



DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVI

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 15-268587- -00000-0000
Fecha: 2015-11-10 16:35:15 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra 11 PATENTEIYII Eve. 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 27-29

ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. **EXPEDIENTE No.** _____

PROCESO PARA EL TRATAMIENTO DE FIBRAS DE CELULOSA

54. **TITULO** _____

51. **CLASIFICACION INTERNACIONAL** _____

REDCO NV

71. **SOLICITANTE** _____

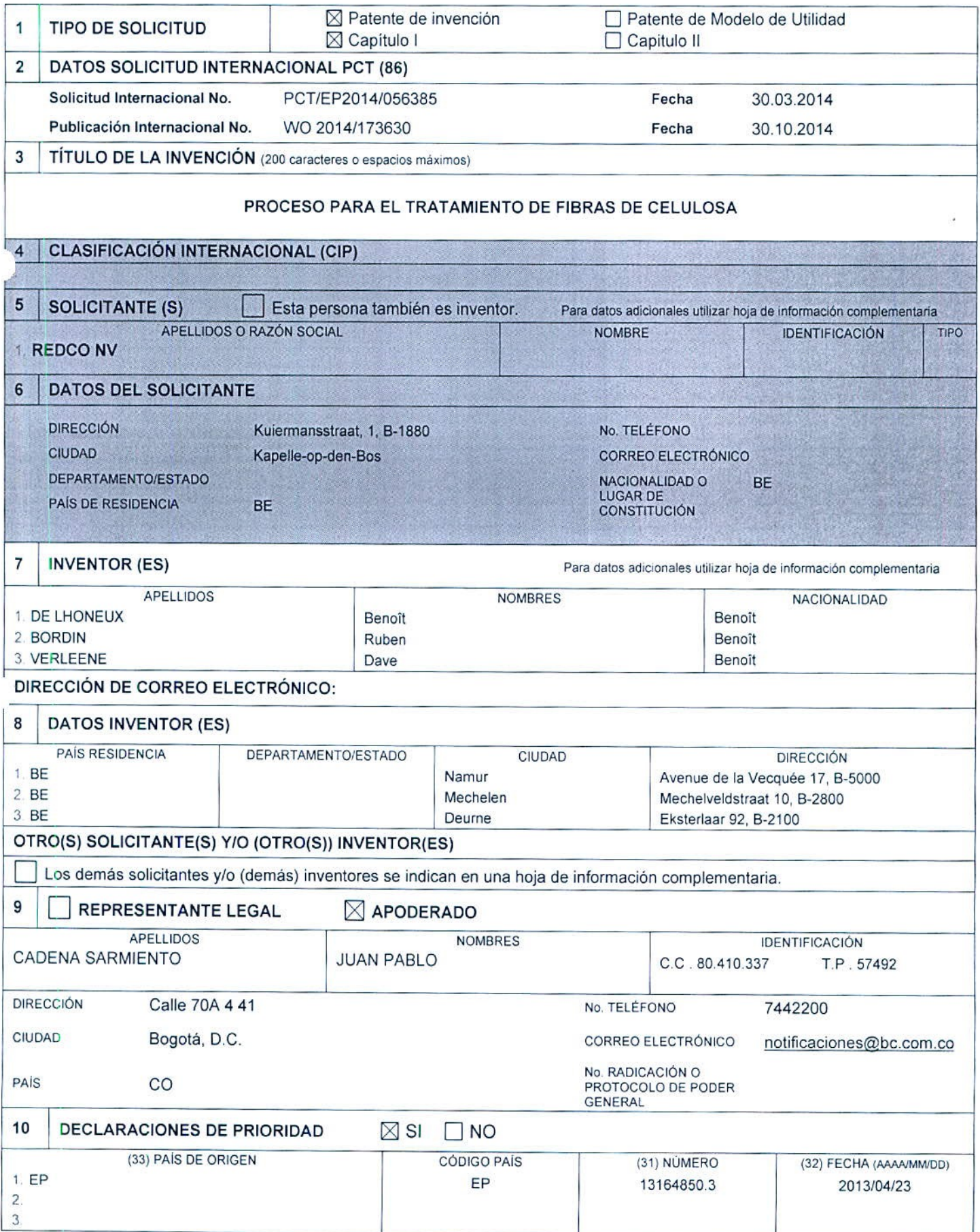
K&PELLE-OP-DEN-BOS, BÉLGICA

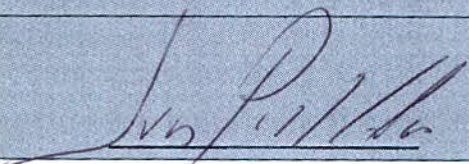
DOMICILIO _____

JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

74. **APODERADO** _____

22. **BOGOTÁ, D.C.** _____



11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i>			
☐ SI ☒ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i>			
☐ SI ☒ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado o número de registro.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i>			
☐ SI ☒ NO			
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐			
Universidades públicas o privadas ☐			
Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☒ SI ☐ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	No. 15-101489, 15-4263	Fecha: 03.11.2015
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL <i>Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)</i>		
			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
1. ☒ Descripción N° de folios: 1-20		9. ☒ Poderes, si fuera el caso.	
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 17		10. ☒ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.	
3. ☐ Dibujos y/o figuras N° folios:		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas	
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas	
7. ☐ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.	
8. ☐ Anexo formato digital.		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.	
		Universidades públicas o privadas	
		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación	
		Entidades sin ánimo de lucro	
		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.	
		☐ Hoja de información complementaria.	
		☐ Otros, especificar:	
		14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.	
		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.	
		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.	
		17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.	

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

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
30 October 2014 (30.10.2014)

(10) International Publication Number
WO 2014/173630 A1

(51) International Patent Classification:

C04B 28/02 (2006.01) C04B 18/28 (2006.01)
C04B 18/24 (2006.01) C04B 20/10 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/EP2014/056385

(22) International Filing Date:

30 March 2014 (30.03.2014)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

13164850.3 23 April 2013 (23.04.2013) EP

(71) Applicant: REDCO NV [BE/BE]; Kuiermansstraat 1, B-1880 Kapelle-op-den-Bos (BE).

(72) Inventors: DE LHONEUX, Benoît; Avenue de la Vecquée 17, B-5000 Namur (BE). BORDIN, Ruben; Mechelveldstraat 10, B-2800 Mechelen (BE). VERLEENE, Dave; Eksterlaar 92, B-2100 Deurne (BE).

(74) Agents: WAUTERS, Davy et al.; DenK iP BVBA, Leuvensesteenweg 203, B-3190 Boortmeerbeek (BE).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AF, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

— of inventorship (Rule 4.17(iv))

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))



WO 2014/173630 A1

(54) Title: PROCESS FOR THE TREATMENT OF CELLULOSE FIBERS

(57) Abstract: A method for the treatment of cellulose fibers is provided, the method comprising the steps of - impregnation of cellulose fibers with a solution comprising a tetraalkoxysilane and a solvent selected from monofunctional alcohols R⁴OH; - squeezing out the solution from in between the cellulose fiber walls; wherein the weight ratio of the solution to the dry weight of the cellulose fibers after the step of squeezing is lower than 2.

