



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

07-56926

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

METODO PARA TRATAR FIBRAS CELUBOSAS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

AKZO NOBEL N.V.

DOMICILIO

AMSTERDAM, HOLANDA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,

Rev 05-06-2007

Publicación



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-056628-00000-0000

Fecha: 2007-05-05 16:38:16

Dep. 2002 INNOVACIONES

Tm. 11 PATENTE/II

Cve: 370 FASE NACIONAL/II

Art. 411 PRESENTACION

Folios: 38

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

SOLICITUD DE:

1

☒ Patente de Invención.
☐ Capítulo I.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☒ Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**

Nombre: **AKZO NOBEL N.V.**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de Holanda.

Dirección: **Velperweg 78,
P.O. Box 9300,
6800 SB Arnhem,
Holanda**

Domicilio: **Arnhem,
Holanda**

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número _____

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**

Nombre: **EMILIO FERRERO**
Dirección: **Carrera 4ª. No. 72-36**
Teléfono: **347 38 11**
Fax: **211 88 50**
E-mail: **clientes@centro.com**
Domicilio: **Bogotá, Colombia.**

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número **438.019** T.P. **31.928**

4

**INVENTOR (ES)
(72)**

1. **Thomas Christopher GRESCHIK**
Sl. Paulkaten 27E
416 00 Göteborg,
Suecia

3. **Hans-Åke BALTSÉN**
Hasselfstigen 18,
432 32 Varberg,
Suecia

2. **Jan NORDIN**
Gamlavägen 94,
882 32 Kvistaby,
Suecia

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/SE2005/001431**

Fecha: **28 de septiembre de 2005**

Publicación Internacional No. **WO 2006/049642 A1**

Fecha: **11 de mayo de 2006**

6

Título (54)

METODO PARA TRATAR FIBRAS CELULOSAS

7

Clasificación Internacional (51) D21G 9/10

8

Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

EP

(32) Fecha

5 de noviembre de 2004

(31) Número de Solicitud

04445113.6

9

Comprobante de pago No.: 07-35,463

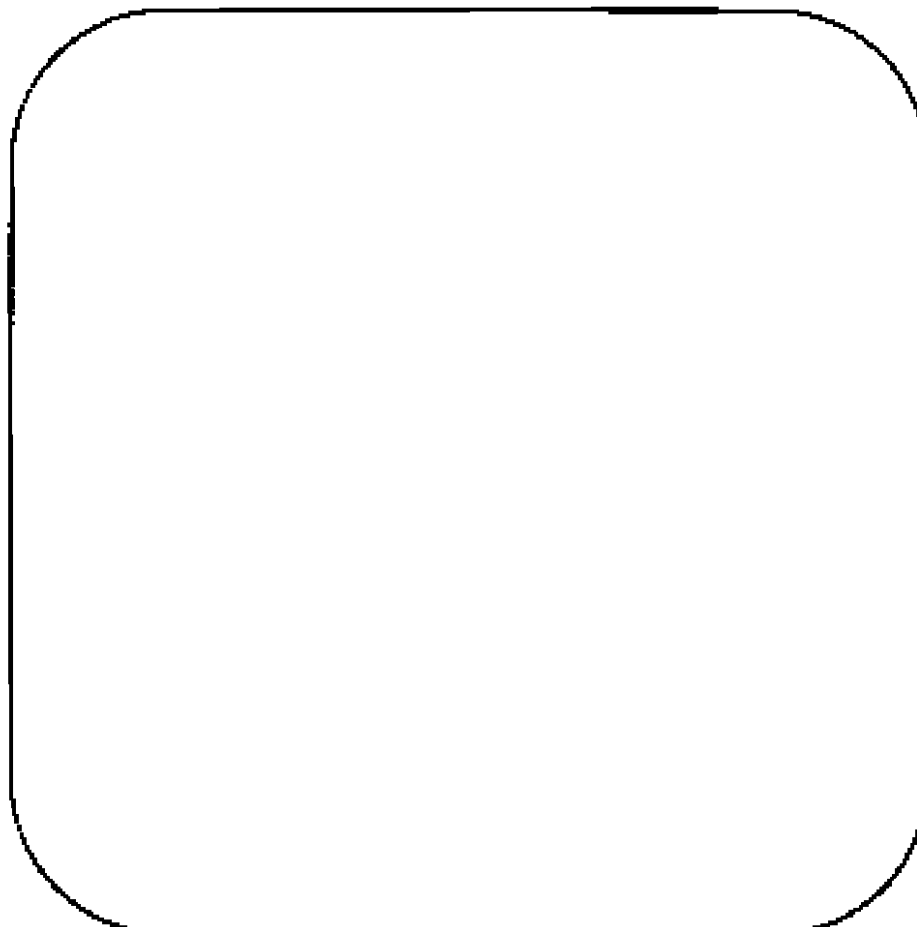
Fecha: 7 de mayo de 2007

10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 482.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☒ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERREROFIRMA: *Emilio Ferrero*

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

MSM

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ **Publicación Internacional WO 2006/049542 A1**

Descripción:

Páginas 8 en el idioma original

Páginas 13 en español

Reivindicaciones: Número (s) 14

Figuras: Número (s)

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210. Informe de Búsqueda Internacional.**

3. ☒ **Traducción Al Español De Los Anexos Presentados Junto Con El Informe Del Examen Preliminar Internacional.**



4. ☒ **Extracto de publicación.**

**SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country : Sweden

This public document

2. has been signed by Anne-Marie Bonde

3. acting in the capacity of Notary Public

4. bears the seal/stamp of

Notary Public in Stockholm

Certified

5. at Stockholm

6. the 14.4.2005

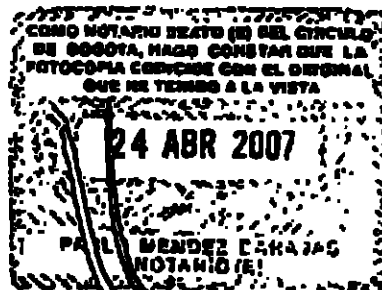
7. by Björn Sandin

Notary Public

8. No 707

9. Seal/stamp:

10. Signature:



CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

179

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, casellas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER F ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

AKZO NOBEL N.V.

domiciliado (s) en/of

P.O. Box 9300, NL-6800 SB Arnhem, The Netherlands

11214
9099

por el presente nominamos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; KONZALD PERDOMO, tpa. 831; LIZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Consal de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nominados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplente, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, sucesivamente por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, u cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencio-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, I hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; KONZALD PERDOMO, tpa. 831; LIZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled in Carrera 4a N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact of its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end in such time.

In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys, so that they may obtain the protection of my (our) industrial property against unfair competition, for which I authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities competent, with or without jurisdiction, specially administrative, contencio-administrative and judicial, as before Arbitration Court, in all

In concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el uso de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, marcas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de vino, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, posiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o mercantiles administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transcribir, cancelar, admitir los hechos del proceso, desistirse, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiales,

matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to these rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this

1

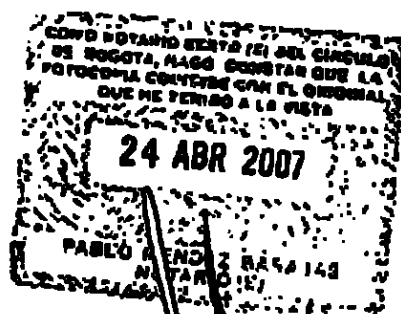
Stockholm, 14th April 2005

for/by

AKZO NOBEL N.V.

Firma/Signature

Inhan NYANDER,
Authorized Signing Officer



CERTIFICACION NOTARIAL (SOCIEDAD)

El infrascrito Notario Certifica: Que la firma que antecede

es auténtica; que el signatario desempeña actualmente el cargo de

en la compañía

una sociedad que actualmente existe y está organizada de acuerdo a las leyes de

que la dirección de dicha compañía es

y que el signatario tiene facultad para otorgar este documento.

Todas las hechas anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.

Dado y firmado en

Ciudad

País

Hoy del mes de de 200

NOTARIAL CERTIFICATION (COMPANY)

The undersigned Notary certifies: That the preceding signature of

Johan Nyander

is authentic, that the signatory currently acts in the position of

Authorized Signing Officer

of the company AKZO NOBEL N.V.

a company currently existing and organized under the laws of

The Netherlands

that the address is

P.O. Box 9300, NL-6800 SB Arnhem

The Netherlands

and that the signatory has the power to grant this document.

The Notary Public is aware and attests to the above facts upon examination of the corresponding documents.

Given and signed in

City Stockholm

Country Sweden

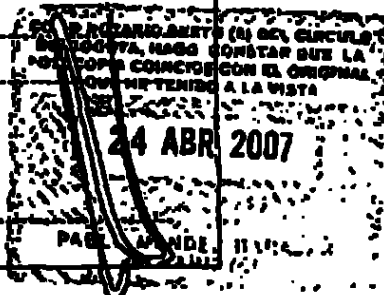
This 14 day of April 2005

APOSTILLE

Anne-Marie Bonde

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: _____
This public document
2. has been signed by: _____
3. acting in the capacity of: _____
4. bears the seal/stamp of: _____
Certified
5. at: _____ 6. the _____
7. by _____
8. No. _____
9. Seal/stamp _____ 10. Signature _____



D

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 06.02/05b realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento mediante el cual AKZO NOBEL N.V. domiciliada en P.O. Box 9300, NL-6800 SB Arnhem, Países Bajos, otorga derechos de representación y poder a los doctores EMILIO FERRERO, tpa. 23.929; GONZALO PERDOMO tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ, tpa. 23555 y GERMÁN CAVELIER, tpa. 832 domiciliados en la Carrera 4 No. 73-35, Bogotá D.C., Colombia.

Dado y firmado en Estocolmo el 14 de abril de 2005.

Firma

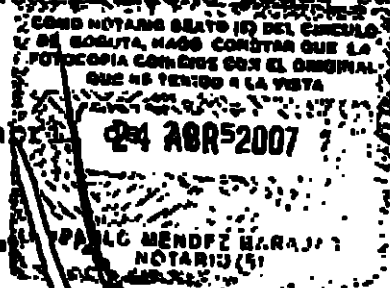
Firma Ilegible

Johan NYANDER,
Funcionario Signatario Autorizado

AUTENTICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD) por medio de la cual se certifica la firma del señor Johan Nyander en representación de AKZO NOBEL N.V. y adicionalmente se certifica que la anterior es una compañía actualmente existente y organizada de conformidad con las leyes de Países Bajos, que la dirección de dicha compañía es P.O. Box 9300, NL-6800 SB Arnhem, Países Bajos y que el signatario tiene poder para otorgar este documento.

