contienen carbonato cálcico y los aditivos añadidos a éstas.

Cuando se prepara suspensiones acuosas de materiales que contienen carbonato cálcico, se requiere frecuentemente que el experto seleccione e introduzca aditivos con el fin de regular una o más características de esta suspensión.

Al hacer esta selección del aditivo, el experto debe tener en cuenta que este aditivo debería seguir siendo rentable y no debería llevar a interacciones o efectos no deseados aguas abajo durante el transporte, el procesamiento y la aplicación de esta suspensión.

Entre las consideraciones del experto que raras veces han sido abordadas pero que la Solicitante comprende que son importantes, está la selección de aditivos que no produzcan una variación significativa, y específicamente un aumento, en la conductividad eléctrica de la suspensión del material que contiene carbonato cálcico.

Por cierto, puede ser conveniente regular aspectos del procesamiento y el transporte de tal suspensión basándose en mediciones de la conductividad eléctrica de la suspensión.

Por ejemplo, el caudal de tal suspensión a través de un pasaje o una unidad dados puede ser controlado de acuerdo con mediciones efectuadas de la conductividad de la suspensión. En la publicación titulada "A Conductance Based Solids Concentration Sensor for Large Diameter Slurry Pipelines" por Klausner F. y otros(J. Fluids Eng./Volumen122/ 4ª Edición/Documentos Técnicos) se describe un instrumento que mide la concentración de sólidos de una lechada que pasa a través de tuberías de un diámetro dado basándose en mediciones de la conductancia. Basándose en estas mediciones de la conductancia, es posible obtener una representación gráfica que muestra la variación de la concentración de la lechada desde la parte superior a la parte

inferior de la tubería, así como también la historia del promedio de las concentraciones en el área.

De igual manera, se puede controlar el grado de llenado de un recipiente detectando la conductividad a una altura dada lo largo de una pared del recipiente.

Sin embargo, para utilizar y aprovechar tales sistemas de regulación que se basan en mediciones de la conductividad eléctrica, el experto se enfrenta con el desafío de seleccionar los aditivos que se necesitan para satisfacer una o más funciones, los que paralelamente no produzcan variaciones significativas en los valores de la conductividad eléctrica.

Entre las funciones de los aditivos utilizados en suspensiones de materiales que contienen carbonato cálcico está el ajuste del pH de la suspensión, ya sea por acidificación, neutralización o alcalinización de esta suspensión.

La alcalinización de la suspensión se requiere notablemente para corresponder al pH de los ambientes de aplicación en los cuales se introduce la solución, o en preparación para la adición de aditivos sensibles al pH. Un paso de elevar el pH puede servir también para desinfectar o respaldar la desinfección de la solución. Pueden ser necesarios ajustes del pH para evitar la disolución no deseada del carbonato cálcico al hacer contacto con un ambiente ácido durante el procesamiento.

Son numerosos los aditivos para ajustar el pH usados en una suspensión acuosa de materiales que contienen carbonato cálcico y que están a la disposición del experto.

Un primer grupo de aditivos que se puede utilizar para elevar el pH de una suspensión acuosa de materiales que contienen carbonato cálcico son los aditivos que contienen hidróxidos, y son especialmente hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos.

Por ejemplo, la patente US 6.991705 se refiere al aumento de la alcalinidad de una suspensión de pulpa, la cual puede contener carbonato cálcico, mediante una combinación de la alimentación de un hidróxido de metal alcalino, tal como una alimentación de hidróxido sódico, y una alimentación de dióxido de carbono.

El hidróxido potásico, el hidróxido de magnesio y el hidróxido amónico son otros de tales aditivos utilizados para controlar el pH de una suspensión de PCC en un intervalo de 10 a 13, como se indica en EP 1 795 502.

Un segundo grupo de aditivos que puede ser utilizado para elevar el pH de una suspensión acuosa de materiales que contienen carbonato cálcico son los aditivos que no contienen iones hidróxido, pero que generan tales iones al reaccionar con agua.

Tales aditivos pueden ser sales, tales como sales sódicas, de ácidos débiles. Los ejemplos de este tipo de aditivo incluirían acetato sódico, bicarbonato sódico, carbonato potásico y fosfatos alcalinos (tales como tripolifosfatos, ortofosfatos sódicos y/o potásicos).

Otra posibilidad es emplear aditivos a base de nitrógeno, los que incluyen, por ejemplo, amoníaco, aminas y amidas, a fin de aumentar el pH de suspensiones de materiales que contienen carbonato cálcico. Notablemente, estos pueden incluir aminas primarias, secundarias o terciarias. Las alcanolaminas empleadas para aumentar el pH de la suspensión incluyen, por ejemplo, monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y metilaminoetanol (MAE).

Todo los aditivos anteriores elevan el pH de la suspensión acuosa de acuerdo con un mecanismo común, el cual es proporcionando o creando, después de reaccionar con agua, iones hidróxido en la suspensión.

En la literatura se conoce que el aumento de la concentración de iones hidróxido en una condición alcalina conduce en paralelo a un aumento de la conductividad ("Analytikum", 5ª Edición, 1981 VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, páginas 185-186 que se refiere a "Konduktometrische Titration").

Dado el conocimiento general anterior documentado en la literatura, junto con la evidencia que lo sustenta de que los hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos, además de aminas tales como trietanolamina, producen un aumento significativo de la conductividad, paralelamente a una elevación del pH de una suspensión acuosa de materiales que contienen carbonato cálcico, como se muestra más adelante en la sección de los Ejemplos, el experto no podría tener ninguna expectativa de que un

determinado agente regulador del pH, que eleva el pH de la suspensión de acuerdo con el mismo mecanismo que estos aditivos, es decir, la introducción resultante de iones hidróxido en la suspensión, produciría un aumento sólo mínimo en la conductividad.

Por lo tanto, fue totalmente sorprendente, y en contraste con la expectativa basada en los aditivos comunes para elevar el pH, que la Solicitante identificó que se puede usar polietileniminas (PEIs) como un aditivo en una suspensión acuosa y con un pH entre 8,5 y 11 y un contenido de 25 a 62% en volumen de por lo menos un material que contiene carbonato cálcico, para aumentar el pH de la suspensión por lo menos en 0,3 unidades de pH, mientras se mantiene al mismo tiempo la conductividad de la suspensión dentro de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}/\text{unidad de pH}$.

Por lo tanto, un primer aspecto del presente invento se refiere al uso de por lo menos una polietilenimina como un aditivo en una suspensión acuosa que contiene de 25 a 62% en volumen, basado en el volumen total de la suspensión, de por lo menos un material que contiene carbonato cálcico y que tiene un pH entre 8,5 y 11, para aumentar el pH de la suspensión por lo menos en 0,3 unidades de pH, en donde el cambio en la conductividad de la suspensión no es más de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ por unidad de pH.

De acuerdo con el presente invento "conductividad" significará la conductividad eléctrica de una suspensión acuosa de un material que contiene carbonato medida de acuerdo con el método de medición definido más adelante en la sección de los Ejemplos.

Para el propósito del presente invento, el pH será medido de acuerdo con el método de medición definido más adelante en la sección de los Ejemplos.

El porcentaje en volumen (% en volumen) de un material sólido en suspensión se determina de acuerdo con el método definido más adelante en la sección de los Ejemplos.