PROCESO PARA EL TRATAMIENTO DE FIBRAS DE CELULOSA

Campo de la invención

La presente invención proporciona un método para el tratamiento de fibras de celulosa. Objetos adicionales de la presente invención son fibras de celulosa tratadas de acuerdo con dicho método y un producto de fibrocemento que comprende fibras de celulosa tratadas de acuerdo con dicho método.

Antecedentes de la invención

Es bien conocido el uso de las fibras de celulosa para fortalecer varios materiales compuestos tales como fibrocemento.

Se han realizado intentos para mejorar el rendimiento de las fibras de celulosa en productos de fibrocemento, en particular su estabilidad química en medio alcalino y su estabilidad dimensional.

El documento EP1330420-A1 describe el uso de emulsiones acuosas de agentes de clasificación seleccionados del grupo de alcoxisilano, alquilalcoxisilanos o mezclas de los mismos para el tratamiento de fibras de celulosa adecuadas para la fabricación de productos de fibrocemento.

El documento EP0331666-A1 divulga el tratamiento de fibras de celulosa adecuadas para su uso en productos de fibrocemento con partículas de sílice amorfo en presencia de un polielectrolito.

Estos tratamientos tienen en general desventajas tales como una eficiencia baja o no duradera debido a una unión insuficiente del agente de tratamiento a la fibra, y/o una reducción de la resistencia de la fibra debido a las condiciones de tratamiento.

Ahora hemos encontrado un método para el tratamiento de fibras de celulosa que supera las desventajas de los métodos de la técnica anterior.

Compendio de la invención

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención se proporcionan métodos para el tratamiento de fibras de celulosa que comprenden los siguientes pasos

- impregnación de fibras de celulosa con una solución que comprende un tetraalcoxisilano y/u oligómeros de tetraalcoxisilano, y un disolvente seleccionado de alcoholes monofuncionales R^4OH ;

- escurrir la solución de entre las paredes de fibra de celulosa;

en donde la relación ponderal entre dicha solución y el peso seco de las fibras de celulosa después del paso de escurrido es menor que 2.

Los métodos de acuerdo con la invención comprenden un paso de impregnación de dichas fibras de celulosa con una solución que comprende un tetraalcoxisilano.

El paso de impregnación se realiza preferiblemente mediante inmersión de las fibras de celulosa en un baño que contiene la solución que comprende el disolvente y el tetraalcoxisilano. Cuando se ofrecen las fibras como láminas o rollos de fibras de celulosa, esta impregnación puede realizarse utilizando por ejemplo un baño de sumersión en el cual se remojan las láminas o rollos con dicha solución.

Alternativamente las fibras de celulosa se transforman en pulpa en dicha solución, y las fibras se remojan de este modo con la solución. El exceso de solución puede drenarse, por ejemplo, mediante goteo, filtrado y/o succión del exceso de solución. El paso de impregnación también puede realizarse mediante la pulverización de la solución que comprende un tetraalcoxisilano y/u oligómeros de tetraalcoxisilano o utilizando un recubrimiento por hoja o un recubrimiento de rodillo.

Los tetraalcoxisilanos pueden representarse mediante la fórmula general $(R^1O)_4Si$ en donde cada uno de R^1 es un grupo alquilo. Los oligómeros de tetraalcoxisilano pueden representarse mediante la fórmula general $(R^1O)_2[(R^1O)_2Si]_n$ en donde cada R^1 es un grupo alquilo.

Los tetraalcoxisilanos y/u oligómeros de tetraalcoxisilanos se eligen preferiblemente de aquellos en donde cada R^1 se selecciona independientemente de un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 5 átomos de carbono. Particularmente preferido es un grupo alquilo de 2 átomos de carbono. Los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados. Se prefieren los grupos alquilo lineales. Dicha solución comprende posiblemente una mezcla de tetraalcoxisilanos. Los alcoxisilanos funcionalizados son menos adecuados debido a su costo más alto y la posible liberación de sustancias dañinas tras la hidrólisis.

El tetraalcoxisilano y/u oligómeros de tetraalcoxisilano con grupos alquilo que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono pueden hidrolizarse más rápido y pueden ser más solubles en disolventes tales como etanol que los

tetraalcoxisilanos con grupos alquilo que comprenden más de 10 átomos de carbono.

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, el tetraalcoxisilano y/u oligómeros de tetraalcoxisilano son preferiblemente tetraetoxisilano y/u oligómeros de tetraetoxisilano. El tetraetoxisilano también se denomina silicato de tetraetilo.

Las fibras de celulosa se seleccionan a modo no taxativo de fibras vegetales tales como yute, lino, algodón, paja, cáñamo, bagazo, ramio y abacá, pulpas de madera de desechos y pulpas de madera para procesos de fabricación de papel.

Las fibras de celulosa que son tratadas de acuerdo con los métodos de la presente invención se obtienen preferiblemente de pulpa de madera, más preferiblemente de pulpa de madera química. Es particularmente preferida la pulpa kraft. Las fibras de celulosa pueden blanquearse o no blanquearse. Las pulpas preferibles se procesan de madera blanda, por ejemplo *Pinus Radiata*, o de madera dura. Pueden obtenerse buenos resultados con las fibras de celulosa de pulpa kraft de madera blanda sin blanquear. Son especialmente preferidas las fibras de celulosa caracterizadas por un número Kappa en el rango de 20 a 40 según se determina mediante el método TAPPI T236 cm-85, más particularmente en el rango de 20 a 30. Las fibras de celulosa pueden refinarse o no refinarse y pueden caracterizarse por un grado Schopper-Riegler según se mide de acuerdo con el estándar ISO 5267/1 que está ventajosamente en el rango de 12 a 80. Se le otorga preferencia a las fibras de celulosa con una longitud determinada de acuerdo con el método TAPPI T2T1 en el rango de 0.8 a 4 mm. Son preferidas las fibras de celulosa con un contenido soluble alcalino según se mide de acuerdo con el método TAPPI T212 por debajo de 3.5%p.

El agua presente en la fibra de celulosa, y opcionalmente el agua adicional en la solución, comenzará a hidrolizar el tetraalcoxisilano y/u los oligómeros de tetraalcoxisilano, lo que a su vez provocará la polimerización del tetraalcoxisilano y/u los oligómeros de tetraalcoxisilano.

Se prefieren las fibras de celulosa con un contenido de humedad en el rango de entre 5 y 20% en peso de agua. Las fibras de celulosa con forma de lámina de papel son preferiblemente útiles en los métodos de acuerdo con la invención.

