



No. 11-065405-00000-0000

Fecha: 2011-05-26 16:39:11

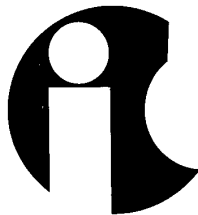
Tra. 11 PATENTEIYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eve: 378 FASENACIONALI

Folios: 91



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

21. **EXPEDIENTE No.** _____

54. **TÍTULO** _____ AGENTE DE SOSTEN

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL** _____

71. **SOLICITANTE** _____ BASF SE

DOMICILIO _____ LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA

74. APODERADO _____ OSCAR CORREA
C.C. 79.524.634 de Bogotá

22. **BOGOTÁ, D.C.,** _____

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-065405- -00000-0000

Fecha: 2011-05-26 16:39:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 91**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL****SOLICITUD DE:**

1

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☒ Capítulo I.☐ Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**Nombre: **BASF SE**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes de Alemania.Dirección: 67056 Ludwigshafen,
AlemaniaDomicilio: Ludwigshafen,
Alemania**IDENTIFICACIÓN**

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**Nombre: OSCAR CORREA
Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35
Teléfono: 347 36 11
Fax: 211 86 50
E-mail: clientes@cavelier.com
Domicilio: Bogotá, Colombia.**IDENTIFICACIÓN**

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número 79.524.634

T.P 71.027

4

**INVENTOR (ES)
(72)**1. Christopher M. TANGUAY
2447 Norwood,
Trenton,
Michigan 48183,
Estados Unidos de América3. Victoria MANEA
408 Wallace Ave,
Bowling Green,
Ohio 43402,
Estados Unidos de América5. Rajesh KUMAR
14266 Kingswood,
Riverview,
Michigan 48193,
Estados Unidos de América2. John ERICKSON
16222 Windermere Circle,
Southgate,
Michigan 48195,
Estados Unidos de América4. Jyh-Chiarng HUARNG
48344 Manorwood Drive,
Northville,
Michigan 48168,
Estados Unidos de América6. Fikri Emrah ALEMDAROGLU
Ethemefendi Cd No 101/5,
34738 Erenköy Istanbul,
Turquia

5

PCT (86)Solicitud Internacional No. PCT/EP2009/064244Fecha: 29 de octubre de 2009Publicación Internacional No. WO 2010/049467 A1Fecha: 6 de mayo de 2010

6

Título (54)**AGENTE DE SOSTÉN**

7

Clasificación Internacional (51) C09K 008/080

8

PrioridadSI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US
US

(32) Fecha

29 de octubre de 2008
28 de julio de 2009

(31) Número de Solicitud

61/109,226
61/229,093

9	Comprobante de pago No.: <u>11-38575</u>	Fecha: <u>25 de abril de 2011</u>
	Comprobante de pago No.: <u>11-46066</u>	Fecha: <u>16 de mayo de 2011</u>
	Comprobante de pago No.: <u>11-49245</u>	Fecha: <u>24 de mayo de 2011</u>
	Comprobante de pago No.: <u>11-49246</u>	Fecha: <u>24 de mayo de 2011</u>

10

Anexos:

☒

Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 571.000.oo.

☒

Comprobante de pago por 38 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$ 1.026.000.oo.

☒

Documento que acredita 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 Publicación Internacional WO 2010/049467 A1.