En el sentido que se le da en el presente invento, una "polietilenimina" (PEI) incluye fragmentos de la fórmula general $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-$ siendo $n = 2$ a 10.000. Debe entenderse que, a menos que más adelante se indique otra cosa, el término "polietilenimina" o "PEI" como se usa en la presente incluye polietileniminas *per se*, así como también polietileniminas modificadas, y mezcla de materiales modificados y no

modificados. La polietilenimina (PEI) de acuerdo con el presente invento puede ser una polietilenimina homopolimérica que puede ser definida por la razón de las funciones amina primaria, secundaria y terciaria.

En una realización preferida, dicho por lo menos un aditivo de polietilenimina es agregado como una solución a base de agua al material que contiene carbonato cálcico.

En otra realización preferida, dicha por lo menos una polietilenimina se selecciona del grupo de polietileniminas ramificadas, polietileniminas lineales y mezclas de las anteriores. Preferentemente, la razón de las funciones amina primaria, secundaria y terciaria en las polietileniminas ramificadas del invento está en el intervalo de 1:0,86;0,42 a 1:1,20:0,76, antes de una posible modificación de las polietileniminas ramificadas del invento.

De acuerdo con una realización preferida del presente invento, la por lo menos una polietilenimina se selecciona del grupo de polietileniminas modificadas y no modificadas

Para los fines del presente invento, las polietileniminas incluyen los homopolímeros de etilenimina (aziridina) o sus homólogos superiores y también los polímeros de injerto de poliamidoaminas o polivinilaminas con etilenimina o sus homólogos superiores. Las polietileniminas pueden ser reticuladas o no reticuladas, cuaternizadas y/o modificadas por reacción con óxidos de alquileo, carbonatos de dialquilo o de alquileo o ácidos carboxílicos de C1 a C8. Las polietileniminas del invento pueden ser modificadas mediante reacción con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno, carbonatos de dialquilo tales como carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo, carbonatos de alquileo tales como carbonato de etileno o carbonato de propileno, o ácidos carboxílicos de C1 a C8. Las PEIs modificadas de acuerdo con el presente invento incluyen polietileniminas alcoxiladas. Las polietileniminas alcoxiladas (APEIs) son bien conocidas en la especialidad e incluyen polietileniminas propoxiladas (PPEIs) y polietileniminas etoxiladas (EPEIs). Los actuales métodos de fabricación de productos de APEI parten de una composición que incluye polietileniminas (PEIs). Se puede obtener

polietileniminas modificadas más preferidas haciendo reaccionar las PEIs no modificadas con uno o más ácidos grasos de C1 a C28, preferentemente con uno o más ácidos grasos de C6 a C18, y como se prefiere especialmente con ácidos grasos de C10 a C14, tales como, por ejemplo, ácido graso de coco. Un método para fabricar composiciones que contienen PEIs se basa en la reacción de etilendiamina (EDA) y etilenimina (EI) bajo catálisis ácida, en solventes tales como agua. Un ejemplo de una EI común es la aziridina. Las polietileniminas (PEIs) resultantes en la composición tienen funcionalidades amina primaria, secundaria y terciaria que están disponibles para seguir siendo convertidas químicamente, por ejemplo, alcoxilación con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno para formar APEI. Las PEIs de acuerdo con el presente invento pueden ser elaboradas también a partir de una di- o una poliamina tal como etilendiamina (EDA), etilenimina (EI) tal como aziridina, agua y un catalizador ácido. Se puede usar catalizadores ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido carbónico o cualquier catalizador de un ácido carboxílico inferior para producir la composición que incluye la PEI. Las PEIs en la composición están disponibles dentro de un amplio intervalo de pesos moleculares. Las funcionalidades amina primaria, secundaria y terciaria de las PEIs están disponibles para seguir siendo alcoxiladas con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno u óxido de propileno, para elaborar productos de APEI tales como polietileniminas etoxiladas (EPEIs) y polietileniminas propoxiladas (PPEIs), respectivamente. Las PEIs tanto modificadas como no modificadas son muy conocidas en la especialidad y pueden adquirirse sin dificultad en el comercio.

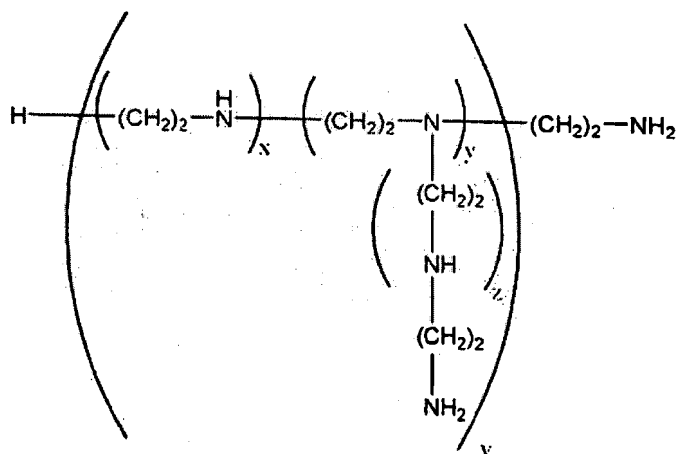
De acuerdo con una realización preferida del presente invento, la por lo menos una polietilenimina es modificada y preferentemente es modificada con un grupo ácido carboxílico, más preferentemente con uno o más ácidos grasos de C1 a C28, uno o más ácidos grasos de C6 a C18 o con uno o más ácidos grasos de C10 a C14, o es modificada mediante alcoxilación, y preferentemente mediante etoxilación, más preferentemente mediante etoxilación con 10 a 50 grupos óxido de etileno.

En una realización preferida del presente invento, la por lo menos una polietilenimina tiene un peso molecular dentro del intervalo de 100 g/mol a 10.000 g/mol. El "peso molecular" de las polietileniminas lineales puede ser calculado directamente a

partir de la respectiva fórmula química. Según el significado que se le da en el presente invento, el "peso molecular" de las polietileniminas ramificadas es el peso promedio de los pesos moleculares medido por técnicas de dispersión de luz (LS).

En otra realización preferida del presente invento la por lo menos una polietilenimina se selecciona del grupo de polietileniminas lineales que tienen un peso molecular de 100 a 700 g/mol y preferentemente de 146 a 232 g/mol, y preferentemente se selecciona de trietilentetramina, pentaetilenhexamina y tetraetilenpentamina. Una polietilenimina lineal puede ser definida por la fórmula general $H-[NH-CH_2-CH_2]_n-NH_2$, en donde n preferentemente es un entero tal como 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10.

De acuerdo con otra realización preferida del presente invento, la por lo menos una polietilenimina se selecciona del grupo de polietileniminas ramificadas que tienen un peso promedio de los pesos moleculares de 500 a 8000 g/mol y preferentemente de 800 a 1200 g/mol. Según el significado que se le da en el presente invento, el término "polietilenimina ramificada" incluye también "polietileniminas esféricas". Una polietilenimina ramificada puede tener la siguiente fórmula general:



En

una realización preferida, dicha suspensión tiene una conductividad entre 700 y 2000 $\mu S/cm$, y preferentemente entre 800 y 1300 $\mu S/cm$, antes de la adición de la por lo menos una polietilenimina.

En otra realización preferida, después de la adición de la por lo menos una polietilenimina el cambio de conductividad de la suspensión no es más de 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ por unidad de pH, y preferentemente no es más de 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ por unidad de pH, y el cambio es preferentemente una disminución de la conductividad.