Las fibras de celulosa pueden someterse a tratamientos de fibra adicionales tales como tratamiento con biocida.

Los métodos de acuerdo con la presente invención comprenden un paso adicional de escurrir dicha solución de entre las paredes de fibra de celulosa. Este paso de escurrido puede realizarse mediante un método seleccionado pero no limitado a métodos que utilizan una prensa de correa o una prensa de tornillo, filtración de vacío, filtración por compresión, ultracentrifugación, tratamiento con calor o vacío. De acuerdo con realizaciones preferidas de la presente invención, el paso de escurrido en los métodos para el tratamiento de fibras de celulosa puede realizarse pasando las fibras de celulosa impregnadas a través de una prensa de rodillos.

Prensar las fibras impregnadas a través de la prensa de rodillos, también denominada un fulard de aprestar, o mediante otros medios, puede obligar a que la solución que comprende el tetraalcoxisilano penetre en el lumen de fibra de celulosa e incluso en las paredes de fibra de celulosa, tal como para obtener sílice precipitado en estas últimas y escurrir el exceso de solución de entre las fibras de celulosa impregnada.

El paso de escurrido en los métodos de acuerdo con la presente invención se realiza opcionalmente directamente después del paso de impregnación de las fibras de celulosa.

La relación ponderal entre dicha solución y el peso seco de dichas fibras de celulosa después del paso de escurrido es menor que 2. La relación ponderal está más preferiblemente en el rango de 0.3 a no más de 1.8. Una relación ponderal particularmente preferida está en el rango de 0.6 a 1.2.

La relación ponderal entre dicha solución y el peso seco de las fibras debe comprenderse aquí como la relación del peso de la solución que comprende el tetraalcoxisilano y/u oligómeros de tetraalcoxisilano, el disolvente y otros posibles componentes tales como un alquilalcoxisilano y un catalizador, con el peso seco de las fibras de celulosa antes del tratamiento.

Por peso seco de celulosa se comprende en el contexto de la presente invención el peso de la celulosa después del secado durante la noche (siendo de 12h) a 105°C en un horno ventilado.

La relación ponderal entre la solución que comprende un tetraalcoxisilano y/u oligómeros de tetraalcoxisilano y el peso seco de las fibras de celulosa después del paso adicional del tratamiento es menor que 2 para evitar la

precipitación de sílice entre las fibras y optimizar su presencia en la micro- o nanoporosidad de la pared celular de celulosa. La reactividad de la solución que comprende el tetraalcoxisilano es preferiblemente tal de modo que las reacciones de hidrólisis y condensación del tetraalcoxisilano no comiencen durante el paso de impregnación.

El escurrido de la solución hasta este punto requiere típicamente que la masa de fibra se escurra con una presión en el rango de 1 a 25 kg/cm², tal como en el rango de 1 a 10 kg/cm². Antes de escurrir las fibras, la masa de fibra puede filtrarse para retirar una parte de la solución. Este es particularmente el caso cuando las fibras de celulosa se transforman en pulpa con la solución.

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, la solución que comprende un tetraalcoxisilano y/u oligómeros de tetraalcoxisilano puede comprender, además, preferiblemente productos de hidrólisis de dicho tetraalcoxisilano y productos de condensación de siloxano de dichos productos de hidrólisis.

La hidrólisis de los grupos alcoxi de tetraalcoxisilanos los convierte parcialmente en grupos hidroxilo. Los ácidos polisilícicos formados aun tienen un contenido suficiente de grupos alcoxi restantes que puede activarse mediante hidrólisis catalizada. Los enlaces de siloxano se forman tras la reacción de condensación entre los grupos hidroxilo de los ácidos polisilícicos. La posterior hidrólisis catalizada conduce a la gelación y deshidratación para proporcionar estructuras de SiO₂ poliméricas.

Es ventajoso utilizar una solución que comprende productos de hidrólisis del tetraalcoxisilano, y productos de condensación de siloxano de estos productos de hidrólisis, ya que son menos volátiles que el tetraalcoxisilano. Dichos productos de condensación de siloxano pueden ser, por ejemplo, oligómeros de tetraalcoxisilano. Oligómeros preferidos tienen un grado de polimerización en el rango de 2 a 10, preferiblemente de 3 a 8, tal como 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8. El tetraetoxisilano que comprende sus productos de hidrólisis, y productos de condensación de siloxano de dichos productos de hidrólisis son comercializados como Dynasylan[®] 40 por Evonik Industries.

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, la solución que comprende el tetraalcoxisilano y/u oligómeros de tetraalcoxisilano puede comprender, además, ventajosamente un alquilalcoxisilano.

El tratamiento con una solución que comprende, además, un alquilalcoxisilano puede hacer a la fibra de celulosa hidrófoba, proporcionando productos de fibrocemento fabricados con las fibras de celulosa tratada que se caracterizan posiblemente por una absorción de agua reducida, permeabilidad de agua más baja, eflorescencia reducida, podredumbre mejorada y resistencia a congelado-descongelado y menos deterioro de propiedades mecánicas tras envejecimiento.

Los alquilalcoxisilanos pueden representarse mediante la fórmula general $R^2_x(OR^3)_{4-x}Si$ en donde x es un número entero de 1 hasta 3.

Los alquilalcoxisilanos se seleccionan preferiblemente de alquiltrialcoxisilanos que pueden representarse mediante la fórmula general $R^2(OR^3)_3Si$ y dialquildialcoxisilanos que pueden representarse mediante la fórmula general $R^2_2(OR^3)_2Si$, y sus combinaciones. Los alquilalcoxisilanos tienen preferiblemente grupos alquilo R^2 que se eligen independientemente de los grupos alquilo que comprenden de 4 a 12 átomos de carbono, más preferible de 5 a 10 átomos de carbono. Es particularmente preferido un alquilalcoxisilano en donde uno o más de los grupos alquilo son un grupo n-octilo. Los alquilalcoxisilanos tienen preferiblemente grupos alcoxi (OR^3) que son elegidos y seleccionados cada uno independientemente de grupos alcoxi que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono. Es particularmente preferido un alquilalcoxisilano que comprende un grupo alcoxi de 2 átomos de carbono. Los grupos alquilo R^2 y R^3 son preferiblemente grupos alquilo lineales. Es particularmente preferido un n-octiltrietoxisilano.