Dado y firmado en Estocolmo, Suecia el 14 de abril

Firma Ilegible
Anne-Marie Bonde



APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: Suecia
- Este documento público
2. ha sido firmado por Anne-Marie Zonde
3. actuando en capacidad de Notario Público
4. lleva el sello/estampilla de Notario Público de Estocolmo

Certificado

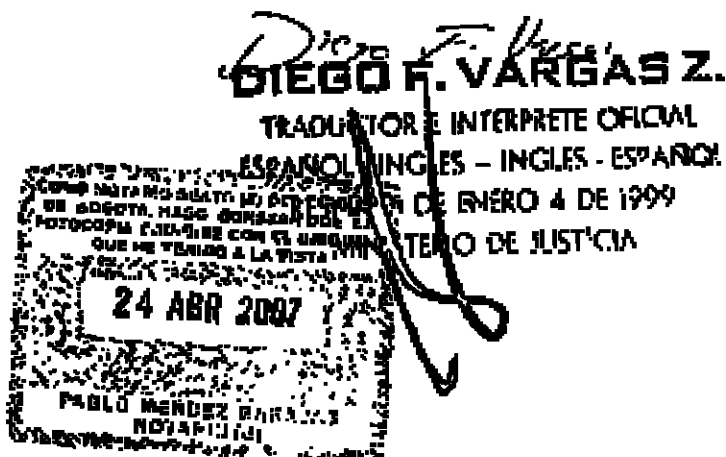
5. en Estocolmo
6. el 14.4.2005
7. por Björn Sandin
- Notario Público
8. No. 707
9. Sello/estampilla
10. Firma:

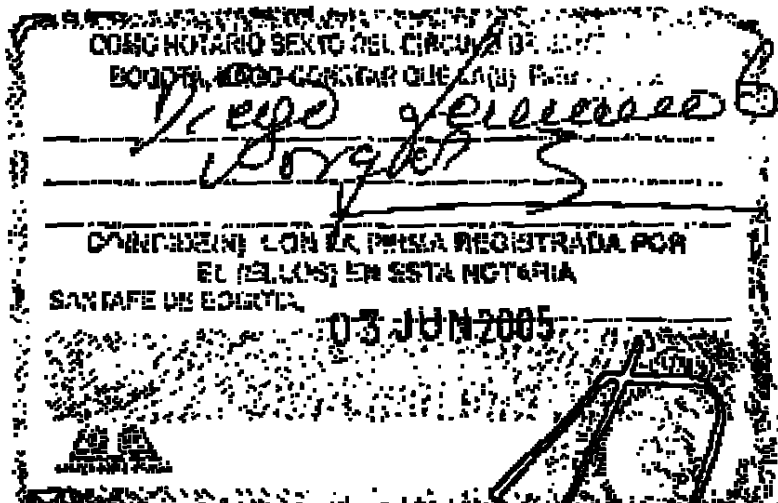


Firma ilegible

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ/ID-6772/WPCL002G/COLO 11214-841-031-2





NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2005 JUN 03 11:21

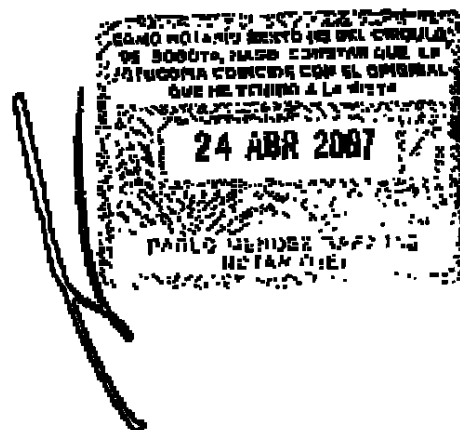
FEDE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

27/3/04

Diccionario

YA TIENEN ASESORADO EN EL
DEPARTAMENTO DE DEFENSA
15 FOMENTO INDUSTRIAL



ASSIGNMENT, 1941-42

GRESEK, Thomas, Christopher
NORDIN, Jan
EALSTEN, Hans-Ake

St. Paulsgate 27E,
 S-416 MB Colchery
 Guntur 94,
 S-502 32 Kumbury
 Haseelapen 18,
 S-412 32 Vargap

made) made with 10 to 20 and was increasing at the time.

was on well, the night, without remarks or disturbance in London.

AVZO NOBEL N.Y.

a suspect, as contemplated and relating in conformity with the laws of

NETHERLANDS

Downloaded from

P.O. Box 4000,

NL-5000 500

Discussion

all rights therein to said invention and that the above mentioned company hereby is enabled to apply, in its name, for the corresponding patent protection, in the Republic of Colombia

Date of Receipt by: 10/2/91 and signed this _____

2007-05-18

1982

Personal Statement

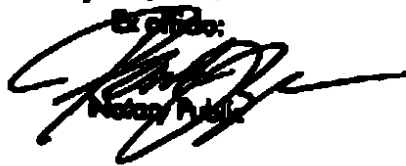
Nordlin, Jan



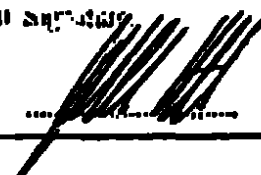
This is to certify that
Mr Jan Nordin -----
has signed his name overleaf.

Stockholm, May 24, 2007

Ex officio:



A. G. S. 1111
1. County of Stockholm
2. Notary Public
3. Deputy Notary Public
4. Deputy Notary Public
Pontus Skogh Stockholm
24th of May, 2007
by Mikael Bratt
Notary Public
1769/07
S. 1111



ABOGADOS
EDUARDO BARRA
BOGOTÁ, D. C.
CALLE 8 - BOGOTÁ

CESION

ASSIGNMENT

Yo, (nombre y apellido) _____

de nacionalidad _____

de la ciudad de Bogotá, D. C., por el presente ceder y transferir a _____

la propiedad y dominio de la marca que contiene el nombre _____, en la ciudad de Bogotá, D. C., a favor de la sociedad _____

conforme y sujeta a la conformidad con las leyes de _____

en la ciudad de _____

para los derechos inherentes a dicha invención y que la misma Companya puede gozarse para obtener en su nombre la patente de invención correspondiente en la República de Colombia.

I (we), the undersigned, _____
GREGCHIK, Thomas, Christopher

Resident, Jan _____

BALTIMORE, Maryland _____

at _____

St. Paul, January 27th, _____

2-416 00 Columbia _____

Columbia, Md. _____

2-602 32 Maryland _____

Headquarters, _____

2-416 00 Columbia _____

make(s) reference to brand and trade name(s) of the invention

METHOD OF TREATING CELLULOSE FIBRES

also as well that name, without intervention of the United States _____

of _____

in compliance with the law existing in conformity with the laws of _____

NOTITICIA A LOS

destinados a _____

P.O. Box 5896, _____

MD-2090 (B) _____

América _____

all rights therein to said invention and for the above assigned company hereby is enabled to apply, in its name, for the corresponding patent invention, in the Republic of Colombia

Read and signed this _____

party _____

Signature _____

May 16th 2007

Gregchik, Thomas, Christopher

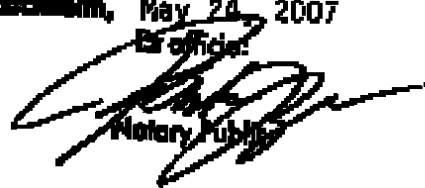
CAVELIER ABOGADOS
www.cavelier-124



This is to certify that
Mr Thomas Christopher Greschik ---
has signed his name overleaf.

Stockholm, May 24, 2007

By office:


Notary Public



A. OSTILL
Notary Public in the State of California (1961)

1. Country: Sweden
This public document

2. has been signed by Pontus Skogh

3. acting in the capacity of Deputy Notary Public

4. bears the handwriting of Deputy Notary Public
Pontus Skogh Stockholm

Certified

5. at Stockholm on the 21th of May, 2007

6. by Mikael Bratt
Notary Public

No. 1770/07

Subscribed

Signature 



ABOGADOS
EDIFICIO 805-01
CALLE 14 N° 12-35
BOGOTÁ, D. C. - COLOMBIA

CESSION

ASSIGNMENT

Yo, (nosotros) abajo firmante(s)

I (we), the undersigned

GRECHOK, Thomas, Christopher

NORDEN, Jan

BALTSÉN, Hans-Åke

of

St. Paulsgatan 27E,

S-415 60 Gårdsby

Östervången 64,

S-652 35 Kolsjöby

Hässelången 1A,

S-432 32 Värberg

which under oath is the sole and true owner(s) of the invention

METHOD OF TREATING CELLULOSE FIBRES

has assigned, transferred, without reservation or limitation in favor of

AKZO NOBEL N.V.

a corporation organized and existing in conformity with the laws of

NETHERLANDS

located in

P.O. Box 8390,

NL-4800 BB

Arnhem

all rights inherent in said invention and that the above mentioned company hereby is entitled to apply, in its name, for the corresponding patent invention, in the Republic of Colombia

declaro(s) bajo juramento ser dueño(s) y verdadero(s) inventor(es)

de

declaro(s) que soy dueño(s) y transferido(s) sin

reserva(s) a favor de la sociedad

conformada y existente de conformidad con las leyes de

ubicada en

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada

compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente de

invención correspondiente en la República de Colombia.

Firmado / Signed by (Name and address of the assignor)

en / in

el / the

lugar / place

Firma / Signature

Hans-Åke Baltsén

Baltsén, Hans-Åke

CAVELIER ABOGADOS

BOGOTÁ - COLOMBIA



This is to certify that
Mr Hans-Ake Baltsén ---
has signed his name overleaf.
Stockholm, May 24, 2007

Enklid:

Notary Public



A. OSTILL

(born in Stockholm 5 Oct 1961)

1. Country: Sweden

2. is public document

3. has been signed by Pontus Skogh

4. acting in the capacity of Deputy Notary Public

5. as the sole holder of Deputy Notary Public
Pontus Skogh Stockholm

Certified

at Stockholm

on 24th of May, 2007

by Mikael Bratt

Notary Public

1771/07



[Signature]

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 06.07/07c realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento de cesión mediante el cual GRESCHIK, Thomas, Christopher; NORDIN, Jan y SALTSEN, Hans-Ake, domiciliados en St. Pauligatan 27E, S-416 60 Goteborg; Gamlavägen 94, S-862 32 Kvinsleby; Hasselstigen 18, S-432 32 Verberg, respectivamente, declaran bajo juramento ser únicos y verdaderos inventores del invento: MÉTODO PARA TRATAR FIBRAS DE CELULOSA y así mismo declaran que ceden y transfieren sin limitación a favor de AKZO NOBEL N.V., una sociedad constituida y existente de conformidad con las leyes de Países Bajos y domiciliada en P.O. Box 9300, NL-6800 SB Arnhem, Países Bajos, todos los derechos inherentes a dicha invención y que dicha compañía queda facultada para solicitar a su nombre la patente de invención correspondiente en la República de Colombia.

Dado y firmado el 2007-05-09.

Firma Ilegible
Nordin, Jan

(Respaldo) El presente es para certificar que el señor Jan Nordin--- firmó su nombre al respaldo.

Stockholm, Mayo 24, 2007.