En otra realización preferida, después de la adición de la por lo menos una polietilenimina la conductividad de la suspensión no varía en más de 10%, preferentemente no varía en más de 6%, y más preferentemente no varía en más de 3%.

En otra realización preferida, antes de la adición de la por lo menos una polietilenimina, la suspensión tiene un pH entre 9 y 10,3.

En otra realización preferida, la por lo menos una polietilenimina es añadida a dicha suspensión en una cantidad para aumentar el pH de la suspensión acuosa por lo menos en 0,4 unidades de pH.

Cuando el pH de la suspensión antes de la adición de la por lo menos una polietilenimina es entre 8,5 y 9, la por lo menos una polietilenimina es agregada preferentemente a dicha suspensión en una cantidad para aumentar el pH de la suspensión por lo menos 1,0 unidad de pH. En el caso en el que el pH de la suspensión antes de la adición de la por lo menos una polietilenimina sea entre 9 y 10, la por lo menos una polietilenimina es agregada preferentemente a dicha suspensión en una cantidad para aumentar el pH de la suspensión acuosa por lo menos en 0,7 unidades de pH.

Antes de agregar la por lo menos una polietilenimina, dicha suspensión tiene preferentemente una temperatura entre 5 y 100°C, más preferentemente entre 35 y 85°C, y aun más preferentemente entre 45 y 75°C.

En una realización preferida, la por lo menos una polietilenimina es agregada a dicha suspensión en una cantidad de 500 a 15000 mg, preferentemente de 1000 a 5000 mg, y más preferentemente de 1300 a 4000 mg, por litro de la fase acuosa de dicha suspensión.

Con respecto a dicho material que contiene carbonato cálcico en suspensión, este material contiene preferentemente por menos 50%, preferentemente

por lo menos 80%, y más preferentemente por lo menos 98% en peso de carbonato cálcico en relación con el peso total equivalente en seco de dicho material que contiene carbonato cálcico.

El carbonato cálcico de dicho material que contiene carbonato puede ser un carbonato cálcico precipitado (PCC), un carbonato cálcico natural molido (NGCC), un carbonato cálcico tratado mediante reacción en superficie (SRCC), o una mezcla de los mismos.

Se entiende que "carbonatos cálcicos tratados mediante reacción en superficie" se refiere a productos que resultan de la reacción de un carbonato cálcico con un ácido y dióxido de carbono, siendo formado dicho dióxido de carbono *in situ* por el tratamiento con ácido y/o suministrado externamente, y siendo preparado el carbonato cálcico natural tratado mediante reacción en superficie como una suspensión acuosa que tiene un pH de más de 6,0, medido a 20°C. Tales productos se describen en los documentos WO 00/39222, WO 2004/083316 y EP 2 070 991, entre otros, incluyéndose con esto el contenido de estas referencias en la presente solicitud.

En una realización preferida, dicha suspensión comprende de 45 a 60% en volumen y preferentemente de 48 a 58% en volumen y en la forma más preferida de 49 a 57% en volumen de dicho material que contiene carbonato cálcico basado en el volumen total de dicha suspensión.

En otra realización preferida, la por lo menos una polietilenimina es añadida antes, durante o después, y preferentemente después de un paso de moler dicho material que contiene carbonato cálcico en dicha suspensión.

Puede también ser ventajoso que la por lo menos una polietilenimina sea añadida a la forma seca de dicho material que contiene carbonato cálcico y que preferentemente sea molida en seco éste antes de formar dicha suspensión de material que comprende carbonato cálcico.

Después de la adición de la por lo menos una polietilenimina a dicha suspensión, la suspensión puede ser introducida en una unidad equipada con un dispositivo de regulación basada en la conductividad.

Por ejemplo, la suspensión puede ser introducida en un recipiente o en una unidad hasta un nivel determinado midiendo la conductividad de la suspensión.

En forma adicional o alternativa, se puede hacer pasar la suspensión a través de un pasaje que tenga un caudal de suspensión regulado en función de la conductividad de la suspensión.

A este respecto, "pasaje" se puede referir a una región confinada del caudal, como también a un caudal sin ninguna definición de confinamiento, es decir, después de un pasaje del proceso.

Debe entenderse que se puede usar las realizaciones del invento mencionadas anteriormente y se contempla que sean usadas combinadas entre sí.

En vista de las ventajas del uso de la por lo menos una polietilenimina que se describe anteriormente, otro aspecto del presente invento se refiere a un método para aumentar el pH de una suspensión acuosa que contiene de 25 a 62% en volumen de por lo menos un material que contiene carbonato cálcico y que tiene un pH en el intervalo entre 8,5 y 11, en donde el método incluye el paso de añadir la por lo menos una polietilenimina a la suspensión en una cantidad para que el pH de la suspensión sea aumentado por lo menos en 0,3 unidades de pH, preferentemente por lo menos en 0,5 o por lo menos en 0,7 unidades de pH, y al mismo tiempo, el cambio de conductividad de la suspensión causado por la adición de la por lo menos una polietilenimina no sea más de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ por unidad de pH, preferentemente no sea más de 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ por unidad de pH, y muy preferentemente no sea más de 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ por unidad de pH.

De acuerdo con otra realización del presente invento, las suspensiones obtenidas mediante el método o uso del invento pueden ser utilizadas en aplicaciones en pinturas y/o papel.

Debe entenderse que las realizaciones ventajosas e descritas anteriormente con respecto al uso inventivo de la por lo menos una polietilenimina, pueden ser utilizadas también para el método del invento. En otras palabras, las realizaciones preferidas descritas anteriormente y cualesquiera combinaciones de estas realizaciones pueden ser usadas también para el método del invento.

El alcance y el interés del invento se comprenderán mejor basándose en los siguientes ejemplos que están destinados a ilustrar ciertas realizaciones de la invención y no son limitativos.

EJEMPLOS

Métodos de medición:

Medición del pH de la suspensión

El pH de una suspensión se mide a 25°C usando un medidor del pH Seven Easy de Mettler Toledo y un electrodo de pH InLab® Expert Pro de Mettler Toledo.

En primer lugar se hace una calibración en tres puntos (según el método del segmento) del instrumento usando soluciones tampón disponibles comercialmente que tengan valores pH de 4, 7 y 10 a 20°C (de Aldrich).

Los valores de pH informados son los valores del criterio de valoración detectados por el instrumento (el criterio de valoración es cuando la señal medida difiere en menos de 0,1 mV del promedio a lo largo de los últimos 6 segundos).

Medición de la conductividad de la suspensión

La conductividad de una suspensión se mide a 25°C usando un instrumental Seven Multide Mettler Toledo equipado con la correspondiente unidad de expansión de la conductividad Mettler Toledo y una sonda de conductividad InLab® 730 de Mettler Toledo, inmediatamente después de agitar esta suspensión a 1500 rpm usando un agitador de disco dentado Pendraulik.

El instrumento es calibrado primero en el intervalo de conductividad relevante usando soluciones de calibración de la conductividad suministradas comercialmente por Mettler Toledo. La influencia de la temperatura en la conductividad es corregida automáticamente por el modo de corrección lineal.

Las conductividades medidas son informadas para la temperatura de referencia de 20°C. Los valores de conductividad informados son los valores del criterio de valoración detectados por el instrumento (el criterio de valoración es cuando la

conductividad medida difiere en menos de 0,4% del promedio a lo largo de los últimos 6 segundos).