☒

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

☐

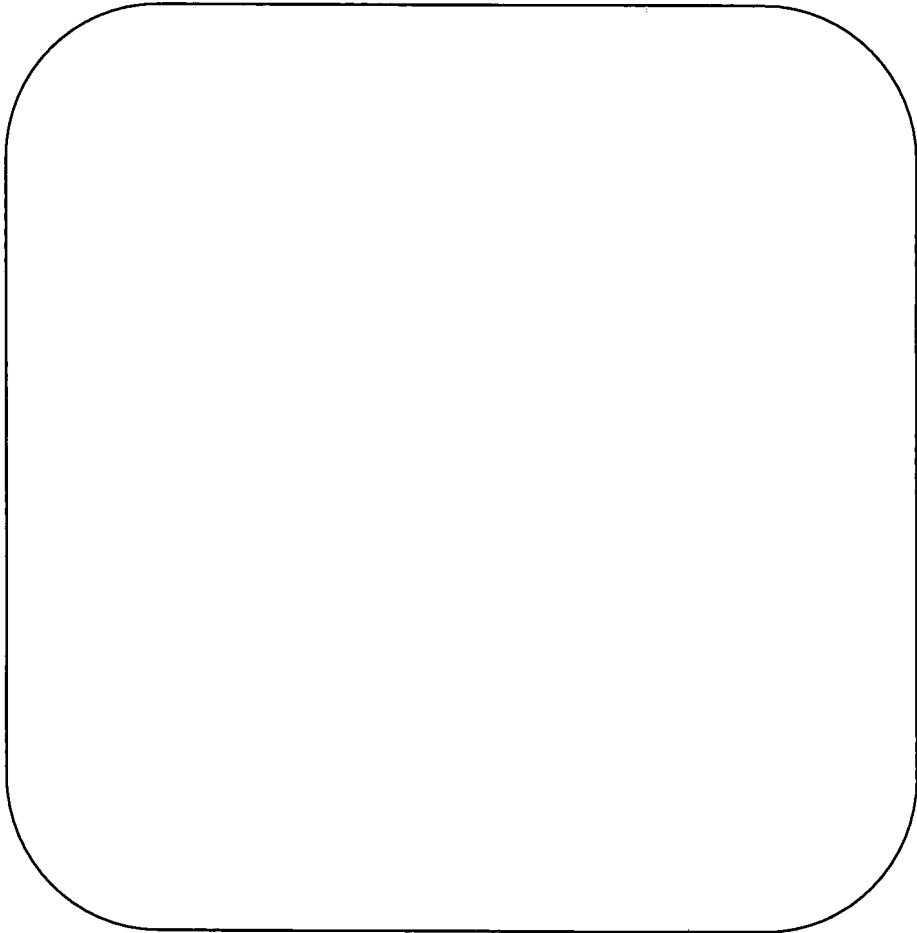
De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.

☒

Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

OSCAR CORREA

FIRMA :

C.C. 79.524.634 de Bogotá T.P. 71.027

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2010/049467 A1

Descripción:

Páginas en español 37

Reivindicaciones: Número (s) 48

Figuras: Número (s) 1

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

3. ☒ **Forma PCT/IB/306.** Notificación de la inscripción de la adición del inventor **Fikri Emrah ALEMDAROGLU.**

4. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA
FASE INTERNACIONAL**

Notaría
Sexta

6

DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C.

COPIA NUMERO 21

DE LA ESCRITURA NUMERO:
FECHA: 25/Enero/2010

0267

ACTO O CONTRATO:
Aclaracion
OTORGANTES:
CAVELIER ABOGADOS



CERTIFICADO SC 3980-1
PRESTACION DEL
SERVICIO PUBLICO
NOTARIAL
ISO 9001:2000
NTC-ISO 9001:2000



AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA SEXTA

CARRERA 9 No. 69-31 - PBX: 317 01 00 - FAX: 314 56 41

Correo Electrónico: notariasexta@etb.net.co

AA 42875492



ESCRITURA PUBLICA No. 267

DOSCIENTOS SESENTA Y SIETE

FECHA: VEINTICINCO (25) DE ENERO DEL AÑO

DOS MIL DIEZ (2010)

0901

ACLARACION

En la ciudad de Bogotá, Distrito Capital, República de Colombia, ante mí **AMPARO QUINTERO ARTURO** Notaria Sexta (6a.) — de este Círculo Notarial, se otorgo la escritura pública, que se consigna en los siguientes términos: -----

COMPARECIO: El señor **CARLOS ALBERTO GALLÓN GIRALDO**, mayor de edad, vecino de esta ciudad, casado, identificado con la cédula de ciudadanía No. 19.066.425 de Bogotá, y dijo:-----

PRIMERO.- Que obra en su calidad de Representante Legal de la sociedad denominada **CAVELIER ABOGADOS** domiciliada en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia.-----

SEGUNDO.- Que **BASF SE**, sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, Alemania, designó a **CAVELIER ABOGADOS**, como su Representante para la Propiedad Industrial en Colombia con facultades de nombrar apoderados, tal como consta en la copia auténtica del documento de representación que se protocoliza.