De oficio
Firma Ilegible
Notario Público



APOSTILLA
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

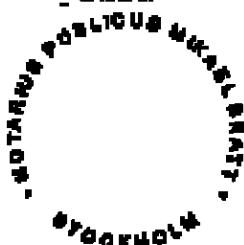
- 1. País: Suecia
- Este documento público

- 14
2. ha sido firmado por Pontus Skogh
 3. actuando en capacidad de Notario Público Suplente
 4. lleva el sello/estampilla de Notario Público Suplente
- Pontus Skogh Estocolmo

Certificado

5. en Estocolmo
6. el 24 de Mayo de 2007
7. por Mikael Pratt
- Notario Público
8. No. 1768/07

9. Sello/estampilla



10. Firma:

Firma ilegible

EL SEÑOR MIKAEL PRATT
NOTARIO PÚBLICO SUPLENTE
EN ESTOCOLMO
FIRMA ILLEGIBLE
612496

MINISTERIO DE
JUSTICIA
RECEPCIONADO

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ/IP-8890/WPCL002G/COLO 11214-841-043-7

2007 JUN 1 11:11 AM
RECEPCIONADO
MINISTERIO DE JUSTICIA
DIEGO FERRARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS INGLÉS - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE
Diego Felipe Vargas
CONCEDE CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL MINISTERIO EN ESTA NOTARIA
A LOS EFECTOS DE LA LEY
05 JUN 2007



4

15

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 36.07/07d realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 3001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento de cesión mediante el cual GRESCHIK, Thomas, Christopher; NORDIN, Jan y BALTSÉN, Hans-Ake, domiciliados en St. Pauligatan 27E, S-416 60 Göteborg; Gamlavägen 94, S-862 32 Kvissleby; Hasselstigen 18, S-432 32 Verberg, respectivamente, declaran bajo juramento ser únicos y verdaderos inventores del invento: MÉTODO PARA TRATAR FIBRAS DE CELULOSA y así mismo declaran que ceden y transfieren sin limitación a favor de AKZO NOBEL N.V., una sociedad constituida y existente de conformidad con las leyes de Países Bajos y domiciliada en P.O. Box 2300, NL-6800 SB Arnhem, Países Bajos, todos los derechos inherentes a dicha invención y que dicha compañía queda facultada para solicitar a su nombre la patente de invención correspondiente en la República de Colombia.

Dado y firmado el 16 de mayo de 2007.

Firma Ilegible
Greschik, Thomas, Christopher

(Respaldo) El presente es para certificar que el señor Thomas Christopher Greschik -----
firmó su nombre al respaldo.

Stockholm, Mayo 24, 2007.

De oficio

Firma Ilegible

Notario Público



APOSTILLA

(Convención de La Haya du 5 octubre 1961)

1. País: Suecia

Este documento público

2. ha sido firmado por Pontus Skogh
3. actuando en capacidad de Notario Público Suplente
4. lleva el sello/estampilla de Notario Público Suplente

Pontus Skogh Estocolmo

Certificado

5. en Estocolmo 6. el 24 de Mayo de 2007
7. por Mikael Bratt
Notario Público
8. No. 1770/07
9. Sello/estampilla 10. Firma:



Firma ilegible

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ/ID-8391/WFCL002G/CULO 11214-841-043-7

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

COMO NOTARIO SEXTO DE CIRCULO DE SANTA FE DE
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

Diego Felipe Vargas

CONCORDA CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL (FOLIO) EN BOGOTA JUN 2007

BANQUE DE BOGOTA



MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

612514

Diego Felipe Vargas

SECRETARÍA DE
RELACIONES EXTERIORES

7

VA

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 06.67/07e realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento de cesión mediante el cual GRESCHIK, Thomas, Christopher; NORDIN, Jan y BALTSÉN, Hans-Ake, domiciliados en St. Pauligatan 27E, S-416 60 Göteborg; Gamlavägen 94, S-362 32 Kvissleby; Hasselstigen 13, S-432 32 Varberg, respectivamente, declaran bajo juramento ser únicos y verdaderos inventores del invento: MÉTODO PARA TRATAR FIBRAS DE CELULOSA y así mismo declaran que ceden y transfieren sin limitación a favor de ARZO NOBEL N.V., una sociedad constituida y existente de conformidad con las leyes de Países Bajos y domiciliada en P.O. Box 9300, NL-5800 SB Arnhem, Países Bajos, todos los derechos inherentes a dicha invención y que dicha compañía quede facultada para solicitar a su nombre la patente de invención correspondiente en la República de Colombia.

Dado y firmado el domingo 13 de mayo de 2007 en Varberg, Suecia.

Firma ilegible
Baltsén, Hans-Ake

(Respaldo) El presente es para certificar que el señor Hans-Ake Baltsén-----

firmó su nombre al respaldo.

Stockholm, Mayo 24, 2007.

De oficio

Firma ilegible

Notario Público



APOSTILLA

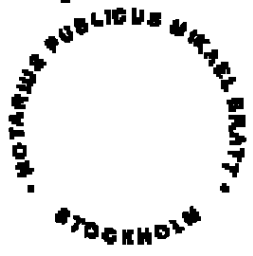
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: Suecia

Este documento público
2. ha sido firmado por Pontus Skogh
3. actuando en capacidad de Notario Público Suplente
4. lleva el sello/estampilla de Notario Público Suplente
Pontus Skogh Estocolmo

Certificado

5. en Estocolmo 6. el 24 de Mayo de 2007
7. por Mikael Bratt
Notario Público
8. No. 1771/07
9. Sello/estampilla 10. Firma:



Firma ilegible

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
612497
COPIA PARA EL ARCHIVO
AGENCIA DE SEGUROS
Y FUNCIÓNES INMUNITAS

Es traducción fiel y completa de la cual se copia en esta
oficina para su confrontación.

DVZ/1D-8891/WPCLO02G/COLO 11214-841-043-7

NO SE ASUME RESPONSABILIDAD
2007 JUN - 51
DIEGO VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
RES. 0201 DE ENERO 4 DE 1997
MINISTERIO DE JUSTICIA

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE
BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FIRMA DE

Diego Felipe Vargas

CONCORDA CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL (C.O.C.O.) EN ESTA NOTARIA
SANTAFE DE ABOG.

05 JUN 2007



4

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

(43) International Publication Date
11 May 2006 (11.05.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/049542 A1

(51) International Patent Classification: D21C 9/10

(74) Agent: VIKMOLM, Torrey, Eka Chemicals AB, Patent Department, P.O. Box 1556, S-100 61 Stockholm (SE)

(31) International Application Number
PCT/SE2005/001431

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AF, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CU, CR, CY, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EG, ES, FI, FR, GB, GR, GU, HK, HN, HU, IL, IN, JP, KE, KG, KM, KN, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SI, SK, SL, SM, SN, ST, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) International Filing Date:
28 September 2005 (28.09.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Date:
0445113.6 5 November 2004 (05.11.2004) SE

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IL, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

(71) Applicant (for all designated States except US): AKZO NOBEL, N.V. [NL/NL]; P.O. Box 9300, NL-6800 SH Arnhem (NL).

(71) Applicant (for SE only): EKA CHEMICALS AB [SE/SE]; S-445 RD Bohus (SE).

(72) Inventors; and

(73) Inventors/Applicants (for US only): GRESCHIK, Thomas, Christopher [SE/SE]; St. Pauligatan 27E, S-416 00 Goteborg (SE); NORDIN, Jan [SE/SE]; Garlevägen 94, S-462 32 Kvisleby (SE); BALTSÉN, Ueno-Ake [SE/SE]; Hasselvägen 18, S-432 32 Varberg (SE).

Publisher:
— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: METHOD OF TREATING CELLULOSE FIBRES

(57) Abstract: The present invention relates to a method of treating cellulose fibres. The invention further involves the production of paper from said treated fibres and the paper obtainable therefrom. The invention also relates to the use of a cellulose derivative as an additive to an acidic bleaching stage.



WO 2006/049542 A1

20

Method of treating cellulose fibres

The present invention relates to a method of treating cellulose fibres. The invention further involves the production of paper from said treated fibres and the paper obtainable therefrom. The invention also relates to the use of a cellulose derivative as an additive to an acidic bleaching stage.

Background of the invention

In the field of papermaking, various methods of improving the wet strength of paper are known by retaining wet strength agents to the cellulosic fibres in the pulp suspension while forming the paper. The wet strength of a paper relates to its ability to maintain physical integrity and to resist tearing, bursting, and shredding under use, especially under wet conditions. A further important property of wet strengthened paper is the softness, especially for tissue paper or the like. The softness can be described as the tactile sensation perceived when holding or rubbing a paper across the skin.

WO01/21890 discloses a method of modifying cellulose fibres to provide high wet strength to a paper. This method, however, involves adding electrolyte to the pulp suspension and treating it at a temperature of at least 100 °C which restricts flexibility and the use of this process.

The present invention intends to provide an energy-efficient and simple method for producing paper with increased wet strength and softness as well as other advantageous properties imparted by the modification of the fibres. It is a further object of the present invention to provide a method which can be used with conventional existing equipment and machinery.

25

The invention

The present invention relates to a method of modifying cellulose fibres comprising providing a pulp suspension of cellulose fibres, adding a cellulose derivative during the bleaching of said cellulose fibres to at least one acidic bleaching stage.

Preferably, no electrolyte is added in conjunction with the addition of cellulose derivative, except for optional addition of acid or base to adjust the pH. Addition of a pH regulating base or acid may be made in an amount of about 0.001 to about 0.5 M if the electrolyte is univalent. Addition of e.g. Ca^{2+} or other bivalent electrolyte could in some cases increase the risk of precipitation of calcium oxalate. Equipment used in the bleaching process may then become clogged with such precipitates derived from electrolytes since the pulps may naturally contain e.g. oxalic acid. The electrolyte, however, does not significantly influence the modification of the fibres.

The pH of the pulp suspension in the acidic bleaching stage suitably is from

about 1 to about 7, more preferably from about 2 to about 6, and most preferably from about 2 to about 4.

The temperature during the acidic bleaching suitably is from about 30 to about 95, preferably from about 60 to about 90 °C.

5 Preferably, the dry content of cellulose fibres in the pulp suspension is from about 1 to about 50, more preferably from about 15 to about 30, and most preferably from about 5 to about 15 wt%.

The bleaching suitably is performed for about 0.1 to about 10, preferably from about 1 to about 5, and most preferably from about 1 to about 3 hours. The acidic
10 bleaching stage at which the cellulose derivative is added may be during any of the stages where the pulp is treated with chlorine dioxide, ozone, peracid, or other acidic bleaching treatment stages, preferably during the treatment with chlorine dioxide. In this context, also acidic stages integrated in the bleaching process or sequences of acidic bleaching stages such as washing steps, acidification, or acidic chelating stages are here
15 also meant to be included in the bleaching treatment during which a cellulose derivative may be added.

It has been found that the adsorption of cellulose derivatives to cellulose fibres, particularly the adsorption of CMC to fibres results in significantly increased surface charge compared to non-CMC treated wood fibres.

20 This may be the explanation why the wet strength of a paper produced from the CMC-treated pulp in which CMC was added to an acidic bleaching stage was significantly increased as well as the relative wet strength when a wet strength agent subsequently was added to the paper furnish in a papermaking process.

The present method can thus also impart enhanced softness properties of the
25 produced paper. The softness of a paper sheet can be estimated, at least indirectly, by means of the relative wet strength value, which is defined as the ratio between the wet tensile index and the dry tensile index according to the formula $RWS \text{ (in \%)} = (WS/DS) \cdot 100$, where RWS stands for the relative wet strength, WS is the wet tensile index and DS is the dry tensile index of a paper. RWS is often a good measure of the softness of a
30 paper; the higher the RWS, the higher the softness of the paper.

The modification with a cellulose derivative may also influence the effect of any subsequent addition of paper chemicals to the pulp furnish which in turn may influence both the necessary dosage of the paper chemicals to the pulp furnish as well as the quality of the obtained paper product.

36 It has also been seen that sizing, retention and dewatering can be improved as a result of the modified cellulosic fibres in papermaking processes.

Any further paper chemicals suitable in the production of paper may be added to

3

the pulp furnish containing the modified bleached cellulose fibres. Such chemicals may include e.g. dry strength, wet strength agents, retention agents, sizing agents etc.