Distribución del tamaño de partículas (% másico de partículas con un diámetro < X) y promedio ponderado del diámetro de grano (d_{50}) del material particulado

El promedio ponderado del diámetro de grano y la distribución másica del diámetro de grano de un material particulado se determinan con el método de sedimentación, es decir, mediante un análisis del comportamiento de la sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se hace con un Sedigraph™ 5100.

El método y el instrumento son conocidos por el experto y se usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de cargas y pigmentos. La medición se realiza en una solución acuosa de 0,1% en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras fueron dispersadas usando un agitador de alta velocidad y ultrasónico.

Medición de la viscosidad

La viscosidad Brookfield se mide después de 1 minuto de agitación mediante el uso de un viscosímetro Brookfield™ modelo RVT a temperatura ambiente y a una velocidad de rotación de 100 rpm (revoluciones por minuto) con el husillo de disco 2, 3 o 4 apropiado a temperatura ambiente.

Sólidos en volumen(% en volumen) de un material en suspensión

El volumen de sólidos se determina dividiendo el volumen del material sólido por el volumen total de la suspensión acuosa.

El volumen del material sólido se determina pesando el material sólido obtenido evaporando la fase acuosa de la suspensión y secando el material obtenido hasta alcanzar un peso constante a 120°C, y convirtiendo este valor de peso en un valor de volumen dividiéndolo por el peso específico del material sólido.

En los ejemplos que siguen, donde se empleó un material que constaba esencialmente sólo de carbonato cálcico, se usó un valor del peso específico de 2,7 g/ml, basándose en aquel indicado para calcita natural en el Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press; 60ª edición) para el cálculo anterior de los sólidos en volumen.

Sólidos en peso (% en peso) de un material en suspensión

Los sólidos en peso se determinan dividiendo el peso del material sólido por el peso total de la suspensión acuosa.

El peso del material sólido se determina pesando el material sólido obtenido evaporando la fase acuosa de la suspensión y secando el material obtenido hasta llegar a un peso constante.

Cantidad de adición de aditivo en mg por litro de la fase acuosa de una suspensión

A fin de evaluar la cantidad de aditivo por litro de la fase acuosa de una suspensión, se determina primero el volumen en litros (l) de la fase acuosa restando el volumen de la fase sólida (véase la determinación de sólidos en volumen expuesta anteriormente) del volumen total de la suspensión.

Las PEIs usadas en las pruebas que siguen son mencionadas y caracterizadas en la siguiente tabla 1:

Nombre	Número CAS	Fórmula/Pm	Punto de ebullición
PEI 5000 (Lupasol® G100) (ramificada) [2]	9002-98-6	5000 g/mol	>> 200°C
Lupasol® 800 (ramificada) [2]	9002-98-6	800 g/mol	>> 200°C
PEI Pm1200 g/mol (ramificada) [3]	9002-98-6	1200 g/mol	>> 200°C
Trietilentetramina [1]	112-24-3	H(NHCH ₂ CH ₂) ₃ NH ₂ 146 g/mol	aprox. 270-300°C
Pentaetilenhexamina [1]	4067-16-7	H(NHCH ₂ CH ₂) ₅ NH ₂ 232 g/mol	aprox. 220-290°C (a 20 mbares)
Tetraetilenpentamina [1]	112-57-2	H(NHCH ₂ CH ₂) ₄ NH ₂ 189 g/mol	aprox. 190-240°C (a 20 mbares)

[1] según hoja de datos técnicos de LANXESS Distribution GmbH
[2] según hoja de datos técnicos de BASF
[3] según hoja de datos técnicos de Sigma-Aldrich

Ejemplo 1

Este ejemplo implementa un carbonato cálcico natural de origen noruego obtenido moliendo primero en seco en seco autógenamente rocas de carbonato cálcico de 10 a 300 mm hasta una finura correspondiente a un d₅₀ entre 42 y 48 µm, y moliendo

a continuación en húmedo este producto molido en seco en agua a la cual se añadió 0,65% en peso, basado en el peso seco equivalente del material sólido, de un poliacrilato neutralizado con sodio y magnesio ($P_m = 6000$ g/mol, $M_n = 2300$ g/mol), en un molino vertical tipo Atritor(Dynomill, 1,4 L, Bachofen, Suiza, usando 2,7 kg de cuentas de $ZrO_2/ZrSiO_4$ de 0,7-1,5 mm) con un contenido de sólidos en peso de 77,5% en peso, y fue recirculado a través del molino hasta que 90% en peso de las partículas tienen un diámetro $< 2 \mu m$, 65% en peso de las partículas tienen un diámetro $< 1 \mu m$, 15% en peso de las partículas tienen un diámetro $< 0,2 \mu m$ y se alcanza un d_{50} de 0,8 μm .

La suspensión obtenida se diluye después hasta tener un contenido de sólidos en volumen de 56,9% en volumen.

Se introduce 0,4 kg de esta suspensión en un vaso picudo de 1 litro que tiene un diámetro de 8 cm. Se introduce en el vaso picudo un agitador de disco dentado Pendraulik de manera que el disco del agitador quede situado a aproximadamente 1 cm encima del fondo del vaso picudo. En la tabla siguiente se indican los valores medidos de conductividad y pH de la suspensión inicial.

Mientras se agita a 5000 rpm, se añade a la lechada el tipo de aditivo (en la forma de una solución acuosa) indicado en cada una de las pruebas descritas en la siguiente tabla (EP = aditivo de acuerdo con la especialidad anterior, IN = aditivo según el presente invento) en la cantidad indicada a lo largo de un periodo de un minuto. Una vez concluida la adición, la lechada es agitada por 5 minutos más, y después de ese tiempo se mide el pH y la conductividad de la suspensión.

Prue ba		Conteni do de sólidos en volumen de suspens ión (%) en vol.)	Conductivid ad de suspensión inicial (+/-10 µS/cm) / pH (+/-0,1)	Tipo de aditivo (en solución) / concentraci ón de la solución	Cantidad de adición de aditivo (mg/L de fase acuosa)	Conductivid ad (+/-10 µS/cm) / pH (+/-0,1) después de adición del aditivo	Δcond uctivid ad
1	EP	56,9	1024/ 8,8	KOH/30%	3565	1767/ 12,9	+ 743
2	IN	56,9	1029/ 9,0	PEI Pm 5000 (Lupasol® G100)	3411	929/ 10,22	-82
3	IN	56,9	1101/ 8,7	PEI 1200 g/mol	3546	1062/ 9,2	-87
4	IN	56,9	1177/ 8,3	PEI 800	3546	1078/ 10,4	-61
5	IN	56,9	1065/ 8,0	Pentaetilenh examina	3387	910/ 10,0	-78
6	IN	56,9	1065/ 8,0	Tetraetilenp entamina	3387	946/ 10,3	-52
7	IN	56,9	1065/ 8,0	Trietilentetra mina	3387	960/ 10,2	-48

- Tabla 2 -

Las diferencias en el pH, la conductividad y la viscosidad de la suspensión inicial se deben a efectos de envejecimiento de la suspensión.

En la tabla siguiente se indican otros resultados experimentales detallados para diferentes cantidades del aditivo agregado

Prueba	Cantidad de adición de aditivo (mg/L de la fase acuosa)	Viscosidad Brookfield [mPas] a 23°C ± 2°C	pH a 23°C ± 2°C	Conductividad a 23°C ±2°C
2	0	468	9	1029
	567	455	9,31	1004
	1138	473	9,34	985
	1706	498	9,44	970
	2273	620	9,84	950
	2840	944	10,11	932
	3411	1240	10,22	929

- Tabla 3 -

Los resultados de la tabla anterior muestran que los objetivos y ventajas del presente invento (en especial la conductividad estable) se logran con el uso de las PEIs del invento.