TERCERO.- Que en su carácter de Representante Legal de **CAVELIER ABOGADOS**, y en desarrollo de la facultad otorgada por **BASF SE**, mediante la escritura número 5883 de fecha 9 de noviembre de 2009 otorgada en esta misma notaría, confirió poder a los abogados 1.- **ROSA MARGARITA SANTACRUZ**, T.P.A. No. 49.434, identificada con cédula de ciudadanía número 35.501.911 de Suba (Bogotá, D.E.) 2.- **OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA**, T.P.A. No. 71.027, identificado con cédula de ciudadanía número 79.524.634 de Bogotá. 3.- **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**, T.P.A. No. 23.555, identificada con cédula de ciudadanía número 35.456.344 de Usaquén y 4.- **GERMAN HUMBERTO MARIN RUALES**, T.P.A. No. 64.239, identificado con



cédula de ciudadanía número 79.155.665 de Bogotá, mayores de edad,
vecinos de Bogotá -----

CUARTO: Que mediante este instrumento aclara la mencionada escritura 5883 del 9 de noviembre de 2009 de esta notaría, manifestando que el orden de los apoderados para ejecutar los actos allí estipulados es el siguiente: 1.- **OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA**, T.P.A. No. 71.027, identificado con cédula de ciudadanía número 79.524.634 de Bogotá, **ROSA MARGARITA SANTACRUZ**, T.P.A. No. 49.434, identificada con cédula de ciudadanía número 35.501.911 de Suba (Bogotá, D.E.), **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**, T.P.A. No. 23.555, identificada con cédula de ciudadanía número 35.456.344 de Usaquen y **GERMAN HUMBERTO MARIN RUALES**, T.P.A. No. 64.239, identificado con cédula de ciudadanía número 79.155.665 de Bogotá, mayores de edad, vecinos de Bogotá.-----

QUINTO: En todo lo demás la referida escritura número 5883 de fecha 09 de Noviembre de dos mil nueve (2009) otorgada en esta misma notaría quedan sin ninguna modificación.-----

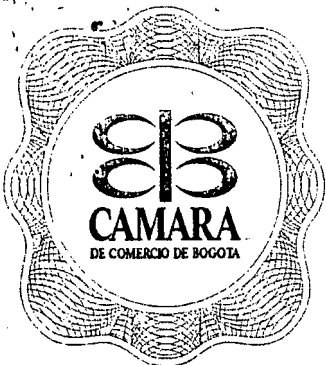
OTORGAMIENTO Y AUTORIZACION: LEIDA la presente escritura por los comparecientes y habiéndoseles hecho las advertencias sobre los trámites y formalidades de rigor le impartieron su aprobación y para constancia la firma ante mí la NOTARIA QUE AUTORIZA. -----

DERECHOS NOTARIALES: \$ 42,860 -----

IVA \$ 9.930 -----

PAPEL NOTARIAL: esta escritura ha quedado extendida en las hojas de papel sellado notarial números: AA- 42875492 / 42874781 -----

EN BLANCO... EN BLANCO



01



* 8 8 2 2 6 8 8 5 *

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

17 DE DICIEMBRE DE 2009

HORA 11:11:00

R027136832

PAGINA: 1 de 3

* * * * *

CERTIFICADO DE EXISTENCIA Y REPRESENTACION LEGAL O INSCRIPCION DE DOCUMENTOS

CERTIFICA:

NOMBRE : CAVELIER ABOGADOS
N.I.T. : 860041367-3
DOMICILIO : BOGOTA D.C.

CERTIFICA:

NO: 00820237

CERTIFICA:

CONSTITUCION : QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0006233 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE SEPTIEMBRE DE 1974 , INSCRITA EL 26 DE SEPTIEMBRE DE 1974 BAJO EL NUMERO 00021234 DEL LIBRO IX, SE CONSTITUYO LA SOCIEDAD CIVIL DENOMINADA: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER.

CERTIFICA :

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0001000 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE MARZO DE 1983 , INSCRITA EL 5 DE ABRIL DE 1983 BAJO EL NUMERO 00130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE : CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER. POR EL DE : CAVELIER ABOGADOS

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NUMERO 1.000 OTORGADA EN LA NOTARIA 6A. DE BOGOTA EL 10 DE MARZO DE 1.983, INSCRITA EN ESTA CAMARA DE COMERCIO EL 5 DE ABRIL DE 1.983 BAJO EL NUMERO 130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER, POR EL DE: CAVELIER ABOGADOS, E INTRODUJO OTRAS REFORMAS.