Los alquilalcoxisilanos que comprenden grupos alquilo que comprenden al menos 4 átomos de carbono pueden impartir el carácter hidrófobo de las fibras de celulosa tratada. El uso de alquilalcoxisilanos que comprenden un grupo alquilo que comprende más de 12 átomos de carbono podría conducir a problemas de solubilidad. Los alquilalcoxisilanos que comprenden grupos alcoxi que comprenden no más de 10 átomos de carbono pueden hidrolizarse más rápido que sus equivalentes que comprenden grupos alcoxi con más de 10 átomos de carbono. Los primeros son a menudo más solubles en disolventes tales como etanol y otros alcoholes y agua. Preferiblemente se utilizan n-octiltrietoxisilanos, ya sea como monómeros o en forma de oligómeros. Dichos n-octiltrietoxisilanos pueden ser preferiblemente Wacker Silres BS 17040 o Z-6341 comercializados por Dow Corning.

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, la relación ponderal entre la suma de tetraalcoxisilano y/u oligómeros de tetraalcoxisilano y alquilalcoxisilano puede estar preferiblemente en el rango de entre 95/5 y 5/95. La relación ponderal entre la suma de tetraalcoxisilano y/u oligómeros de tetraalcoxisilano y alquilalcoxisilano está más preferiblemente en el rango entre 80/20 y 20/80, tal como en el rango entre 60/40 y 40/60.

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, la solución que comprende el tetraalcoxisilano y/u oligómeros de tetraalcoxisilano puede comprender un catalizador.

Un catalizador debe comprenderse aquí como un catalizador para las reacciones de hidrólisis y condensación del tetraalcoxisilano y/u oligómeros de tetraalcoxisilano y el alquilalcoxisilano que está opcionalmente presente.

El catalizador puede elegirse preferiblemente de compuestos básicos neutros tales como organotina, organotitanato, hidróxidos de metal, carbonato de metal, nitratos de metal, fluoruros de metal, sales de amonio tales como carbonatos de amonio, alquilaminas, ácidos orgánicos débiles tales como ácido oxálico y ácido cítrico o sales de ácidos orgánicos tales como acetato de magnesio. Por ácidos orgánicos débiles se comprende aquellos ácidos orgánicos caracterizados por un valor pKa de al menos 1.

Sin el uso de un catalizador, la reacción de hidrólisis puede ser muy lenta. Las fibras de celulosa pueden degradarse rápidamente en medio ácido fuerte.

De acuerdo con otras realizaciones de la presente invención, el catalizador puede agregarse a las fibras de celulosa antes de su tratamiento. Un catalizador particularmente preferido de acuerdo con la presente realización es un catalizador soluble en agua.

De acuerdo con la presente invención, la solución que comprende el tetraalcoxisilano comprende un disolvente seleccionado de alcoholes monofuncionales R^4OH .

Se prefieren alquilalcoholes R^4OH . Se prefieren particularmente los alquilalcoholes lineales. Son especialmente preferidos los alquilalcoholes en donde R^4 es un grupo alquilo que comprende de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono. Los alquilalcoholes que comprenden un grupo alquilo con más de 5 átomos de carbono pueden ser difíciles de retirar después del tratamiento. R^4OH en donde R^4 es idéntico al grupo R^1 del tetraalcoxisilano $(R^1O)_4Si$ son particularmente preferidos a efectos de reciclaje.

Especialmente preferido es un grupo R^4 y un grupo R^1 ambos siendo un grupo etilo. Son particularmente adecuados etanol, 1-propanol, 2-propanol, y sus mezclas, o mezclas de etanol, 1-propanol, 2-propanol con agua en una cantidad hasta 20% en peso, más preferiblemente con agua en una cantidad hasta 10% en peso, particularmente preferiblemente con agua en una cantidad de 5 a no más de 10% en peso.

De acuerdo con algunas realizaciones preferidas de la presente invención, el disolvente es etanol que comprende hasta 10% en peso de agua. Es más preferido el etanol de grado técnico que comprende 5% en peso de agua.

De acuerdo con realizaciones de la invención, el método comprende un paso de secar las fibras después del paso de escurrido.

De acuerdo con realizaciones de la invención, después del paso de escurrido, las fibras de celulosa, que tienen aun etanol, agua, el tetraalcoxisilano y opcionalmente catalizadores y/o alquilalcoxisilano pueden mantenerse en estas circunstancias húmedas en las que están, después de lo cual se secarán las fibras de celulosa. Esto es retener las fibras de celulosa en condiciones húmedas después del escurrido pero antes de retirar el disolvente. Puede utilizarse un paso para evitar la evaporación del disolvente de las fibras de celulosa durante un período de tiempo, en particular en caso que se utilicen monómeros de tetraalcoxisilano.

El período de tiempo entre el paso de escurrido y el paso de secado en los métodos de acuerdo con la presente invención permitirá que se produzcan las reacciones de hidrólisis y condensación del tetraalcoxisilano, o sus oligómeros, y el alquilalcoxisilano que está opcionalmente presente. Este periodo de tiempo puede determinarse experimentalmente determinando el contenido de ceniza de la celulosa tratada en varios intervalos entre el paso de escurrido y el paso de secado. El periodo de tiempo puede variar de 1 o 2 minutos, hasta varias horas o incluso días. Como ejemplo el periodo de tiempo está en el rango de 1 minuto a 24 horas, por ejemplo, en el rango de 1 minuto a 12 horas, tal como entre 5 minutos y 8 horas.

Evitar la evaporación del disolvente de las fibras de celulosa, siendo de hecho el secado de las fibras de celulosa, durante un periodo de tiempo, que puede denominarse un tiempo de retención o un tiempo de descanso, provoca que se produzcan las reacciones químicas. Para evitar el secado (siendo la evaporación del disolvente y opcionalmente los monómeros de tetraalcoxisilano),

las fibras pueden mantenerse en una atmósfera controlada, donde el aire sobre las fibras puede saturarse con el disolvente. Esta prevención de la evaporación del disolvente puede obtenerse simplemente dejando las fibras bajo plástico o envolviendo las fibras en una bolsa sellada, llevando a las fibras a un recipiente cerrado o en cualquier pocillo conocido para mantener los materiales libres de secado.

El paso de secado debe comprenderse como el retiro del exceso del disolvente. El paso de secado preferiblemente también retira simultáneamente los productos de hidrólisis del tetraalcoxisilano y el alquilalcoxisilano si están presentes. El paso de secado puede realizarse en un horno ventilado o al vacío, y a temperaturas posiblemente en el rango de 20°C a 120°C, preferiblemente de 25°C a 80°C. El paso de secado de las fibras de celulosa tratadas puede reducir la presencia de compuestos orgánicos volátiles en productos que se fabrican con las fibras tratadas. Las fibras de celulosa secas aun pueden comprender una cantidad de disolvente, como etanol, que tiende a evaporarse completamente. Un contenido restante de 15%p. de disolvente, tal como etanol, puede estar presente en las fibras de celulosa seca. El disolvente retirado y los productos de hidrólisis preferiblemente se recuperan lo que es económico y ecológico.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporcionan fibras de celulosa que han sido tratadas de acuerdo con los métodos de la presente invención.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un uso de fibras de celulosa tratadas de acuerdo con los métodos de la presente invención para la fabricación de productos de fibrocemento.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporcionan productos de fibrocemento que comprenden las fibras de celulosa tratadas de acuerdo con los métodos de la presente invención.