REIVINDICACIONES

1. Uso de por lo menos una polietilenimina como un aditivo en una suspensión acuosa que contiene de 25 a 62% en volumen, basado en el volumen total de la suspensión, de por lo menos un material que contiene carbonato cálcico y que tiene un pH de entre 8,5 y 11, para incrementar el pH de la suspensión por lo menos en 0,3 unidades de pH, en donde el cambio de conductividad de la suspensión no es de más de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ por unidad de pH, siendo añadida la por lo menos una polietilenimina a dicha suspensión en una cantidad de 500 a 15000 mg por litro de la fase acuosa de dicha suspensión.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho aditivo de por lo menos una polietilenimina es añadido como una solución a base de agua al material que contiene carbonato cálcico.

3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la por lo menos una polietilenimina es seleccionada del grupo de polietileniminas ramificadas, polietileniminas lineales y mezclas de las anteriores.

4. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la por lo menos una polietilenimina es seleccionada del grupo de polietileniminas modificadas y no modificadas y mezclas de las anteriores.

5. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la por lo menos una polietilenimina tiene un peso molecular en el intervalo de 100 g/mol a 10.000 g/mol.

6. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la por lo menos una polietilenimina es

seleccionada del grupo de polietileniminas lineales que tienen un peso molecular de 100 a 700 g/mol y preferentemente de 146 a 232 g/mol, y preferentemente es seleccionada de trietilentetramina, pentaetilenhexamina y tetraetilenpentamina.

7. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la por lo menos una polietilenimina es seleccionada del grupo de polietileniminas ramificadas que tienen un peso molecular de 500 a 8000 g/mol y preferentemente de 800 a 1200 g/mol, en donde la razón de las funciones amina primaria, secundaria y terciaria en las polietileniminas ramificadas está preferentemente en el intervalo de 1 : 0,86 : 0,42 hasta 1 : 1,20 : 0,76, antes de una posible modificación de las polietileniminas ramificadas del invento.

8. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la por lo menos una polietilenimina es modificada y preferentemente es modificada con un grupo ácido carboxílico, más preferentemente con uno o más ácidos grasos de C1 - C28, uno o más ácidos grasos de C6 - C18 o con uno o más ácidos grasos de C10 - C14, y/o es modificada mediante alcoxilación, preferentemente mediante etoxilación, más preferentemente mediante etoxilación con 10 a 50 grupos óxido de etileno.

9. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha suspensión tiene una conductividad entre 700 y 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, y preferentemente entre 800 y 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$, antes de la adición de dicha por lo menos una polietilenimina.

10. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque después de la adición de dicha por lo menos una polietilenimina, el cambio de conductividad de la suspensión no es más de 70

$\mu\text{S/cm}$ por unidad de pH, y preferentemente no es más de $50 \mu\text{S/cm}$ por unidad de pH, y el cambio es preferentemente una disminución de la conductividad.

11. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque después de la adición de dicha por lo menos una polietilenimina, la conductividad de la suspensión no cambia en más de 10%, preferentemente no cambia en más de 6%, y más preferentemente no cambia en más de 3%.

12. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que antes de la adición de dicha por lo menos una polietilenimina, la suspensión tiene un pH entre 9 y 10,3.

13. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha por lo menos una polietilenimina es añadida a dicha suspensión en una cantidad para incrementar el pH de la suspensión por lo menos en 0,4 unidades de pH.

14. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el caso donde el pH de la suspensión antes de la adición de dicha por lo menos una polietilenimina es entre 8,5 y 9, dicha por lo menos una polietilenimina es añadida a dicha suspensión en una cantidad para incrementar el pH de la suspensión por lo menos en 1,0 unidad de pH, y porque en el caso donde el pH de la suspensión antes de la adición de dicha por lo menos una polietilenimina es entre 9 y 10, dicha por lo menos una polietilenimina es añadida a dicha suspensión en una cantidad para incrementar el pH de la suspensión por lo menos en 0,7 unidades de pH.

15. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque antes de la adición de la por lo menos una

polietilenimina, dicha suspensión tiene una temperatura entre 5 y 100°C, preferentemente de entre 35 y 85°C, y más preferentemente entre 45 y 75°C.

16. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha por lo menos una polietilenimina es añadida a dicha suspensión en una cantidad de 1000 a 5000 mg, y más preferentemente de 1300 a 4000 mg, por litro de la fase acuosa de dicha suspensión.

17. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho material que contiene carbonato cálcico contiene por lo menos 50%, preferentemente por lo menos 80%, y más preferentemente por lo menos 98% en peso de carbonato cálcico en relación con el peso total de dicho material que contiene carbonato cálcico.

18. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el carbonato cálcico de dicho material que contiene carbonato es un carbonato cálcico precipitado (PCC), un carbonato cálcico natural molido (NGCC), un carbonato cálcico tratado mediante reacción en superficie (SRCC), o una mezcla de estos.

19. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha suspensión contiene de 45 a 60% en volumen, preferentemente de 48 a 58% en volumen y en la forma más preferida de 49 a 57% en volumen de dicho material que contiene carbonato cálcico basado en el volumen total de dicha suspensión.

20. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha por lo menos una polietilenimina es

añadida antes, durante o después, y preferentemente después de un paso de molienda de dicho material que contiene carbonato cálcico en dicha suspensión.

21. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha por lo menos una polietilenimina es añadida a la forma seca de dicho material que contiene carbonato cálcico, y opcionalmente es molida en seco con éste antes de formar dicha suspensión de material que contiene carbonato cálcico.

22. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque después de la adición de la por lo menos una polietilenimina a dicha suspensión, la suspensión es introducida en una unidad equipada con un dispositivo de regulación basado en la conductividad.

23. Uso de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizado porque después de la adición de la por lo menos una polietilenimina a dicha suspensión, la suspensión es introducida en un recipiente o unidad hasta un nivel determinado por la medición de la conductividad de la suspensión.

24. Uso de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizado porque después de la adición de la por lo menos una polietilenimina a dicha suspensión, la suspensión es hecha pasar a través de un pasaje que tiene un caudal de suspensión regulado en función de la conductividad de la suspensión.

25. Método para incrementar el pH de una suspensión acuosa que contiene de 25 a 62% en volumen de por lo menos un material que contiene carbonato cálcico y que tiene un pH en el intervalo entre 8,5 y 11, caracterizado porque el método incluye el paso de añadir por lo menos una polietilenimina a la suspensión en una cantidad para que el pH de la suspensión sea incrementado por lo menos en 0,3 unidades de pH, y que al mismo tiempo el cambio de conductividad de la suspensión no

sea más de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ por unidad de pH, preferentemente no sea más de 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ por unidad de pH, y muy preferentemente no sea o más de 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ por unidad de pH.

26. Uso de la suspensión obtenida por el método de acuerdo con la reivindicación 25 en aplicaciones de pinturas y/o papel.

USO DE POLIETILENIMINAS COMO ADITIVO EN SUSPENSIONES ACUOSAS DE MATERIALES QUE CONTIENEN CARBONATO CÁLCICO

RESUMEN-OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

Uso de por lo menos una polietilenimina como un aditivo en una suspensión acuosa que contiene de 25 a 62% en volumen de por lo menos un material que contiene carbonato cálcico, proporcionando el uso una estabilidad mejorada con respecto a la conductividad de la suspensión.