The cellulose fibres may be derived from any type of soft or hard wood-based or nonwood-based material, e.g. pre-bleached, half-bleached or unbleached sulphite, sulphate or soda pulps or unbleached, half-bleached or pre-bleached mechanical, thermomechanical, chemo-mechanical and chemo-thermomechanical pulps, and mixtures thereof. As examples of nonwood materials can be mentioned e.g. bagasse, kenaf, grass fibres, sisal or the like.

The cellulose derivative, preferably an alkyl cellulose derivative, and most preferably a carboxymethyl cellulose derivative, is water-soluble or at least partly water-soluble or water-dispersible, preferably water-soluble or at least partly water-soluble. Preferably, the cellulose derivative is ionic. The cellulose derivative can be anionic, cationic or amphoteric, preferably anionic or amphoteric. Examples of suitable cellulose derivatives include cellulose ethers, e.g. anionic and amphoteric cellulose ethers, alkali cellulose, cellulose metal complexes, graft copolymer cellulose preferably anionic cellulose ethers. The cellulose derivative preferably has ionic or charged groups, or substituents. Examples of suitable ionic groups include anionic and cationic groups. Examples of suitable anionic groups include carboxylate, e.g. carboxyalkyl, sulphonate, e.g. sulphoalkyl, phosphate and phosphonate groups in which the alkyl group can be methyl, ethyl propyl and mixtures thereof, suitably methyl; suitably the cellulose derivative contains an anionic group comprising a carboxylate group, e.g. a carboxyalkyl group. The counter-ion of the anionic group is usually an alkali metal or alkaline earth metal, suitably sodium.

Examples of suitable cationic groups of cellulose derivatives according to the invention include salts of amines, suitably salts of tertiary amines, and quaternary ammonium groups, preferably quaternary ammonium groups. The substituents attached to the nitrogen atom of amines and quaternary ammonium groups can be same or different and can be selected from alkyl, cycloalkyl, and alkoxyalkyl groups, and one, two or more of the substituents together with the nitrogen atom can form a heterocyclic ring. The substituents independently of each other usually comprise from 1 to about 24, preferably from 1 to about 8 carbon atoms. The nitrogen of the cationic group can be attached to the cellulose or derivative thereof by means of a chain of atoms which suitably comprises carbon and hydrogen atoms, and optionally O and/or N atoms. Usually the chain of atoms is an alkylene group with from 2 to 18 and preferably 2 to 8 carbon atoms, optionally interrupted or substituted by one or more heteroatoms, e.g. O or N such as alkyleneoxy group or hydroxy propylene group. Preferred cellulose derivatives containing cationic groups include those obtained by reacting cellulose or derivative

thereof with a quaternization agent selected from 2, 3-epoxypropyl trimethyl ammonium chloride, 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride and mixtures thereof.

The cellulose derivatives of this invention can contain non-ionic groups such as alkyl or hydroxy alkyl groups, e.g. hydroxymethyl, hydroxyethyl, hydroxypropyl, hydroxybutyl and mixtures thereof, e.g. hydroxyethyl methyl, hydroxypropyl methyl, hydroxybutyl methyl, hydroxyethyl ethyl, hydroxypropyl and the like. In a preferred embodiment of the invention, the cellulose derivative contains both ionic groups and non-ionic groups.

Examples of suitable cellulose derivatives according to the invention include carboxyalkyl celluloses, e.g. carboxymethyl cellulose, carboxyethyl cellulose, carboxypropyl cellulose, sulphonethyl carboxymethyl cellulose, carboxymethyl hydroxyethyl cellulose ("CM-HEC"), carboxymethyl cellulose wherein the cellulose is substituted with one or more non-ionic substituents, preferably carboxymethyl cellulose ("CMC"). Examples of suitable cellulose derivatives and methods for their preparation include those disclosed in U.S. Pat. No. 4,940,785, which is hereby incorporated herein by reference.

The terms "degree of substitution" or "DS", as used herein, mean the number of substituted ring sites of the beta-anhydroglucose rings of the cellulose derivative. Since there are three hydroxyl groups on each anhydroglucose ring of the cellulose that are available for substitution, the maximum value of DS is 3.0. According to one preferred embodiment of the invention, the cellulose derivative has a degree of substitution of net ionic groups ("DS_{NI}") up to about 0.65, i.e. the cellulose derivative has an average degree of net ionic substitution per glucose unit up to about 0.65. The net ionic substitution can be net anionic, net cationic or net neutral. When the net ionic substitution is net anionic, there is a net excess of anionic groups (net anionic groups = the average number of anionic groups minus the average number of cationic groups, if any, per glucose unit) and DS_{NI} is the same as the degree of substitution of net anionic groups ("DS_{NA}"). When the net ionic substitution is net cationic, there is a net excess of cationic groups (net cationic groups = the average number of cationic groups minus the average number of anionic groups, if any, per glucose unit) and DS_{NI} is the same as the degree of substitution of net cationic groups ("DS_{NC}"). When the net ionic substitution is net neutral, the average number of anionic and cationic groups, if any, per glucose unit is the same, and DS_{NI} as well as DS_{NA} and DS_{NC} are 0. According to another preferred embodiment of the invention, the cellulose derivative has a degree of substitution of carboxyalkyl groups ("DS_{CA}") up to about 0.65, i.e. the cellulose derivative has an average degree of carboxyalkyl substitution per glucose unit up to about 0.65. The carboxyalkyl groups are suitably carboxymethyl groups and then DS_{CA} referred to herein is the same as the

degree of substitution of carboxymethyl groups ("DS_{CM}"). According to these embodiments of the invention, DS_{HL}, DS_{NA}, DS_{NC} and DS_{CA} independently of each other are usually up to about 0.60, suitably up to about 0.50, preferably up to about 0.45 and more preferably up to about 0.40, whereas DS_{NH}, DS_{NA}, DS_{NL} and DS_{CA} independently of each other are usually at least 0.01, suitably at least about 0.05, preferably at least about 0.10 and more preferably at least about 0.15. The ranges of DS_{HL}, DS_{NA}, DS_{NC} and DS_{CA} independently of each other are usually from about 0.01 to about 0.60, suitably from about 0.05 to about 0.50, preferably from about 0.10 to about 0.45 and more preferably from about 0.15 to about 0.40.

Cellulose derivatives that are anionic or amphoteric usually have a degree of anionic substitution ("DS_A") in the range of from 0.01 to about 1.0 as long as DS_{HL} and DS_{NA} are as defined herein; suitably from about 0.05, preferably from about 0.10, and more preferably from about 0.15 and suitably up to about 0.75, preferably up to about 0.5, and more preferably up to about 0.4. Cellulose derivatives that are cationic or amphoteric can have a degree of cationic substitution ("DS_C") in the range of from 0.01 to about 1.0 as long as DS_{HL} and DS_{NC} are as defined herein; suitably from about 0.02, preferably from about 0.03, and more preferably from about 0.05 and suitably up to about 0.75, preferably up to about 0.5, and more preferably up to about 0.4. The cationic groups are suitably quaternary ammonium groups and then DS_C referred to herein is the same as the degree of substitution of quaternary ammonium groups ("DS_{CM}"). For amphoteric cellulose derivatives of this invention DS_A or DS_C can of course be higher than 0.65 as long as DS_{NA} and DS_{NC}, respectively, are as defined herein. For example, if DS_A is 0.75 and DS_C is 0.15, then DS_{NA} is 0.60.

The water-soluble cellulose derivatives suitably have a solubility of at least 85 % by weight, based on total weight of dry cellulose derivative, in an aqueous solution, preferably at least 90 % by weight, more preferably at least 95 % by weight, and most preferably at least 98 % by weight.

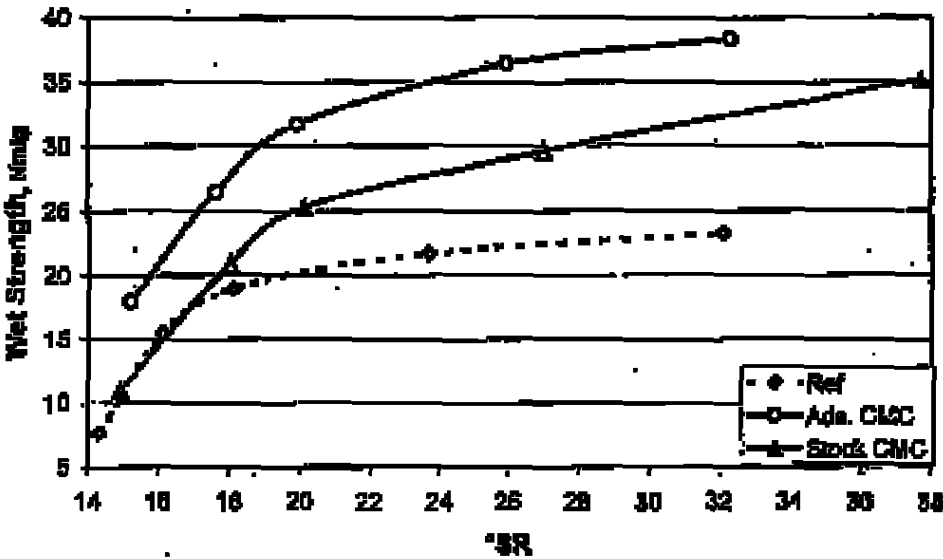
The cellulose derivative usually has an average molecular weight which is at least 20000 Dalton, preferably at least 50000 Dalton, and up to about 1000000 Dalton, preferably up to about 50000 Dalton.

The cellulose derivative is suitably added in an amount of from about 0.5 to about 50, preferably from about 5 to about 20, and most preferably from about 5 to about 10 kg/t dry cellulose fibres.

The invention also relates to a paper obtainable by a method comprising dewatering on a wire a pulp furnish of modified bleached cellulose fibres produced according to a method as described herein and forming a paper of said dewatered pulp furnish.

Diagram 1

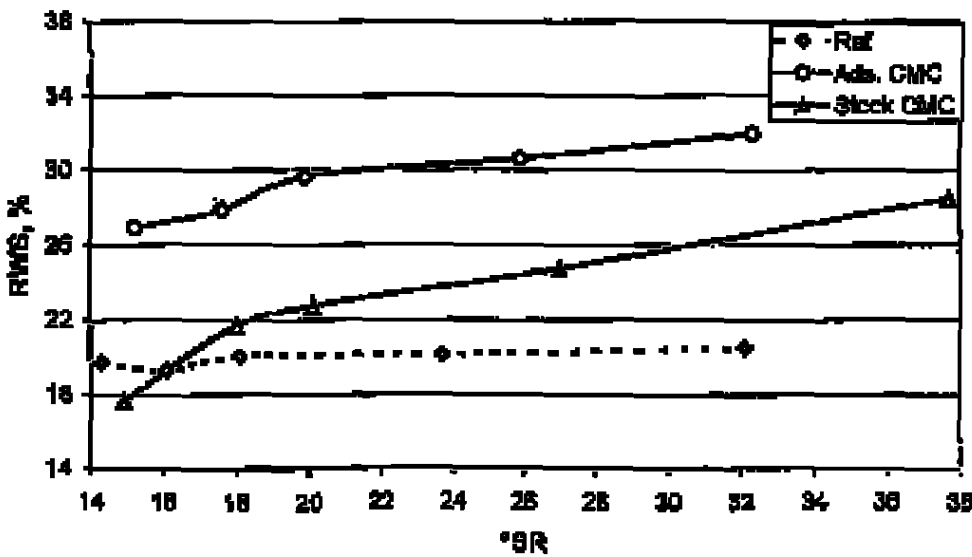
°SR vs Wet Strength



5 As can be seen from diagram 1, the wet strength is strongly increased when CMC has been adsorbed in a final chlorine dioxide stage compared to addition of CMC to the stock or with no CMC addition. Here, the increase in wet strength of the produced paper was up to 85%.