Los productos de fibrocemento se fabrican comenzando a partir de una suspensión acuosa que comprende aglutinantes hidráulicos, fibras, y posiblemente rellenos y aditivos. Esta suspensión acuosa se mezcla para obtener una distribución uniforme de los componentes. La suspensión entonces se deshidrata. El producto fresco verde obtenido de este modo puede tener la forma de una lámina lisa, una lámina corrugada o un tubo. El producto verde con forma se endurece entonces en condiciones atmosféricas (curado por aire) o en condiciones de presión y temperatura específicas (autoclave).

Las fibras de refuerzo utilizadas en la fabricación de los productos de fibrocemento son de origen sintético y/o natural. Entre las fibras de refuerzo sintéticas, pueden mencionarse las fibras de alcohol poli(vinílico), polipropileno y poliacrilonitrilo. Como fibras de refuerzo naturales, las fibras de celulosa han reemplazado desde hace años las fibras de amianto. En el caso de productos de fibrocemento a autoclave, las fibras de celulosa son generalmente la única fuente de fibras de refuerzo.

El proceso Hatschek es más ampliamente conocido para la fabricación de productos de fibrocemento. Otros procesos de fabricación conocidos por un experto en la técnica que pueden citarse son Magnani, Mazza, Flow-on, extrusión e inyección. El proceso Hatschek, particularmente adecuado para la fabricación de láminas lisas, láminas corrugadas y tubos, se basa en el uso de un tamiz cilíndrico de deshidratación. De este modo, una capa que se origina de una suspensión diluida de fibras, cemento, rellenos y aditivos contenidos en una cuba se transfieren a un fieltro, a través de un tamiz cilíndrico; esta capa se enrolla entonces en un tambor de formación hasta que se obtiene el grosor requerido de la lámina.

La lámina de fibrocemento con forma en el tambor de formación se corta y retira del tambor, una vez que se obtiene el grosor deseado.

Los productos de fibrocemento que comprenden las fibras de celulosa que han sido tratadas de acuerdo con el método de la presente invención pueden tener una durabilidad mejorada sobre los productos de fibrocemento que no comprenden las fibras de celulosa tratadas de acuerdo con la presente invención.

La cantidad de fibras de celulosa tratadas en los productos de fibrocemento está preferiblemente en el rango de 0.5 a 15% en peso con respecto al peso seco de la composición hidráulica, preferiblemente entre 2 y 10% en peso con respecto al peso seco de la composición hidráulica.

El peso seco de la composición hidráulica debe comprenderse aquí como el peso de la composición hidráulica antes de la dilución con agua necesaria para preparar la suspensión de fibrocemento que se utiliza en la fabricación del producto de fibrocemento.

Las reivindicaciones independientes y dependientes establecen rasgos particulares y preferidos de la invención. Los rasgos de las reivindicaciones dependientes pueden combinarse con rasgos de las reivindicaciones

independientes u otras reivindicaciones dependientes y/o con rasgos establecidos en la descripción anterior y/o en adelante como apropiados.

Las características anteriores y otras características, rasgos y ventajas de la presente invención se volverán aparentes a partir de la siguiente descripción detallada, que ilustra, a modo de ejemplo, los principios de la invención. La presente descripción se proporciona a efectos de ejemplo sólo, sin limitar el alcance de la invención.

Descripción de realizaciones ilustrativas

La presente invención se describirá con respecto a realizaciones particulares.

Se notará que el término "que comprende" utilizado en las reivindicaciones no debe interpretarse como que se restringe a los medios enumerados a continuación; no excluye otros elementos o pasos. Debe interpretarse de este modo que especifica la presencia de los rasgos, pasos o componentes indicados, pero no excluye la presencia o adición de uno o más rasgos, pasos o componentes o grupos de los mismos. Por lo tanto, el alcance de la expresión "un dispositivo que contiene los medios A y B" no debe limitarse a dispositivos que consisten sólo en los componentes A y B. Significa que con respecto a la presente invención, los únicos componentes relevantes del dispositivo son A y B.

En toda la memoria descriptiva, se realizan referencias a "una realización". Dichas referencias indican que un rasgo particular, descrito con relación a la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. Por lo tanto, las apariciones de la frase "en una realización" en varios lugares en toda la memoria descriptiva no se refieren necesariamente a la misma realización, aunque podrían. Más aun, los rasgos o características particulares pueden combinarse en cualquier modo adecuado en una o más realizaciones, como sería evidente para un experto en la técnica.

Tratamiento de las fibras

Una muestra de una lámina de papel de celulosa kraft sin blanquear que contiene aproximadamente 10% de humedad se impregna con una solución que comprende tetraetoxisilano y opcionalmente n-octiltrietoxisilano, etanol (grado técnico), y opcionalmente un catalizador tal como dibutiltindilaurato (DBTDL). La solución en exceso se retira utilizando una prensa de rodillos.

El papel saturado obtenido se deja cubierto con plástico hasta 48 horas. Posteriormente las fibras se secan mediante circulación de aire a presión seguido opcionalmente por secado al vacío a 60°C.

Preparación de muestras de prueba de fibrocemento.

Las fibras tratadas como se explicó en el párrafo precedente se dispersan en agua utilizando un desintegrador de laboratorio y se mezclan posteriormente con el otro componente de la composición hidráulica que comprende cemento de Portland ordinario, carbonato de calcio amorfo y sílice amorfo. Se agrega un floculante en base a poliacrilamida y se vierte la mezcla inmediatamente después en un molde de una prensa de filtro de dimensiones 70*200 mm y se retira el agua en exceso por presión.

Las muestras de prueba de fibrocemento se curan bajo plástico a temperatura ambiente durante 14 días.

Fabricación de los productos de fibrocemento en línea Hatschek piloto

Las fibras tratadas se han evaluado en composiciones que se utilizan para fabricar los productos de fibrocemento en una línea Hatschek piloto que reproduce las características de los productos obtenidos en líneas industriales.

Estas composiciones se diluyen con agua de modo de obtener suspensiones cementosas con una consistencia (es decir la concentración de sólidos por volumen de unidad de suspensión) de aproximadamente 35 g/l en la cuba.

Las láminas se endurecieron durante la noche a 50°C a 100% de humedad relativa.

Ciclo de envejecimiento

Un agua de cemento se prepara agitando 300 g de cemento de Portland ordinario en 1 litro de agua durante 24 horas y, después de la decantación, se separa la solución alcalina del cemento y se utiliza para la parte mojada del ciclo mojado/seco.