SECTOR:

Tratamiento de materiales inorgánicos que comprenden metales alcalino-térreos y se utilizan como colorantes y pinturas.

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) No. de solicitud:		(51) Int Cl: C09C 1/02	
(22) Fecha de solicitud: 24-08-12		(71) Solicitante(s): OMYA DEVELOPMENT AG.	
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad 10151846.2 61/337,377	(32) Fecha 27-01-10 03-02-10	(33) País EP US
		(72) Inventor(es): BURI, Matthias, RENTSCH, Samuel y GANE, Patrick, A. C.	
		(74) Apoderado: ALICIA LLOREDA RICAURTE	
(85)	Fecha límite inicio fase nacional: 27-08-12	(87) Publicación internacional	
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT	Fecha: 04-08-11	
	Fecha de presentación de la solicitud: 24-01-11	No. publicación: WO 2011/092145 A1	
	No. de solicitud: PCT/EP2011/050925		
(54) Título: "USO DE POLIETILENIMINAS COMO ADITIVO EN SUSPENSIONES ACUOSAS DE MATERIALES QUE CONTIENEN CARBONATO CÁLCICO"			

Resumen - Reivindicación(es):

Resumen.-

Uso de por lo menos una polietilenimina como un aditivo en una suspensión acuosa que contiene de 25 a 62% en volumen de por lo menos un material que contiene carbonato cálcico, proporcionando el uso una estabilidad mejorada con respecto a la conductividad de la suspensión.

SECTOR:

Tratamiento de materiales inorgánicos que comprenden metales alcalino-térreos y se utilizan como colorantes y pinturas

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS PATENTE DE INVENCION ____ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ____ DISEÑO INDUSTRIAL ____												
(21) No. de solicitud: (22) Fecha de solicitud: 24-08-12													
(51) Clasificación Internacional: C09C 1/02													
(71) Solicitante(s): OMYA DEVELOPMENT AG.													
(72) Inventor(es): BURI, Matthias, RENTSCH, Samuel y GANE, Patrick, A. C.													
(74) Apoderado: ALICIA LLORED A RICAURTE													
<table><tr><td>(30) Prioridad</td><td>(31) <i>No. Prioridad</i></td><td>(32) <i>Fecha</i></td><td>(33) <i>País</i></td></tr><tr><td></td><td>10151846.2</td><td>27-01-10</td><td>EP</td></tr><tr><td></td><td>61/337,377</td><td>03-02-10</td><td>US</td></tr></table>		(30) Prioridad	(31) <i>No. Prioridad</i>	(32) <i>Fecha</i>	(33) <i>País</i>		10151846.2	27-01-10	EP		61/337,377	03-02-10	US
(30) Prioridad	(31) <i>No. Prioridad</i>	(32) <i>Fecha</i>	(33) <i>País</i>										
	10151846.2	27-01-10	EP										
	61/337,377	03-02-10	US										
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 27-08-12													
(87) Publicación internacional													
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT													
Fecha: 04-08-11													
Fecha de presentación de la solicitud: 24-01-11													
No. publicación: WO 2011/092145 A1													
No. de solicitud: PCT/EP2011/050925													
(54) Título: USO DE POLIETILENIMINAS COMO ADITIVO EN SUSPENSIONES ACUOSAS DE MATERIALES QUE CONTIENEN CARBONATO CÁLCICO.													

		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO	
Industria y Comercio		DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES	
SUPERINTENDENCIA		TARJETA ARCHIVO TEMÁTICO	
PATENTE DE INVENCION		PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD	
DISEÑO INDUSTRIAL			
(21) No. de solicitud:		(22) Fecha de solicitud: 24-08-12	
(51) Clasificación Internacional: C09C 1/02			
(71) Solicitante(s): OMYA DEVELOPMENT AG.			
(72) Inventor(es): BURI, Matthias, RENTSCH, Samuel y GANE, Patrick, A. C.			
(74) Apoderado: ALICIA LLOREDA RICAURTE			
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	(32) Fecha	(33) País
	10151846.2	27-01-10	EP
	61/337,377	03-02-10	US
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 27-08-12		(87) Publicación internacional:	
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT		Fecha: 04-08-11	
Fecha de presentación de la solicitud: 24-01-11		No. Publicación: WO 2011/092145 A1	
No. de solicitud: PCT/EP2011/050925			
(54) Título: USO DE POLIETILENIMINAS COMO ADITIVO EN SUSPENSIONES ACUOSAS DE MATERIALES QUE CONTIENEN CARBONATO CÁLCICO.			
(57) Resumen - Reivindicación(es):			
Resumen.-			
Uso de por lo menos una polietilenimina como un aditivo en una suspensión acuosa que contiene de 25 a 62% en volumen de por lo menos un material que contiene carbonato cálcico, proporcionando el uso una estabilidad mejorada con respecto a la conductividad de la suspensión.			
SECTOR:			
Tratamiento de materiales inorgánicos que comprenden metales alcalino-térreos y se utilizan como colorantes y pinturas			

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
4 August 2011 (04.08.2011)

(10) International Publication Number
WO 2011/092145 A1

PCT

- (51) International Patent Classification:
C09C 1/02 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/EP2011/050925
- (22) International Filing Date:
24 January 2011 (24.01.2011)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
10151846.2 27 January 2010 (27.01.2010) EP
61/337,377 3 February 2010 (03.02.2010) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): **OMYA DEVELOPMENT AG** [CH/CH]; Baslerstrasse 42, CH-4665 Oftringen (CH).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): **BURI, Matthias** [CH/CH]; Mätteliweg 20, CH-4852 Rothrist (CH). **RENTSCH, Samuel** [CH/CH]; Höheweg 1, CH-4663 Aarburg (CH). **GANE, Patrick A.C.** [GB/CH]; Studenweg 8, CH-4852 Rothrist (CH).
- (74) Agent: **GLAS, Holger**; Maiwald Patentanwalts GmbH, Elisenhof, Elisenstraße 3, 80335 München (DE).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report (Art. 21(3))



WO 2011/092145 A1

(54) Title: USE OF POLYETHYLENIMINES AS ADDITIVE IN AQUEOUS SUSPENSIONS OF CALCIUM CARBONATE-COMPRISING MATERIALS

(57) Abstract: Use of at least one polyethylenimine as an additive in an aqueous suspension, containing from 25 to 62 vol. % of at least one calcium carbonate-comprising material, wherein the use provides improved stability with regard to the conductivity of the suspension.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference O 7853 / HG	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/EP2011/050925	International filing date (day/month/year) 24/01/2011	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 27/01/2010
Applicant OMYA DEVELOPMENT AG		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 4 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of:

☒ the international application in the language in which it was filed

☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. ☐ This international search report has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6bis(a)).

c. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box No. II)

3. ☐ Unity of invention is lacking (see Box No III)

4. With regard to the title,

☒ the text is approved as submitted by the applicant

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

☒ the text is approved as submitted by the applicant

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority

6. With regard to the drawings,

a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. _____

☐ as suggested by the applicant

☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure

☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention

b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2011/050925		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09C1/02 ADD.		
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) C09C		
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) EP0-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	A. Vanerek: "Filler retention in papermaking by polymeric and microparticulate retention and systems", Mc Gill University, PhD Thesis 1 November 2004 (2004-11-01), XP002572483, Retrieved from the Internet: URL:http://digitool.library.mcgill.ca/R/?f unc=dbin-jump-full&object_id=85655 [retrieved on 2010-03-07] Chapter 2, pages 24 to 44 ----- -/--	1-26
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.		
☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
"E" earlier document but published on or after the international filing date		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.		
"Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 February 2011		Date of mailing of the international search report 24/02/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Corrias, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/050925