Diagram 2

Relative Wet Strength vs °SR



B

The invention being thus described, it will be obvious that the same may be varied in many ways. Such variations are not to be regarded as a departure from the gist and scope of the present invention, and all such modifications as would be obvious to one skilled in the art are intended to be included within the scope of the claims. The following examples will further illustrate how the described invention may be performed without limiting the scope of it. If not otherwise stated, all parts and percentages refer to parts and percent by weight.

Examples

The aim of the experiment was to adsorb CMC to fibres in a final acidic bleaching stage which here was a chlorine dioxide stage. Even though not necessary, calcium chloride was used to enhance the adsorption. The used pulp was a five stage Elemental Chlorine Free bleached softwood pulp of full brightness having a final brightness of 90% ISO. A reference pulp was treated as the CMC modified pulp according to the invention but without the charge of CMC. The final chlorine dioxide stage was performed at 80 °C for 180 minutes at a 10 wt% pulp consistency. The chemical charges were: 10 kg/t chlorine dioxide, as active chlorine 7 kg/t, 18 kg/t calcium chloride calculated as Ca^{2+} based on the weight of dry pulp. The end pH of the chlorine dioxide stage was 2.8. The used CMC was Finnfix WRH from Noviant. The degree of substitution was 0.5 and the molecular weight $1 \cdot 10^6$. Wet strength agent Kanorea XO was added at a charge of 15 kg/t dry pulp to the bleached pulp suspension. The strength properties of the CMC treated pulp were evaluated at different beating degrees (%SR). The beating was performed in a lab-scale PFI beater. The strength properties of beaten CMC-treated pulp were compared with the non-CMC treated beaten reference pulp and with a pulp to which CMC was added to the pulp suspension subsequent to the bleaching. The analyzed pulp had a final brightness of 90 % ISO that had been bleached with a final chlorine dioxide stage (in laboratory scale).

30

35

28-27

In diagram 2, RWS (relative wet strength) is plotted versus °SR for adsorbed CMC in the final acidic chlorine dioxide stage and addition of CMC to the stock in the papermaking process as well as a reference without addition of CMC. As is evident from diagram 2, the
6 RWS is considerably increased in a paper obtained by addition of CMC to the acidic chlorine dioxide stage.

Claims

1. Method of modifying cellulose fibres comprising providing a pulp suspension
5 of cellulose fibres, adding a cellulose derivative during the bleaching of said cellulose fibres to at least one acidic bleaching stage.
2. Method according to claim 1, wherein the cellulose derivative is added to a final acidic bleaching stage.
3. Method according to any of claims 1-2, wherein the cellulose derivative is a
10 carboxyalkyl cellulose.
4. Method according to any of claims 1-3, wherein the cellulose derivative is carboxymethyl cellulose.
5. Method according to any of claims 1-4, wherein the final acidic bleaching stage is a chlorine dioxide stage.
- 15 6. Method according to any of claims 1-5, wherein the cellulose derivative is added in an amount from about 0.5 to about 50 kg/t dry cellulose fibres.
7. Method according to any of claims 1-6, wherein the dry content of the cellulose fibres in the suspension is from about 1 to about 50 wt%.
8. Method according to any of claims 1-7, wherein a wet strength agent is
20 subsequently added to a bleached pulp suspension.
9. Method according to any of claims 1-8, wherein a dry strength agent is subsequently added to a bleached pulp suspension.
10. Method according to any of the claims 1-9, wherein the final bleaching stage is performed at a pH from about 2 to about 4.
- 25 11. Method of producing paper comprising providing a suspension of bleached pulp according to any of claims 1-10, dewatering said pulp suspension on a wire and forming a paper of said dewatered pulp suspension.
12. Paper obtainable by the method according to claim 11.
13. Use of a cellulose derivative as an additive to a suspension of cellulose
30 fibres being treated in an acidic bleaching stage.
14. Use of a cellulose derivative according to claim 13, wherein the bleaching stage is an acidic chlorine dioxide stage.

MÉTODO PARA EL TRATAMIENTO DE FIBRAS DE CELULOSA

La presente invención se refiere a un método para tratar fibras de celulosa. La presente invención se refiere también a la producción de papel a partir de dichas fibras tratadas y al papel que puede obtenerse a partir de ellas. La invención se refiere también al uso de un derivado de celulosa como aditivo en una etapa de blanqueo ácido

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En el campo de la fabricación de papel, se conocen varios métodos para mejorar la resistencia del papel en estado húmedo mediante la retención de agentes de resistencia en estado húmedo en las fibras celulósicas en la suspensión de pulpa mientras se está formando el papel. La resistencia en estado húmedo de un papel se refiere a su capacidad para mantener su integridad física y resistir a la ruptura, quiebre, y desgarrar en uso, especialmente en condiciones húmedas. Una propiedad importante adicional de papel con mayor resistencia a la humedad es la suavidad, especialmente en el caso de papel de seda o similar. La suavidad puede describirse como la sensación táctil percibida cuando se sujeta o se frota un papel contra la piel.

El documento WO01/21890 divulga un método para modificar fibras de celulosa con el objeto de proporcionar una alta resistencia en estado húmedo a un papel. Sin embargo este método incluye la adición de electrolito a la suspensión de pulpa y su tratamiento a una temperatura de al menos 100° C lo que restringe la flexibilidad y uso de este proceso.

La presente invención tiene el propósito de ofrecer un método sencillo y eficiente en cuanto a su uso de la energía para producir papel con una mejor resistencia en estado húmedo y una mejor suavidad así como otras propiedades provechosas

proporcionadas a través de la modificación de las fibras. Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un método que puede ser utilizado con equipos y máquinas convencionales existentes.

5

DIVULGACIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método para modificar fibras de celulosa, que comprende el hecho de suministrar una suspensión de pulpa o fibras de celulosa, la adición de un derivado de celulosa durante el blanqueo de dichas fibras de
10 celulosa en al menos una etapa de blanqueo ácido.

Preferentemente, no se agrega electrolito en combinación con la adición de derivado de celulosa, excepto en el caso de la adición opcional de ácido o base para ajustar el pH. La adición de una base o de un ácido para regular el pH puede
15 efectuarse en una cantidad de aproximadamente 0.001 a aproximadamente 0.5 M si el electrolito es monovalente. Por ejemplo, la adición de Ca^{2+} u otro electrolito bivalente podría incrementar en algunos casos el riesgo de precipitación de oxalato de calcio. El equipo utilizado en el
20 proceso de blanqueo puede entonces taponearse debido a la presencia de estos precipitados derivados de electrolitos puesto que las pulpas pueden contener naturalmente ácido oxálico. El electrolito, sin embargo, no influencia significativamente la modificación de las fibras.

25 El pH de la suspensión de pulpa en la etapa de blanqueo ácido es apropiadamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 7, de preferencia de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, y muy especialmente de aproximadamente 2 a aproximadamente 4.

La temperatura durante el blanqueo ácido es apropiadamente de
30 aproximadamente 30 a aproximadamente 95° C, preferentemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 90° C.

Preferentemente, el contenido seco de fibra de celulosa en la suspensión de pulpa es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso, con mayor preferencia de aproximadamente 15 a aproximadamente 30% en peso, y muy especialmente de aproximadamente 5 a aproximadamente 15% en peso.

El blanqueo se lleva a cabo apropiadamente durante un periodo de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10 horas preferentemente de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 5 horas, y con mayor preferencia de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 3 horas. La etapa de blanqueo ácido en la cual se agrega el derivado de celulosa puede ser durante cualquiera de las etapas en las cuales la pulpa es tratada con dióxido de cloro, ozono, perácido, u otras etapas de tratamiento de blanqueo ácido, preferentemente durante el tratamiento con dióxido de cloro. En este contexto, las etapas ácidas integradas en el proceso de blanqueo o secuencias de etapas de blanqueo ácido, como por ejemplo etapas de lavado, acidificación, o etapas de quelación ácida pueden estar también incluidas en el tratamiento de blanqueo durante lo cual se puede agregar un derivado de celulosa.

Se ha encontrado que la adsorción de derivado de celulosa en fibras de celulosa, particularmente la adsorción de CMC en fibras resulta en una carga superficial significativamente incrementada en comparación con fibras de madera no tratadas con CMC.

Esto puede ser la explicación por la cual la resistencia en estado húmedo de un papel producido a partir de la pulpa tratada con CMC en donde se agregó CMC en una etapa de blanqueo ácido fue significativamente mejorada así como la resistencia en estado húmedo relativa cuando subsiguientemente un agente de resistencia en estado húmedo a

la pasta primaria de papel en un proceso de fabricación de papel.

El presente método puede por consiguiente proporcionar también propiedades mejoradas de suavidad del papel
5 producido. La suavidad de una hoja de papel puede ser estimada, al menos indirectamente, a través del valor de resistencia en estado húmedo relativo, el cual se define como la proporción entre el índice de tensión en estado húmedo y el índice de tensión en estado seco de conformidad con la
10 fórmula $RWS \text{ (en \%)} = (WS/D9) \times 100$, en donde RWS representa la resistencia en estado húmedo relativa, WS es el índice de tensión en estado húmedo y DS es el índice de tensión en estado seco de un papel. RWS es frecuentemente una buena medición de la suavidad de un papel; entre mayor es la RWS,
15 más elevada es la suavidad del papel.

La modificación con derivado de celulosa puede también influenciar el efecto de cualquier adición subsiguiente de químicos para papel a la pasta primaria de pulpa que puede influir a su vez tanto la dosificación necesaria de los
20 productos químicos para papel a la pasta primaria de pulpa como la calidad del producto de papel obtenido.

Se ha observado también que el apresto, retención y remoción de agua pueden ser mejorados como resultado de las fibras celulósicas modificadas en proceso de fabricación de papel.
25 Cualquier producto químico para papel adicional adecuado para la producción de papel puede agregarse a la pasta primaria de pulpa que contiene las fibras de celulosa blanqueadas modificadas. Tales agentes químicos pueden incluir, por ejemplo, agentes de resistencia en estado seco, agentes de
30 resistencia en estado húmedo, agentes de retención, agentes de apresto, etc.

Las fibras de celulosa pueden ser derivadas de cualquier tipo de material basado en madera suave o basado en madera dura, o no basado en madera, por ejemplo en pulpas de sulfito, sulfato o sosa preblanqueadas, semiblanqueadas, o no
5 blanqueadas, o bien pulpas mecánicas, termomecánicas, químicomecánicas, quimiotermomecánicas no blanqueadas, semiblanqueadas o preblanqueadas, y mezclas de las mismas. Como ejemplos de materiales no de madera podemos mencionar, por ejemplo, bagasc, kenaf, fibras de planta, sisal o
10 similares.