Las muestras de prueba de fibrocemento se sumergen en el agua de cemento preparada como se describió anteriormente durante 24 horas a temperatura ambiente y se colocan en el horno de secado a 70°C durante 24 horas. Este ciclo se repite 3 veces.

Resistencia a la flexión por doblado

Las muestras de fibrocemento se evalúan en una máquina de prueba de doblado de 3 puntos utilizando un rango de 146 mm y una velocidad de 10 mm/minuto.

Desde la curva de desplazamiento de carga, se calcula el módulo de ruptura (MOR) y el trabajo de fractura (WOF) hasta el máximo de la carga.

La densidad se evalúa mediante medición respectiva del peso y volumen aparente.

Ejemplo 1

2 kg de un papel de 300 g/m² hecho de 100% de pulpa kraft sin blanquear se sumerge en 6 l de una solución que comprende:

Dynasylan[®] 40 (un polisilicato de etilo con un contenido de dióxido de silicio de aproximadamente 40-42%, comercializado por Evonik Industries): 59%p.

Grado técnico de etanol (disolvente; que comprende aproximadamente 5% en peso de agua): 35%p.

DBTDL : 6%p.

durante 3 minutos a temperatura ambiente.

%p. significa % de peso/peso.

El papel mojado se escurre utilizando una prensa de rodillos ejecutada a 20 kg/cm de eje del rodillo (siendo accionada la prensa de rodillos por presión de aire de 6 bar). El aumento del peso de las fibras de celulosa impregnadas después de haber pasado a través de la prensa de rodillos es aproximadamente 85%. Las fibras impregnadas se dejan durante 24 horas bajo plástico. El etanol se retira posteriormente a través de la ventilación forzada a temperatura ambiente en una campana de extracción.

El contenido de sílice de las fibras fue 19.5% en peso como se midió por calcinación en seco a 600°C.

Las fibras se redispersaron en agua y se utilizaron para la fabricación de muestras de prueba del compuesto de fibrocemento de la siguiente composición:

Peso de la celulosa (es decir el peso seco de la celulosa según se midió antes del tratamiento): 6%p.

Sílice amorfo: 6%p.

Carbonato de calcio: 15%p.

Cemento Portland ordinario: 73%p.

Se evaluaron 3 muestras por resistencia al doblado sin ningún tratamiento adicional, mientras otras 3 se sometieron a 3 ciclos de envejecimiento como se describió anteriormente.

Ejemplo 2

Un procedimiento similar fue seguido para el ejemplo 2, excepto que la solución de tratamiento comprendió:

- Dynasylan® 40:42%p.
- n-Octiltrietoxisilano (Z-6341 comercializado por Dow Corning): 16%p.
- Grado técnico de etanol: 39.5%p.
- DBTDL: 2.5%p.

El contenido de sílice de las fibras fue 17% según se midió por calcinación en seco a 600°C.

Ejemplo comparativo 1

Las muestras de fibrocemento se prepararon utilizando fibras sin tratar y se evaluaron en un modo similar al descrito anteriormente.

La resistencia al doblado promedio, densidad y trabajo de fractura de los compuestos antes y después de 2 ciclos de mojado/seco se indican en la tabla 1.

Tabla 1

Envejecimiento	Ejemplo 1		Ejemplo 2		Ejemplo comparativo 1	
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
MOR (MPa)	14.2	14	13.9	18.8	15.6	13
WOF (J/m²)	1886	1050	1997	1117	2894	740
Densidad (10³ kg/m³)	1.68	1.72	1.69	1.72	1.71	1.77

Mientras la resistencia al doblado disminuye para el ejemplo comparativo 1, es estable o aumenta para las muestras de fibrocemento que comprenden fibras tratadas (ejemplo 1 y 2).

El trabajo de fractura reduce con el número de ciclos pero menos para las muestras 1 y 2 que comprenden las fibras tratadas con respecto al ejemplo comparativo en donde se utilizaron fibras sin tratar.

Ejemplo 3

Fue seguido el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto que la composición de la solución para el tratamiento de las fibras de celulosa comprende:

- Dynasylan® 40 : 50%p.
- n-Octiltrietoxisilano (Z-6341 comercializado por Dow Corning): 15%p.

Grado técnico de etanol: 30%p.
DBTDL: 5%p.
y la composición hidráulica para la fabricación de las muestras de prueba de fibrocemento comprende:
Celulosa: 6%p.
Sílice amorfo: 6.4%p.
Carbonato de calcio: 15%p.
Cemento Portland ordinario: 72.6%p.

Ejemplo 4
Fue seguido el mismo procedimiento que en el ejemplo 3, excepto que la composición de la solución para el tratamiento de las fibras de celulosa comprende:
Tetraetoxisilano (Dynasylan® A): 50%p.
n-Octiltrietoxisilano (Z-6341 comercializado por Dow Corning): 15%p.
Grado técnico de etanol: 30%p.
DBTDL: 5%p.

Ejemplo comparativo 2
Se utilizaron fibras sin tratar para fabricar las muestras de prueba de fibrocemento de acuerdo con la composición de los ejemplos 3 y 4.
La resistencia al doblado, densidad y trabajo de fractura de los compuestos de las muestras de fibrocemento obtenidos en los ejemplos 3 y 4, y en el ejemplo comparativo 2 antes y después de 3 ciclos de mojado/seco se informan en la tabla 2.

Tabla 2

Envejecimiento	Ejemplo 3		Ejemplo 4		Ejemplo comparativo 2	
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
MOR (MPa)	12.7	15.7	13.1	15.8	14.6	12.1
WOF (J/m²)	2318	1200	3161	941	3547	892
Densidad (10³ kg/m³)	1.65	1.67	1.67	1.69	1.68	1.72

Una mejora del comportamiento de envejecimiento de productos de fibrocemento se obtiene cuando se utilizan fibras de celulosa tratadas con Dynasylan® A o Dynasylan® 40A.

Ejemplo 5

Las fibras de celulosa fueron tratadas de acuerdo con el ejemplo 1 y se utilizaron para fabricar productos de fibrocemento en una línea Hatschek piloto utilizando la siguiente composición:

Fibras de celulosa tratadas: 3%p.

Fibras sin tratar refinadas con 60°SR (según se determinó de acuerdo con el estándar ISO 5267/1): 2.5%p.

Sílice amorfo: 3%p.

Carbonato de calcio: 15%p.

Cemento Portland ordinario: 76.5%p.

El aumento de peso de las fibras de celulosa impregnadas después del pasaje a través de la prensa de rodillo es aproximadamente 60% y el contenido de sílice de las fibras fue 8%p.

Ejemplo comparativo 3

Las fibras fueron tratadas en un modo similar al ejemplo 1, excepto que la solución comprende:

Grado técnico de etanol: 85%p.

n-Octiltrietoxisilano (Z-6341 comercializado por Dow Corning): 15%p.

y evaluadas para la fabricación de muestras de fibrocemento de acuerdo con la composición proporcionada en el ejemplo 5.