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	STEFAN SUTY ET AL.: "Role of surface charge in deposition of filler particles onto pulp fibers", COLLOIDS AND SURFACES A, vol. 139, 1998, pages 271-278, XP002572485, the whole document -----	1-26
A	US 4 106 949 A (MALDEN PETER JAMES) 15 August 1978 (1978-08-15) column 1, line 56 - column 8, line 17 -----	1-26
A	E. LAARZ, L. BERGSTROM: "Dispersing WC-Co powders in aqueous media with polyethylenimine", INTERNATIONAL JOURNAL OF REFRACTORY METALS AND HARD METALS, vol. 18, 2000, pages 281-286, XP002572486, "Results and discussion" -----	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/050925

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4106949	A	15-08-1978	AU 7486874 A 06-05-1976
			BE 821743 A1 17-02-1975
			BR 7409121 A 04-11-1975
			DE 2451655 A1 07-05-1975
			ES 431575 A1 01-02-1977
			FR 2249753 A1 30-05-1975
			GB 1481307 A 27-07-1977

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

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

To:		MAIWALD see form PCT/ISA/220 0 2. März 2011 MÜNCHEN FRIST 27.11.2011 IVL/ANT		Date of mailing (day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)	
Applicant's or agent's file reference see form PCT/ISA/220		FOR FURTHER ACTION See paragraph 2 below			
International application No. PCT/EP2011/050925	International filing date (day/month/year) 24.01.2011	Priority date (day/month/year) 27.01.2010			
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC INV. C09C1/02					
Applicant OMYA DEVELOPMENT AG					
1. This opinion contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the opinion ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step and industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application 2. FURTHER ACTION If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered. If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later. For further options, see Form PCT/ISA/220. 3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.					
Name and mailing address of the ISA:  European Patent Office P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Fax: +31 70 340 - 3016		Date of completion of this opinion see form PCT/ISA/210		Authorized Officer Corrias, M Telephone No. +31 70 340-8937	

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/EP2011/050925

Box No. I Basis of the opinion

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

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

1. Statement
- | | | |
|-------------------------------|-------------|-------------|
| Novelty (N) | Yes: Claims | <u>1-26</u> |
| | No: Claims | |
| Inventive step (IS) | Yes: Claims | <u>1-26</u> |
| | No: Claims | |
| Industrial applicability (IA) | Yes: Claims | <u>1-26</u> |
| | No: Claims | |
2. Citations and explanations
- see separate sheet

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

International application No.
PCT/EP2011/050925

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

Reference is made to the following documents; the numbering will be adhered to in the rest of the procedure.

- D1 A. Vanerek: "Filler retention in papermaking by polymeric and microparticulate retention and systems",
Mc Gill University, PhD Thesis
, 1 November 2004 (2004-11-01), XP002572483,
Retrieved from the Internet:
URL: [http:// digitool.library.mcgill.ca/ R/? func=dbin- jump-
full&object_id=85655](http://digitool.library.mcgill.ca/R/?func=dbin-jump-full&object_id=85655)
[retrieved on 2010-03-07]
- D2 STEFAN SUTY ET AL.: "Role of surface charge in deposition of filler particles onto pulp fibers",
COLLOIDS AND SURFACES A,
vol. 139, 1998, pages 271-278, XP002572485,
- D3 US 4 106 949 A (MALDEN PETER JAMES) 15 August 1978 (1978-08-15)

1) Novelty

Claim 1

1.1 Document D1 discloses (see chapter 2, pages 24 to 44) the use of polyethyleneimine (PEI) on suspensions containing very low amounts (e.g. up to 1000 ppm) of calcium carbonate. Even though D1 is silent on the effect of this type of additive on the pH of the suspension an increase is inevitable due to the nature of the reactants.

1.2 The subject-matter of claim 1 differs from this known prior art in:

- a) the calcium carbonate suspension has a much higher calcium carbonate loading (25 to 62% volume)
- b) the pH increases is of at least 0,3 units and is combined with a small conductivity change (100 µS/cm/pH unit).

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

International application No.

PCT/EP2011/050925

c) the amount of PEI ranges from 500 to 15000 mg per liter of aqueous phase of the calcium carbonate suspension.

1.3 The subject-matter of claim 1 is thus novel according to Article 33 (2) PCT.

Claims 2 to 24

1.4 The subject-matter of claims 2 to 24 is dependent on the subject-matter of claim 1 and thus, by definition, also meets the requirements of novelty set forth in Article 33 (2) PCT.

Claim 25

1.5 The arguments set forth for the subject-matter of claim 1 can be applied, *mutatis mutandis*, for the subject-matter of claim 25 which is thus also novel according to Article 33 (2) PCT.

Claim 26

1.6 Document D1 is considered to be the closest prior art to the subject-matter of claim and discloses the use of a calcium carbonate suspension having a very low calcium carbonate content (up to 1000 ppm) in the papermaking industry.

1.7 Also in this case the differences cited for the subject-matter of claim 1 are present and as such the subject-matter of claim 26 satisfies the requirements of Article 33 (2) PCT.

2) Inventive step

Claim 1

2.1 Even though the use of PEIs on calcium carbonate (see D2) or on kaolins (see D3, column 1 line 56 to column 8, line 17) is known no documents disclosing or suggesting the use of specific amounts of PEIs for the simultaneous control of pH and conductivity of calcium carbonate suspensions was retrieved in the available prior art.

2.2 The person skilled in the art starting from the suspensions of D1 would not have been hinted to modify the concentration of calcium carbonate and the amount of polyethyleimine without using some inventive skills.

2.3 The subject-matter of claim 1 meets therefore the requirements of Article 33 (3) PCT.

Claims 2 to 24

2.4 The subject-matter of claims 2 to 24 is dependent on the subject-matter of claim 1 and thus, by definition, also meets the requirements of Article 33 (3) PCT.

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

International application No.

PCT/EP2011/050925

Claims 25 and 26

2.5 The arguments set forth for the subject-matter of claim 1 can be applied, *mutatis mutandis*, for the subject-matter of claims 25 and 26 which is thus meeting the requirements of Article 33 (3) PCT.

ANEXO

El documento que acredita la calidad de REPRESENTANTES LEGALES en Bogotá de los doctores **ALICIA LLOREDA** 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 LLOREDA RICAURTE

T.P. No. 53.215

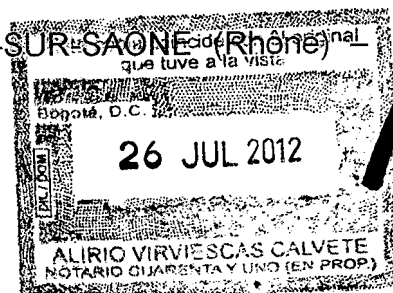
TRADUCCIÓN OFICIAL No. 149/05 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN FRANCÉS, EL CUAL PARA SU IDENTIFICACIÓN SE SELLA CON EL SELLO DEL TRADUCTOR. ESTA ES UNA TRADUCCIÓN OFICIAL EFECTUADA EL DIA 31 DE MAYO DE 2005 POR JEAN-JACQUES TURPIN, C.E.: 193849 DE BOGOTÁ, TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFICIAL SEGÚN RESOLUCIÓN No. 2680/91 DEL 19 DE DICIEMBRE DE 1991, EXPEDIDA POR EL MINISTERIO DE JUSTICIA DE COLOMBIA.