El derivado de celulosa, preferentemente un derivado de alquilcelulosa, y con mayor preferencia un derivado de carboximetilcelulosa, y con mayor preferencia un derivado de carboximetilcelulosa, es soluble en agua, o al menos
15 parcialmente soluble en agua o dispersable en agua, preferentemente soluble en agua o al menos parcialmente soluble en agua. Preferentemente, el derivado de celulosa es iónico. El derivado de celulosa puede ser aniónico, catiónico o anfotérico, preferentemente aniónico o anfotérico. Ejemplos
20 de derivados de celulosa adecuados incluyen éteres de celulosa, por ejemplo, éteres de celulosa, aniónicos, y anfotéricos, celulosa alcalina, complejos de celulosa-metal, celulosa copolimérica injertada preferentemente éteres de celulosa aniónica. El derivado de celulosa tiene
25 preferentemente grupos iónicos o cargados, o sustituyentes. Ejemplos de grupos iónicos adecuados incluyen grupos aniónicos y catiónicos. Ejemplo de grupos aniónicos adecuados incluyen carboxilato, por ejemplo, grupos carboxialquilo, sulfonato, por ejemplo sulfoalquilo, fosfato y fosfonato en
30 donde el grupo alquilo puede ser metilo, etilpropilo y mezclas de los mismos, preferentemente metilo; adecuadamente,

el derivado de celulosa contiene un grupo aniónico que comprende un grupo carboxilato a por ejemplo, un grupo carboxilalquilo. El contra-ion del grupo aniónico es habitualmente un metal alcalino o un metal alcalino terreo, apropiadamente sodio.

Ejemplos de grupos catiónicos adecuados de derivados de celulosa de conformidad con la presente invención incluyen sales de aminas, adecuadamente sales de aminas terciarias, y grupos amonio cuaternario, preferentemente grupos amonio cuaternario. Los sustituyentes fijados sobre el átomo de nitrógeno de aminas y grupos amonio cuaternario pueden ser iguales o diferentes y pueden seleccionarse entre grupos alquilo, cicloalquilo, y alcoxialquilo, y uno, dos o más de los sustituyentes conjuntamente con el átomo de nitrógeno pueden formar un anillo heterocíclico. Los sustituyentes, independientemente entre ellos, comprenden habitualmente de 1 a aproximadamente 24 átomos de carbono, preferentemente de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono. El nitrógeno del grupo catiónico puede estar fijado sobre la celulosa o derivado de la misma a través de una cadena de átomos que comprende preferentemente átomos de carbono e hidrógeno, y opcionalmente átomos de O y/o N. Habitualmente, la cadena de átomos es un grupo alquileno con 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente 2 a 8 átomos de carbono, opcionalmente interrumpido o sustituido por uno o varios heteroátomos, por ejemplo, O o N como por ejemplo grupo alquilenoxi o grupo hidroxipropileno. Los derivados de celulosa que contienen grupos catiónicos incluyen los obtenidos mediante la reacción de celulosa o derivado de celulosa con agente de cuaternización seleccionado entre cloruro de 2,3-hidroxipropil trimetil amonio, cloruro de 3-cloro-2-

hidroxipropil trimetil amonio y mezclas de los mismos.

Los derivados de celulosa de esta invención pueden contener grupos no iónicos como por ejemplo grupos alquilo o hidroxialquilo por ejemplo, hidroximetilo, hidroxietilo, 5 hidroxipropilo, hidroxibutilo y mezclas de los mismos, por ejemplo, hidroxietilmetilo, hidroxipropilmetilo, hidroxibutilmetilo, hidroxietiletilo, hidroxipropilo y similares. En una modalidad preferida de la invención, el derivado de celulosa contiene tanto grupos iónicos como 10 grupos no iónicos.

Ejemplos de derivados de celulosa adecuados de conformidad con la presente invención incluyen carboxialquil celulosas, como por ejemplo, carboximetil celulosa, carboxietil celulosa, carboxipropil celulosa, sulfoetil carboximetil 15 celulosa, carboximetil hidroxietil celulosa ("CM-HEC"), carboximetil celulosa en donde la celulosa esta sustituida por uno o varios sustituyentes no iónicos, preferentemente carboximetil celulosa ("CMC"). Ejemplos de derivados de celulosa adecuados y métodos para su preparación incluyen los 20 divulgados en la Patente norteamericana número 4,940,785, que se incorpora aquí por referencia.

En los términos "grado de sustitución" o "DS", como se utilizan aquí, se refieren al número de sitios de anillo sustituidos de los anillos de beta-anhidroglucosa del 25 derivado de celulosa. Puesto que existen tres grupos hidroxilo en cada anillo de anhidroclusa de la celulosa que están disponibles para sustitución, el valor máximo de DS es 3.0. De conformidad con una modalidad preferida de la invención, el derivado de celulosa tiene un grado de 30 sustitución de grupos iónicos netos ("DS_{NI}") de hasta aproximadamente 0.65, es decir, el derivado de celulosa tiene

un grado medio de sustitución iónica neta por unidad de glucosa de hasta aproximadamente 0.65. La sustitución iónica neta puede ser aniónica neta, catiónica neta o neutral neta. Cuando la sustitución iónica neta es una sustitución aniónica neta, existe un exceso neto de grupos aniónicos (grupos aniónicos netos = el número promedio de grupos aniónicos menos el número promedio de grupos catiónicos, si existen, por unidad de glucosa) y DS_{NI} es igual que el grado de sustitución de grupos aniónicos netos (" DS_{NA} "). Cuando la sustitución iónica neta es una sustitución catiónica neta, existe un exceso neto de grupos catiónicos (grupos catiónicos netos = el número medio de grupos catiónicos menos el número medio de grupos aniónicos, si existen, por unidad de glucosa) y DS_{NI} es el mismo que el grado de sustitución de grupos catiónicos netos (" DS_{NC} "). Cuando la sustitución iónica neta es neutral neta, el número medio de grupos aniónicos y catiónicos, si existen, por unidad de glucosa es el mismo, y DS_{NI} así como DS_{NA} y DS_{NC} son 0. Según otra modalidad preferida de la invención, el derivado de celulosa tiene un grado de sustitución de grupos carboxialquilo (" DS_{CA} ") de hasta aproximadamente 0.65, es decir, el derivado de celulosa tiene un grado medio de sustitución de carboxialquilo por unidad de glucosa de hasta aproximadamente 0.65. Los grupos carboxialquilo son adecuadamente grupos carboximetilo y, entonces, DS_{CA} es el mismo que el grado de sustitución de grupos carboximetilo (" DS_{CM} "). Según estas modalidades de la invención, DS_{NI} , DS_{NA} , DS_{NC} y DS_{CA} , independientemente entre ellos, son habitualmente de hasta aproximadamente 0.60, adecuadamente hasta aproximadamente 0.50, preferentemente hasta aproximadamente 0.45 y con mayor preferencia hasta 0.40, mientras que DS_{NI} , DS_{NA} , DS_{NC} y DS_{CA} , independientemente

- entre ellos, ser habitualmente al menos 0.01, adecuadamente al menos aproximadamente 0.05, preferentemente al menos aproximadamente 0.10, y con mayor preferencia al menos aproximadamente 0.15. Los rangos DS_{HT} , DS_{MA} , DS_{RC} y DS_{CA} ,
5 independientemente de aproximadamente de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 0.60, adecuadamente de aproximadamente 0.05 a aproximadamente 0.50, preferentemente de aproximadamente 0.10 a aproximadamente 0.45, y con mayor preferencia de aproximadamente 0.15 a aproximadamente 0.40.
- 10 Derivados de celulosa que son aniónicos o anfotéricos tienen habitualmente un grado de sustitución aniónica (" DS_A ") dentro de un rango de 0.01 a aproximadamente 1.0, en la medida en que DS_{HT} y DS_{MA} son de conformidad con lo definido aquí; adecuadamente de aproximadamente 0.5, preferentemente de
15 aproximadamente 0.10, y con mayor preferencia de aproximadamente 0.15, y adecuadamente hasta aproximadamente 0.75, preferentemente hasta aproximadamente 0.5, y con mayor preferencia hasta aproximadamente 0.4. Derivados de celulosa que son catiónicos o anfotéricos pueden tener un grado de
20 sustitución catiónica (" DS_C ") dentro de un rango de 0.01 a aproximadamente 1.0, en la medida en que DS_{HT} y DS_{RC} son de conformidad con lo definido aquí; adecuadamente de aproximadamente 0.02, preferentemente de aproximadamente 0.03, y con mayor preferencia de aproximadamente 0.05, y
25 adecuadamente hasta aproximadamente 0.75, preferentemente hasta aproximadamente 0.5, y con mayor preferencia hasta aproximadamente 0.4. Los grupos catiónicos son adecuadamente grupos amonio cuaternario y entonces DS_C es el mismo que el grado de sustitución de grupos amonio cuaternario (" DS_{QN} ").
- 30 Para derivados de celulosa anfotéricos de esta invención, DS_A DS_C pueden evidentemente ser mayores que 0.65 en la medida

en que DS_{MA} y DS_{XC} , respectivamente, son de conformidad con 1
definido aquí. Por ejemplo, si DS_A es 0.75 y DS_C es 0.15,
entonces DS_{XA} es 0.60

Los derivados de celulosa solubles en agua tienen
5 adecuadamente una solubilidad de al menos el 85% en peso, con
base en el peso total de derivados de celulosa seco, en una
solución acuosa, preferentemente al menos 90% en peso, con
mayor preferencia al menos 95% en peso y con mayor
preferencia al menos 98% en peso.

10 El derivado de celulosa tiene habitualmente un peso molecular
promedio que es de al menos 20000 Daltones, preferentemente
al menos 50000 Daltones, y hasta aproximadamente 1000000 de
Daltones, preferentemente hasta aproximadamente 50000
Daltones.

15 El derivado de celulosa se agrega adecuadamente en una
cantidad de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 50 kg/t,
preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 20
kg/t, y con mayor preferencia de aproximadamente 5 a
aproximadamente 10 kg/t de fibras de celulosa secas.

20 La invención se refiere también a un papel que puede
obtenerse a través de un método que comprende la remoción de
agua en una malla en una pasta primaria de pulpa de fibras de
celulosa blanqueadas modificadas producidas de conformidad
con un método descrito aquí y formando un papel con dicha
25 pasta primaria de pulpa con remoción de agua.

Habiendo descrito la invención resulta evidente que dicha
invención puede presentar numerosas variaciones. Tales
variaciones no deben considerarse como saliéndose del esencia
y del alcance de la presente invención y todas las
30 modificaciones que serían evidentes a una persona con
conocimientos en la materia están incluidas dentro del

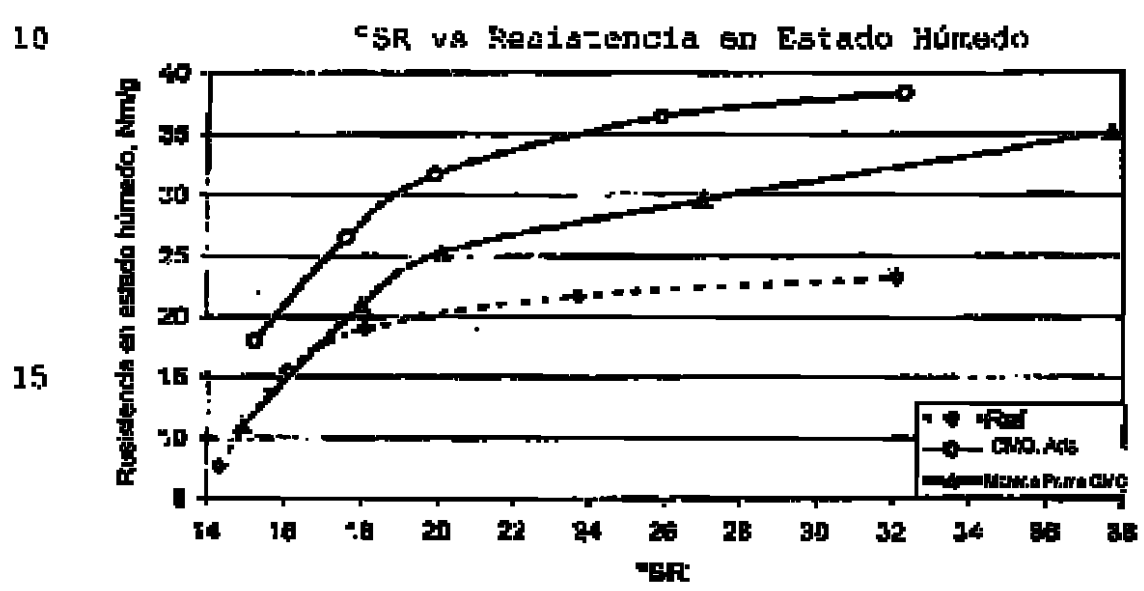
alcance de las reivindicaciones. Los ejemplos siguientes ilustrarán adicionalmente cómo se puede efectuar la invención descrita sin limitar su alcance. Si no se indica de otra forma, todas las partes y porcentajes se refieren a partes en peso y porcentaje en peso.