Ejemplo comparativo 4

Las muestras de prueba de fibrocemento de acuerdo con la composición dada en el ejemplo 5 fueron fabricadas, excepto que 5.5%p. de fibras sin tratar se refinaron a 60°SR y no se utilizaron fibras de celulosa tratadas.

Las propiedades mecánicas de las muestras del compuesto de fibrocemento obtenidas en el ejemplo 5 y en los ejemplos 3 y 4 comparativos antes y después de 3 ciclos de mojado/seco se informan en la tabla se resumen en la tabla 3.

Tabla 3

	Ejemplo 5		Ejemplo comparativo 3		Ejemplo comparativo 4	
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
MOR (MPa)	15.7	13.3	15.7	11.1	18.5	11.5
WOF (J/m ²)	1919	493	1835	261	1644	142
Densidad (10 ³ kg/m ³)	1.77	1.79	1.76	1.79	1.79	1.81

Puede observarse a partir de la tabla 3 que los compuestos que contienen las fibras de acuerdo con la invención además de fibras refinadas no tratadas

retienen mejor su resistencia mecánica (MOR y trabajo de fractura) que las fibras sin tratar o fibras tratadas sólo con alquiltrialcoxisilano.

Debe comprenderse que aunque se han descrito realizaciones y/o materiales preferidos para proporcionar realizaciones de acuerdo con la presente invención, pueden realizarse varias modificaciones o cambios sin alejarse del alcance y espíritu de la presente invención.

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método para el tratamiento de fibras de celulosa que comprende los siguientes pasos:

-impregnación de fibras de celulosa con una solución que comprende tetraalcoxisilano y/u oligómeros de dicho tetraalcoxisilano y un disolvente seleccionado de alcoholes monofuncionales R^4OH ;

-escurrir la solución de entre las paredes de fibra de celulosa;

en donde la relación ponderal entre dicha solución y el peso seco de las fibras de celulosa después del paso de escurrido es menor que 2.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho tetraalcoxisilano es tetraetoxisilano.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicha solución comprende, además, productos de hidrólisis de dicho tetraalcoxisilano y/o productos de condensación de siloxano de dichos productos de hidrólisis.

4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el método comprende un paso de secado de fibras después del paso de escurrido.

5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el método comprende un paso de retención de las fibras de celulosa en condiciones húmedas durante un periodo de tiempo después de dicho paso de escurrido y antes de dicho paso de secado.

6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende retención de las fibras de celulosa en condiciones húmedas durante un periodo de tiempo de 1 minuto a 24 horas.

7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha solución comprende, además, un alquilalcoxisilano.

8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el alquilalcoxisilano es n-octiltrietoxisilano.

9. Un método de acuerdo con la reivindicación 7 o 8, en donde la relación ponderal entre la suma de tetraalcoxisilano y/u oligómeros de tetraalcoxisilano y alquilalcoxisilano es entre 95/5 y 5/95.

10. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha solución comprende un catalizador.

11. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha solución comprende un disolvente, que es etanol.

12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, en donde dicho etanol comprende hasta 20% en peso de agua.

13. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho paso adicional de escurrido se realiza pasando dichas fibras de celulosa a través de una prensa de rodillos.

14. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende el secado de dichas fibras de celulosa mediante evaporación del disolvente.

15. Las fibras de celulosa tratadas de acuerdo con el método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

16. El uso de las fibras de celulosa tratadas de acuerdo con el método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes para la fabricación de productos de fibrocemento.

17. El producto de fibrocemento que comprende fibras de celulosa de acuerdo con la reivindicación 15.

RESUMEN

PROCESO PARA EL TRATAMIENTO DE FIBRAS DE CELULOSA

Se proporciona un método para el tratamiento de fibras de celulosa, comprendiendo el método los siguientes pasos

- impregnación de fibras de celulosa con una solución que comprende un tetraalcoxilano y un disolvente seleccionado de alcoholes monofuncionales R^4OH ;

- escurrir la solución de entre las paredes de fibra de celulosa;

en donde la relación ponderal entre la solución y el peso seco de las fibras de celulosa después del paso de escurrido es menor que 2.

Brigard & Castro
BOGOTÁ - COLOMBIA

PODER

POWER OF ATTORNEY

Yo (nosotros), **REDCO NV**

I (We), **REDCO NV**

domiciliado(s), Kuiermansstraat, 1, B-1880 Kappelle-op-den-Bos, Bélgica.

domiciled in Kuiermansstraat, 1, B-1880 Kappelle-op-den-Bos, Belgium.

Nombro(amos) a: **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO** y/o **MARTIN E. TORRES CARDOZO**, de Bogotá, Colombia, apoderados verdaderos y legales con poder especial, amplio y suficiente, para recabar de las oficinas y autoridades colombianas administrativas, judiciales y de policía, en cualquier instancia o recurso, la obtención de patentes de invención, registros de marcas, diseños industriales, modelos de utilidad, depósitos de nombres comerciales y enseññas, lemas comerciales, nombres comerciales, registros de derechos de autor y contratos sobre los mismos, obtención de certificados de obtentor de variedades vegetales, así como sus prórrogas, renovaciones, anotaciones de traspaso, cambios de nombre y/o domicilio y/o dirección; elaborar, tramitar y registrar contratos de licencia y licencias de cualesquiera clases; intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso ante cualquier juez, corporación, funcionario público o autoridad en acciones judiciales, administrativas y de policía tales como: oposiciones al registro de marcas; acciones de caducidad, cancelación y nulidad; acciones reivindicatorias, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias; acciones de competencia desleal; demandas penales; acciones de indemnización de perjuicios, reclamos y observaciones a solicitudes de patentes, diseños industriales, modelos de utilidad, en el ejercicio de medidas cautelares y en otras acciones o medidas similares.

Hereby appoints **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO** and/or **MARTIN E. TORRES CARDOZO**, of Bogotá, Colombia, my (our) true and lawful attorneys with special, ample and sufficient power to obtain from the Colombian administrative, judicial and police offices and authorities, in any instance, privileges of patents of invention, registration of trademarks, industrial designs and utility models; registration of commercial names, slogans and emblems, registration of copyright and contracts related thereto, certificates of obtainers of vegetables varieties, as well as extensions, renewals and recordal of assignments and changes of name, domicile and address related to the above; to prepare, prosecute and register licenses of any kind; to act as plaintiff or defendant in any instance or recourse, and before any judge, corporation, public official or authority in judicial, administrative and police actions, such as: oppositions to the registration of trademarks; caducity, cancellation and nullity actions; claim actions derived from the obtaining or exploitation of licenses, action of unfair competition; criminal proceedings, actions for payment of damages; claims or observations on patent applications, models, industrial designs and utility models; in the exercise of preventive measures and in other actions or similar proceedings.