Autenticaciones que se hallan a continuación de un documento de poder conferido en inglés y español por **OMYA DEVELOPMENT AG**, domiciliada en 42, Baslerstrasse, CH-4665 Oftringen, Suiza y otorgado a los Doctores ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ÁLVAREZ, todos domiciliados en Bogotá, Calle 72 No. 5 – 83, 6º piso.

Dado en Genay, Francia, el 02 de mayo de 2005. Firma ilegible del Señor Eric Hessant, Jefe del Departamento de Propiedad Industrial.

Legalización de la firma del Señor Eric Hessant por el Señor Daniel Mollard, Notario asociado en NEUVILLE-SUR-SAÔNE (Rhône). Dado en NEUVILLE-SUR-SAÔNE, el 02 de mayo de 2005. Firma ilegible del Notario.

Sello: Daniel MOLLARD, Notario Asociado en NEUVILLE-SUR-SAÔNE (Rhône) República Francesa.



CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

En Suiza, Cantón de AArgau el 02 de mayo de 2005, se presentó el Señor Eric Hessant quien declaró ser el Jefe del Departamento de Propiedad Industrial de OMYA DEVELOPMENT AG, una compañía constituida y existente según las leyes de Suiza, domiciliada en Oftringen, Cantón de AArgau, Suiza. Además, dicho Notario certifica que

Traducción Oficial No. 149/05
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Intérprete Oficial
FRANCOIS - ESPANOL
Res. Minjusticia No. 2680/91

40

el signatario, según las leyes de **Suiza**, tiene facultad para otorgar el presente documento. Los hechos anteriores le constan por haber examinado los estatutos de la compañía, firmados en Oftringen, Suiza el 11 de diciembre de 2003, y de todo ello da fe. Firma ilegible del Notario.

Sello: Daniel MOLLARD, Notario Asociado en NEUVILLE-SUR-SAÔNE (Rhône) – República Francesa.

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de octubre de 1961)
Colombia

1. - República Francesa

El presente documento público

2. - ha sido firmado por el Señor MOLLARD Daniel
3. - obrando en calidad de Notario
4. - con sello de su Notaria en Neuville-sur-Saône (69)

CERTIFICADO

5. - En Lyon
6. - El 06 de mayo de 2005
7. - Por el Procurador General ante el Tribunal Superior
8. - Bajo el número 2693 (2 páginas)
9. - Sello: Tribunal Superior de Lyon - Procurador General – República Francesa.
10. - Firma ilegible.



Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para confrontación y a la cual me remito.

Traducción oficial No. 149/05.

Traductor: Jean-Jacques Turpin.

Bogotá, D.C., el 31 de mayo de 2005

Traducción Oficial No. 149/05
JEAN - JACQUES H. TURPIN
Traductor e Interpreté Oficial
FRANCOIS - ESPANOL
Res. Minjusticia No. 2680/91



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

114726
Jean Turpin
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2005 JUN -1 A 11: 08
slcs
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

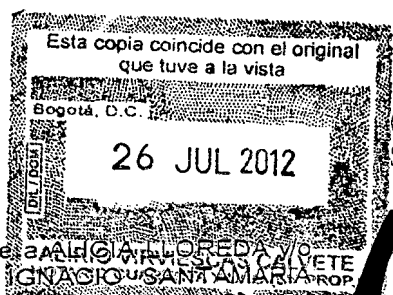
Los abajo firmados,

OMYA DEVELOPMENT AG

Una compañía organizada y existente bajo las leyes de Suiza.

con domicilio en

Baslerstrasse 42
CH-4665 OFTRINGEN
Suiza.



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 6o., 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 representarnos 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 creyeran 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 Genay, Francia
a los 2 días de Mayo de 2005

NOUS SOUSSIGNÉS
Notaires associés à NEUVILLE-SUR-SAONE (Rhône)
Certifions sincère et véritable la signature
apposée ci-dessus.
A NEUVILLE-S/SAONE, le 2



The undersigned,

OMYA DEVELOPMENT AG

A Corporation organized and existing under the laws of Switzerland.

domiciled at

Baslerstrasse 42
CH-4665 OFTRINGEN
SWITZERLAND

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

Genay, FRANCE

May 02, 2005

NOTARY SHOULD EXECUTE OTHER SIDE

Eric HESSANT
of Industrial Property Department

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Estado de Suiza {ss
Condado de Aargau
Hoy 2 de Mayo de 2005, compareció
Eric Hessant, a quien conozco

y de quien me consta que firmó el anterior documento, y quien debidamente juramentado declaró y dijo que él es Jefe del Departamento de Propiedad Industrial de OMYA DEVELOPMENT AG la compañía nombrada en el documento que antecede, una sociedad debidamente organizada y existente conforme a las leyes del Estado de Suiza, domiciliada en la ciudad de Oftringen, Condado de Aargau

Estado de Suiza, legalmente constituida para un período de duración que aún no ha terminado, que ejerce su objeto social; conforme a las leyes del Estado de Suiza

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 Oftringen

Estado de Suiza, con fecha 11 Diciembre, 2003, 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)



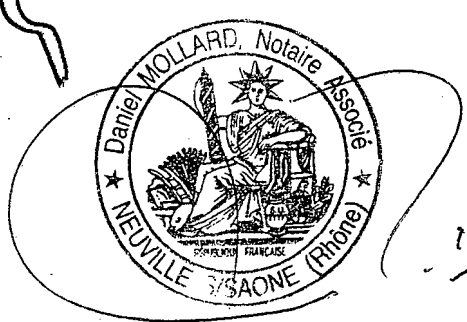
NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

State of Switzerland.
County of AARGAU
On this 02 day of May, 2005,
personally appeared MR ERIC
HESSANT

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 head of Intellectual Property Department of OMYA DEVELOPMENT AG, the company named within, a Corporation organized and existing under the laws of the State of Switzerland, domiciled at the City of Oftringen, County of AARGAU, State of Switzerland, legally constituted for a period of tenure not yet expired, which exercises its corporate purposes according to the laws of the State of Switzerland;

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 Oftringen, State of Switzerland, under date of December 11, 2003, 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.

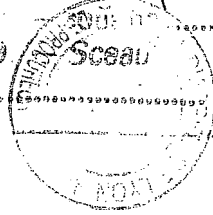




h Colombie

Attesté
à Newville S. 2693 (69)

Atteste
le 26/07/2012
2693 (69)
Signature



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 12 - 0078428

Bogotá D.C., Julio 31 de 2012 - 10:09:18

RECIBIDO DE : LLOREDA & CIA. S.A.

NI 830.022.145

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	452407841	30/07/2012	16.010.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	590.000.00	590.000.00
				\$590.000.00

SON: **QUINIENTOS NOVENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 12-144268- -00000-0000
Fecha: 2012-08-24 16:14:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 43



No. 12-144268- -00000-0000

Fecha: 2012-08-24 16:14:57 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 43



LISTA DE CHEQUEO
ADMISIÓN A TRÁMITE – NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION ☐MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

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

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

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

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

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

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

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