Ejemplos

El objeto del experimento fue adsorber CMC en fibras en una etapa de blanqueo ácido final que en este caso fue en una etapa de dióxido de cloro. Aún cuando no es necesario, se utilizó cloruro de calcio para mejorar la adsorción. La pulpa utilizada fue una pulpa de madera blanda blanqueada libre de cloro elemental de cinco etapas de brillo completo que tiene un brillo final de 90% ISO. Una pulpa de referencia fue tratada como pulpa modificada por CMC de conformidad con la presente invención pero sin la carga de CMC. La etapa final de dióxido de cloro fue efectuada a una temperatura de 80° C durante 180 minutos a una consistencia de pulpa de 10% en peso. Las cargas de químicos fueron: 10 kg/t de dióxido de cloro, como cloro activo 7 kg/t, kg/t de cloruro de calcio calculado como Ca^{2+} con base en el peso de la pulpa seca. El pH final de la etapa de dióxido de cloro fue 2.8. La CMC utilizada fue Finnfix WRH de Noviant. El grado de sustitución fue 0.5 y el peso molecular 1×10^6 . El agente de resistencia en estado húmedo Kenores de XO fue agregado a una carga de 1.5 kg/t de pulpa seca a la suspensión de pulpa blanqueada. Las propiedades de resistencia de la pulpa tratada con CMC fueron evaluadas con diferentes grados de batido (%SR): El batido fue efectuado en una batidora PFI a escala de laboratorio.

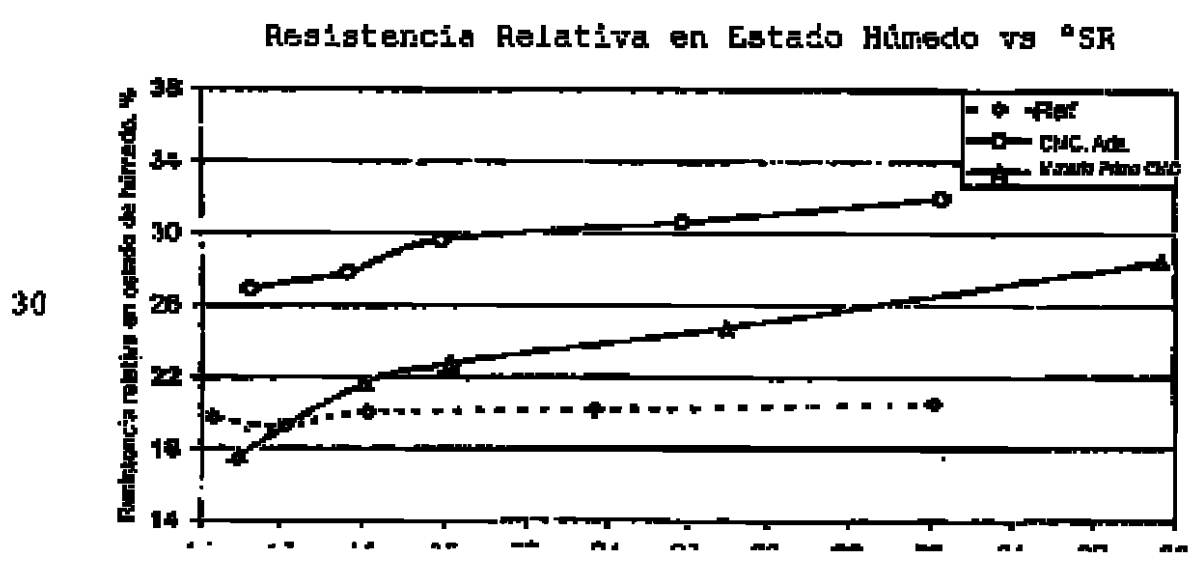
Las propiedades de resistencia de la pulpa tratada con CMC batida fueron comparadas con la pulpa de referencia batida no tratada con CMC y con una pulpa a la cual se agrega CMC a la suspensión de pulpa después del blanqueo. la pulpa analizada tenía un brillo final de 90% ISO y había sido blanqueada con una etapa final de dióxido de cloro (a escala de laboratorio).

Diagrama 1



Como se puede observar a partir del diagrama 1, la resistencia en estado húmedo se eleva fuertemente cuando CMC ha sido adsorbida en una etapa final de dióxido de cloro en comparación con la adición de CMC a la materia prima o sin adición de CMC. Aquí, el incremento de la resistencia en estado húmedo dentro del papel producido fue de hasta 65%.

Diagrama 2



En el diagrama 2, RWS (resistencia relativa en estado húmedo) es graficada versus ϕ SR para CMC adsorbida en la etapa final de dióxido de cloro ácido y adición de CMC a la materia prima en el proceso de fabricación de papel así como una referencia sin adición de CMC. Como es evidente a partir del diagrama 2, la RWS es considerablemente incrementada en un papel obtenido mediante la adición de CMC a la etapa de dióxido de cloro ácido.

REIVINDICACIONES

1. Un método para modificar fibras de celulosa, dicho método comprende el suministro de una suspensión de pulpa de fibras de celulosa, la adición de un derivado de celulosa
5 durante el blanqueo de dichas fibras de celulosa en al menos una etapa de blanqueo ácido.
2. El método de conformidad con la reivindicación 1, en donde el derivado de celulosa se agrega en una etapa final de blanqueo ácido.
- 10 3. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el derivado de celulosa es una carboxialquil celulosa.
4. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el derivado de celulosa es
15 carboximetil celulosa.
5. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la etapa final de blanqueo ácido es una etapa de dióxido de cloro.
6. El método de conformidad con cualquiera de las
20 reivindicaciones 1-5, en donde el derivado de celulosa se agrega en una cantidad de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 50 kg/t de fibras de celulosa secas.
7. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el contenido seco de las
25 fibras de celulosa en la suspensión es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso.
8. El método de conformidad con cualquiera de las .
reivindicaciones 1-7, en donde un agente de resistencia en estado húmedo se agrega subsiguientemente a una suspensión de
30 pulpa blanqueada.
9. El método de conformidad con cualquiera de las

reivindicaciones 1-8, en donde un agente de resistencia en estado seco es subsiguientemente agregado a una suspensión de pulpa blanqueada.

10. El método de conformidad con cualquiera de las
5 reivindicaciones 1-9, en donde la etapa final de blanqueo se efectúa a un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 4.

11. Un método de producción de papel que comprende el suministro de una suspensión de pulpa blanqueada de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-10,
10 eliminación de agua en dicha suspensión de pulpa en una malla y formación de un papel en dicha suspensión de pulpa con eliminación de agua.

12. Un papel que puede obtenerse a través del método de conformidad con la reivindicación 11.

13. El uso de un derivado de celulosa como aditivo a una
15 suspensión de fibras de celulosa tratadas en una etapa de blanqueo ácido.

14. El uso de un derivado de celulosa de conformidad con la reivindicación 13, en donde la etapa de blanqueo es una etapa
20 de dióxido de cloro ácido.

91
44RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método para el tratamiento de fibras de celulosa. La invención se refiere además a la obtención de papel a partir de dichas fibras 5 tratadas y al papel que pueda obtenerse a partir de ellas. La invención se refiere también al uso de un derivado de celulosa con un aditivo en una etapa de blanqueo ácido.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/SE2005/001431

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D21C9/10

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)

D21C

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/57370 A (VUORINEN, TAPANI) 11 November 1999 (1999-11-11) claims 1-21	1,3,4, 11,12
X	US 3 878 037 A (HANSEN ET AL) 15 April 1975 (1975-04-15) claims 1-6	1,3,4, 11-13
A	US 2002/098317 A1 (JASCHINSKI THOMAS ET AL) 25 July 2002 (2002-07-25) the whole document	1-14
A	US 2004/000012 A1 (SCARPELLO JUSTIN T ET AL) 1 January 2004 (2004-01-01) the whole document	1-14
	— / —	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority date(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (see Appendix)
- '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

- '1' 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

9 December 2005

Date of making of the international search report

28/12/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5516 Patentamt 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2540, Tx. 81 051 050 nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Karlsson, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/SE2005/001431

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	WO 03/080924 A (KVAERNER PULPING AB; GUSTAVSSON, CATRIN; SNEKKENES, VIDAR; OLSSON, KRI) 2 October 2003 (2003-10-02) the whole document	1-14
A	EP 0 444 335 A (DE LONG, EDWARD ALBERT; DE LONG, EDWARD PAUL; TIGNEY TECHNOLOGY INC) 4 September 1991 (1991-09-04) the whole document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/SE2005/001431

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9957370 A	11-11-1999	AU 3608999 A	23-11-1999
		CA 2330057 A1	11-11-1999
		EP 1090183 A1	11-04-2001
		FI 980968 A	31-10-1999
		JP 3482524 B2	22-12-2003
		JP 2002513872 T	14-05-2002
		US 6958108 B1	25-10-2005
		ZA 200005501 A	13-12-2001
US 3878037 A	15-04-1975	NONE	
US 2002098317 A1	25-07-2002	AU 768725 B2	08-01-2004
		AU 2914500 A	14-09-2000
		BR 0008378 A	19-02-2002
		CN 1355814 A	26-06-2002
		CZ 20012901 A3	16-01-2002
		WO 0050462 A1	31-08-2000
		HU 0202330 A2	28-12-2002
		JP 2002537503 A	05-11-2002
		MX PA01008545 A	06-06-2003
		PL 350233 A1	18-11-2002
		TR 200102472 T2	21-03-2002
US 2004000012 A1	01-01-2004	AU 2003242752 A1	19-01-2004
		BR 0312225 A	12-04-2005
		CA 2489939 A1	08-01-2004
		CN 1668806 A	14-09-2005
		WO 2004003290 A1	08-01-2004
		EP 1518018 A1	30-03-2005
		JP 2005530937 T	13-10-2005
WO 03080924 A	02-10-2003	AU 2003216009 A1	08-10-2003
		EP 1490548 A1	29-12-2004
		JP 2005520946 T	14-07-2005
		SE 519032 C2	23-12-2002
		SE 0200937 A	23-12-2002
		US 2005161177 A1	28-07-2005
EP 0444335 A	04-09-1991	CA 1268760 A1	08-05-1990
		JP 3249290 A	07-11-1991

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY
(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference Case 3341	FOR FURTHER ACTION See Form PCT/PEA/416	
International application No. PCT/SE2005/001431	International filing date (day/month/year) 28-09-2005	Priority date (day/month/year) 05-11-2004
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC See Supplemental Box		
Applicant Akzo Nobel N V et al		

1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.
3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising:

- a. ☒ (sent to the applicant and to the International Bureau) a total of 2 sheets, as follows:
 - ☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions).
 - ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in Item 4 of Box No. I and the Supplemental Box.
- b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s))
_____, containing a sequence listing and/or tables related thereto, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).