A este efecto, lo(s) faculto(amos) para elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, oposiciones, cancelaciones, nulidades, apelaciones y reclamos; pagar impuestos, cuotas y gravámenes prescritos por la ley; renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión; recibir toda clase de documentos y valores, dando el descargo respectivo, y, en general, para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado y tomar todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de mis (nuestros intereses), con todas las demás facultades legales necesarias.

To that effect they hereby empowered to file applications, formulate descriptions, amendments, protests, declarations, oppositions, cancellations, nullities, appeals and claims; to pay taxes, quotas and assessments prescribed by law, renounce or waive the rights granted or in the process of granting; to receive all kinds of documents and valuables, giving the respective release of receipt, and, in general, to take before said authorities the necessary steps to such effect, and any measures that they may deem pertinent to the safeguard of my (our) interest(s) with all the other necessary legal powers.

Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en mi (nuestro) nombre lo actuado así como la facultad de desistir, transigir, comprometer, y la de sustituirlo en todo o en parte y revocar sustituciones. Asimismo nombro(amos) a: **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO** y/o **MARTIN E. TORRES CARDOZO**, domiciliado(s) en la Calle 70A No. 4-41, mis (nuestros) apoderados en Colombia, con facultades para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales.

This power includes the faculty to ratify or confirm desist, settle and compromise on my (our) behalf, and to substitute this power in whole or in part and to revoke substitutions. At the same time I (We) hereby appoint **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO** and/or **MARTIN E. TORRES CARDOZO**, domiciled in Calle 70A No. 4-41, my (our) attorney(s) in fact, with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys.

Otorgado y firmado en

Granted and signed in **KAPPELLE-OP-DEN-BOS**

this **3rd** day of **SEPTEMBER 2005**

hoy de de 200_

Signature
Name
Title
WIM VAN STEENLANDT
Proxy Holder

Firma

Nombre
Cargo

**DOCUMENT OF ASSIGNMENT OF
PATENT APPLICATION**

ASSIGNMENT

The Undersigned de Lhoneux, Benoît; Bordin, Ruben; Verleene, Dave;
acting as Inventors
of Colombian Patent Application No.

Titled: PROCESS FOR THE TREATMENT OF
CELLULOSE FIBERS

with domicile in Avenue de la Vecquée 17, B-5000 Namur, BE; Mechelveldstraat 10, B-2800 Mechelen, BE; Eksterlaar 92, B-2100 Deurne, BE; respectively,

hereby declare that they assign all rights of ownership as well as all rights and privileges relating thereto without exception over the following patent application in Colombia: No.

Titled: PROCESS FOR THE TREATMENT OF
CELLULOSE FIBERS

to **REDCO NV**

domiciled in Kuiermansstraat 1, B-1880 Kappelle-op-den-Bos, Belgium.

The assignors and the assignees sign this document as proof of their acceptance of the assignment.

Given and signed on the day of
of 2015

Signature of Assignor
de Lhoneux, Benoît



Signature of Assignor
Bordin, Ruben



Signature of Assignor
Verleene, Dave



Signature of Assignee

**DOCUMENTO DE TRASPASO DE
SOLICITUD DE PATENTE**

CESION

Los Suscritos De Lhoneux, Benoît; Bordin, Ruben; Verleene, Dave;
en calidad de Inventores
de la solicitud de patente en Colombia No.

Titulada: PROCESO PARA EL
TRATAMIENTO DE FIBRAS DE CELULOSA

con domicilio en Avenue de la Vecquée 17, B-5000 Namur, BE; Mechelveldstraat 10, B-2800 Mechelen, BE; Eksterlaar 92, B-2100 Deurne, BE; respectivamente,

declaran por el presente documento que ceden todos los derechos de propiedad que les correspondan, así como las prerrogativas, sin excepción alguna, sobre la siguiente solicitud de patente en Colombia No.

Titulada: PROCESO PARA EL
TRATAMIENTO DE FIBRAS DE CELULOSA

a **REDCO NV**

domiciliada en Kuiermansstraat 1, B-1880 Kappelle-op-den-Bos, Bélgica,

Los cedentes y el cesionario firman este documento como prueba de su aceptación de la cesión.

Dado y firmado a los días del mes de
de 200_

Firma del Cedente
De Lhoneux, Benoît

Firma del Cedente
Bordin, Ruben

Firma del Cedente
Verleene, Dave

Firma del Cesionario

134800 26

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

26



RECIBO DE CAJA

No. 15 - 004263

Bogotá D.C., Enero 15 de 2015 - 18:39:25

RECIBIDO DE : BRIGARD & CASTRO S.A.

NI 860.047.372

RE

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	999999999	4257	15/01/2015		229.250.00
RECIBO DE CA	999999999	69347	01/07/2014		248.000.00
RECIBO DE CA	999999999	69348	01/07/2014		248.000.00
RECIBO DE CA	999999999	69349	01/07/2014		248.000.00
RECIBO DE CA	999999999	99048	16/09/2014		248.000.00
RECIBO DE CA	999999999	99049	16/09/2014		248.000.00
RECIBO DE CA	999999999	99050	16/09/2014		248.000.00
RECIBO DE CA	999999999	99051	16/09/2014		248.000.00
RECIBO DE CA	999999999	99052	16/09/2014		248.000.00
RECIBO DE CA	999999999	99053	16/09/2014		248.000.00
RECIBO DE CA	999999999	99054	16/09/2014		248.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO

CONCEPTO

Vr.UNDITARIO

Vr.CONCEPTO

7 50005-01-01 SOLICITUDES

1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA
ADICIONAL A LAS 10 INIC

32.000.00

224.000.00

\$224.000.00

SON: **DOSCIENTOS VEINTICUATRO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 15-268587- -00000-0000

Fecha: 2015-11-10 16:35:15 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 228

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Enero 15 de 2015 - 18:39:27

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

13480027

27



RECIBO DE CAJA

No. 15 - 101489

Bogotá D.C., Septiembre 16 de 2015 - 09:50:45

RECIBIDO DE : BRIGARD & CASTRO S.A.

NI 860.047.372

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	714477956	15/09/2015	29.829.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	530.000.00	530.000.00
			\$530.000.00

=====

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

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 15-268587- -00000-0000

Fecha 2015-11-10 16:35:15 Dep 2020 DIR.NUEVASCR
Tra 11 PATENTEIYII Eve 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios 27-28

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Septiembre 16 de 2015 - 09:50:59

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

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

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

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

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

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

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

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

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 15-268587- -00000-0000

Fecha: 2015-11-10 16:35:15 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra. 11 PATENTE IYII Eve 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios 27-28