4. This report contains indications relating to the following items:

- | | |
|---|---|
| ☒ Box No. I | Basis of the report |
| ☐ Box No. II | Priority |
| ☐ Box No. III | Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability |
| ☐ Box No. IV | Lack of unity of invention |
| ☒ Box No. V | Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement |
| ☐ Box No. VI | Certain documents cited |
| ☐ Box No. VII | Certain defects in the international application |
| ☐ Box No. VIII | Certain observations on the international application |

Date of submission of the demand 09-05-2006	Date of completion of this report 01-02-2007
Name and mailing address of the (PEA)/SE Patent- och registreringsverket Box 5855 S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. +46 8 667 72 88 Form PCT/PEA/409 (cover sheet) (April 2005)	Authorized officer Marianne Bratsberg/Elis Telephone No. +46 8 782 25 00

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/SE2005/001431

Supplemental Box

In case the space in any of the preceding boxes is not sufficient,
Continuation of: Cover sheet

International patent classification (IPC)

D21H 17/25 (2006.01)

D21C 9/00 (2006.01)

D21H 11/20 (2006.01)

D21C 9/10 (2006.01)

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/SE2005/001431

Box No. 1 Basis of the report

1. With regard to the language, this report is based on:

- ☒ the international application in the language in which it was filed
- ☐ a translation of the international application into _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of:
- ☐ international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))
- ☐ publication of the international application (Rule 12.4(a))
- ☐ international preliminary examination (Rules 55.2(a) and/or 55.3(a))

2. With regard to the elements of the international application, this report is based on (replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report):

- ☐ the international application as originally filed/furnished
- ☒ the description:
- pages 1 - 8 as originally filed/furnished
- pages* _____ received by this Authority on _____
- pages* _____ received by this Authority on _____
- ☒ the claims:
- pages _____ as originally filed/furnished
- pages* _____ as amended (together with any statement) under Article 19
- pages* 9 received by this Authority on 25-01-2007
- pages* _____ received by this Authority on _____
- ☐ the drawings:
- pages _____ as originally filed/furnished
- pages* _____ received by this Authority on _____
- pages* _____ received by this Authority on _____
- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.

3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/figs _____
- ☐ the sequence listing (specify): _____
- ☐ any table(s) related to the sequence listing (specify): _____

4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments attached to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/figs _____
- ☐ the sequence listing (specify): _____
- ☐ any table(s) related to the sequence listing (specify): _____

* If item 4 applies, some or all of these sheets may be marked "superseded."

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/SE2005/001431

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

1. Statement

Novelty (N)	Claims	<u>1-14</u>	YES
	Claims	_____	NO
Inventive step (IS)	Claims	<u>1-14</u>	YES
	Claims	_____	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	<u>1-14</u>	YES
	Claims	_____	NO

2. Citations and explanations (Rule 70.7)

The claimed invention relates to a method of modifying cellulose fibres by adding a cellulose derivative to the cellulose fibres during bleaching in at least one acidic bleaching stage. There are also independent claims regarding a method of producing paper from the modified fibres, a paper obtainable by that method and the use of a cellulose derivative as an additive in an acidic bleaching step. The object of the invention is to provide an energy-efficient and simple method for producing paper with increased wet strength and softness.

Amended claims have been filed on 25-01-2007.

Reference is made to the following documents:

D1. WO 9957370 A1

D2. NO 0121890 A1 (cited in the application but not in the ISR)

Document D1 discloses a method for producing a modified fibre product by contacting a cellulose derivate with cellulose fibres in an alkaline bleaching stage, such as an oxygen or a peroxide bleaching stage.

Document 2 relates to a method for modifying cellulose-based fibre material by adsorbing a cellulose derivative to the

.../...

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

International application No.

PCT/982005/001491

Supplemental Box

In case the space in any of the preceding boxes is not sufficient.

Continuation of: BOX V

cellulose fibres. The cellulose derivative is added to the cellulose fibres in the presence of an electrolyte. The pH during the treatment is either acidic or alkaline and the temperature is at least 100°C.

The method in claim 1 differs from the method in D1 in that the cellulose derivative is added to an acidic bleaching stage, wherein the pH is about 1 to about 4, instead of to an alkaline bleaching stage.

The application does not present any special technical effects achieved from this distinguishing feature compared with the effects achieved in D1. Consequently, the problem to be solved in view of D1 is to provide an alternative method of adding the cellulose derivative to the cellulose fibres.

According to the amended claim 1, the pH in the acidic bleaching stage is from 1 to 4 and the temperature is 30 to 95°C. In D2 the skilled person gets the information that the cellulose derivative can be adsorbed to the cellulose fibres both at an acidic pH and at an alkaline pH, at a temperature of at least 100°C. It is considered that D2 would not lead the skilled person to add the cellulose derivative to an acidic bleaching step at a temperature of 30 to 95°C, since the temperature of at least 100°C in D2 is an important feature in order to obtain a sufficiently good adsorption. Thus, the invention as defined in the amended claims is not considered to be obvious to a person skilled in the art.

Consequently, the invention defined in claims 1, 11, 12 and 13 is considered to involve an inventive step.

Claims

1. Method of modifying cellulose fibres comprising providing a pulp suspension of cellulose fibres, adding a cellulose derivative during the bleaching of said cellulose fibres to at least one acidic bleaching stage, wherein the pH in the pulp suspension is from about 1 to about 4 and the temperature ranges from about 30 to about 95 °C.
2. Method according to claim 1, wherein the cellulose derivative is added to a final acidic bleaching stage.
3. Method according to any of claims 1-2, wherein the cellulose derivative is a carboxyalkyl cellulose.
4. Method according to any of claims 1-3, wherein the cellulose derivative is carboxymethyl cellulose.
5. Method according to any of claims 1-4, wherein the final acidic bleaching stage is a chlorine dioxide stage.
6. Method according to any of claims 1-5, wherein the cellulose derivative is added in an amount from about 0.5 to about 50 kg/t dry cellulose fibres.
7. Method according to any of claims 1-6, wherein the dry content of the cellulose fibres in the suspension is from about 1 to about 50 wt%.
8. Method according to any of claims 1-7, wherein a wet strength agent is subsequently added to a bleached pulp suspension.
9. Method according to any of claims 1-8, wherein a dry strength agent is subsequently added to a bleached pulp suspension.
10. Method according to any of the claims 1-9, wherein the final bleaching stage is performed at a pH from about 2 to about 4.
11. Method of producing paper comprising providing a suspension of bleached pulp according to any of claims 1-10, dewatering said pulp suspension on a wire and forming a paper of said dewatered pulp suspension.
12. Paper obtainable by the method according to claim 11.
13. Use of a cellulose derivative as an additive to a suspension of cellulose fibres being treated in an acidic bleaching stage at a pH from about 1 to about 4 and at a temperature from about 30 to about 95 °C.
14. Use of a cellulose derivative according to claim 13, wherein the bleaching stage is an acidic chlorine dioxide stage.

REIVINDICACIONES MODIFICADAS

● PARA REALIZAR EL EXAMEN DE

PATENTABILIDAD

REIVINDICACIONES

1. Método para modificar fibras de celulosa que comprende suministrar una suspensión de pulpa de fibras de celulosa, agregar un derivado de celulosa durante el blanqueamiento de dichas fibras de celulosa e al menos una etapa de blanqueamiento ácida, en donde el pH en la suspensión de pulpa es desde aproximadamente 1 a aproximadamente 4 y los rangos de temperatura desde aproximadamente 30 a aproximadamente 95°C.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el derivado de celulosa es adicionado a una etapa final de blanqueamiento ácido.
3. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el derivado de celulosa es una celulosa de carboxialquilo.
4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el derivado de celulosa es celulosa de carboximetilo.
5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la etapa final de blanqueamiento ácido es una etapa de dióxido de cloro.
6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el derivado de celulosa se agrega en una cantidad desde aproximadamente 0.5 a aproximadamente 50 kg/t de fibras de celulosa secas.
7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el contenido seco de las fibras de celulosa en la suspensión es desde aproximadamente 1 a aproximadamente 50% en peso.

8. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde un agente fuerte húmedo se agrega subsecuentemente a una suspensión de pulpa blanqueada.

5

9. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde un agente resistente seco se agrega subsecuentemente a una suspensión de pulpa blanqueada.

10

10. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la etapa final de blanqueamiento se realiza en un pH desde aproximadamente 2 a aproximadamente 4.

15

11. Método de producción de papel que comprende proveer una suspensión de de pulpa blanqueada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11-10, deshidratando dicha suspensión de pulpa en un alambre y formando un papel de dicha suspensión de pulpa deshidratada.



20

12. Papel obtenible por el método de acuerdo con la reivindicación 11.

25

13. Uso de un derivado de celulosa como un aditivo a una suspensión de fibras de celulosa siendo tratada en una etapa de blanqueamiento ácido en un pH desde aproximadamente 1 a aproximadamente 4 y en una temperatura desde aproximadamente 30 a aproximadamente 95°C.

14. Uso de un derivado de celulosa de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la etapa de blanqueamiento es una etapa dióxido de cloro ácido.

85

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

MJT : DC917AC89-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 37 - 35,463
FECHA : MAYO 7 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 07-054828-00000-0000
Fecha: 2007-05-05 10:35:16 Dep. 2020 INNOVACIONES
Tos. 11 PATENTEYS EIR: 378 FASENACIONAL
Act. 411 PRESENTACION Folio: 56

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	% PAGO	FECHA PAGO	vr. PAGO
CAYELIER AROBACOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-4	37800333	07/05/2007	43,849,046.00

***** C O N S E P T O *****

CANT. RECEPTO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 ELECUTIVOS	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	482,000.00
	TOTAL :	482,000.00

EN: CUATROCIENTOS OCHENTA Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA (PLICADO) P. EXPEDIENTE No. _____

COLO 11214 841 043 7



No. 07-058826-00000-0000

Fecha: 2007-08-05 18:35:18 Dep. 2020 NUESTRACIONES
Tel. 11 PATENTIIII Eje. 379 FASENACIONALII
Aca 411 PRESENTACION Folio 58

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PCT

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD

☐

- ♦ Indicación de que se solicita la concesión de 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 ☒

COMPLETA

☒

INCOMPLETA

☐

DISEÑO INDUSTRIAL

☐

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

COMPLETA

☐

INCOMPLETA

☐

ESQUEMA DE TRAZADO

☐

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

COMPLETA

☐

INCOMPLETA

☐

Firma Responsable

Fecha

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10

Conmutador: 3 82 08 40

Fax: 380 52 20

E-mail: info@sic.gov.co

www.sic.gov.co

Bogotá, D.C., Colombia

5A

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 60

2020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
AKZO NOBEL N.V.

REFERENCIA	Radicación No.	7 56926
	Solicitud internacional	PCT/SE2005/001431
	Fecha inicio fase nacional	05/06/2007
	Trámite	11
	Evonto	379
	Actuación	416
	Oficio No.	3428
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase

Dado en Bogotá DC,

30 JUL 2007

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

adpall