CERTIFICA:

CERTIFICA

QUE POR E.P.NO. 2.034 DE LA NOTARIA 6 DE SANTAFE DE BOGOTA DEL 18 DE ABRIL DE 1.995, INSCRITA EL 27 DE ABRIL DE 1.995 BAJO EL NO. 5.937 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD TRASLADO SU DOMICILIO DE LA CIUDAD DE SANTAFE DE BOGOTA D.C. AL MUNICIPIO DE TABIO (CUNDINAMARCA)..

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 7710 DE LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA DEL 10 DE OCTUBRE DE 1984, INSCRITA EL 15 DE NOVIEMBRE DE 1984 BAJO EL NO. 1559 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NATURALEZA JURIDICA DE SOCIEDAD COMERCIAL A SOCIEDAD CIVIL.

CERTIFICA:

REFORMAS:

ESCRITURAS NO.

FECHA

NOTARIA

842

10-V-1.977

18. BTA.

3.430

1-VII-1.980

6A. BTA.

4.844

10-IX-1.980

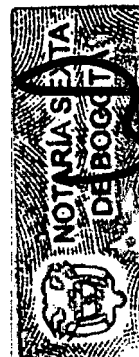
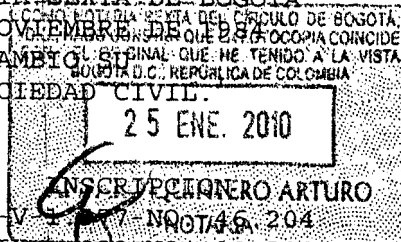
6A. BTA.

432

10-II-1.983

6A. BTA.

27-V-1.977
3-IX-1.980-NO. 89.582
8-X-1.980-NO. 91.261
1-III-1.983-NO.129.337



7.710	10-X-1.984	6A. BTA.	15-XI-1.984-NO.	1.559
7.305	21-X-1.985	6A. BTA.	18-XI-1.985-NO.	1.906
2.567	29-IV-1.987	6A. BTA.	7-V- 1.987-NO.	2.386
4.278	3-VII-1.987	6A. BTA.	23-VII-1987 NO.	215.652
2.657	25- IV-1.988	6A. BTA.	19- V -1988-NO.	2,740
9.033	21-XII-1.990	6A. BTA.	10- I - 1991-NO.	3.786
25	3- I -1.991	6A. BTA.	10- I - 1991-NO.	3.787
1.608	8-III-1.991	6A. BTA.	14-III- 1991-NO.	3.841
2.155	2-IV- 1.991	6A. BTA.	8-IV - 1991-NO.	3.862
797	7-II -1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO.	3.882
1.739	14-III-1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO.	3.881
5.886	21-VIII-1.991	6A. BTA.	27-VIII-1991 NO.	4.019
8.596	4-XII -1.991	6A. BTA.	16-III -1992 NO.	4.430
1.494	10-III -1.992	6A. BTA.	19-III -1992 NO.	4.436
4.205	8 -VII -1.992	6A. BTA.	15-VII -1992 NO.	4.554
8.829	16-XII -1.992	6A. BTA.	24-XII -1992 NO.	4.819
12	5-I -1.993	6 STAFE BTA	13-I -1993 NO.	4.850
4.877	29-VI -1.993	6 STAFE BTA	7-VII -1993 NO.	5.065
5.216	12-VII -1.993	6 STAFE BTA	16-VII -1993 NO.	5.077
ACTA NO.71	2-IX- 1.993	JUNTA DE SOCIOS	29-IX- 1993 NO.	5.174
2.034	18-IV- 1.995	6 STAFE BTA	27- IV -1995 NO.	5.937
2.227	25-IV-1.995	6 STAFE BTA	18-VIII-1.995 NO.	6.092
7.594	12-XII-1.995	6 STAFE BTA	19- XII-1.995 NO.	6.294
676	11- II-1.997	6 STAFE BTA	14- II -1.997 NO.	6.873

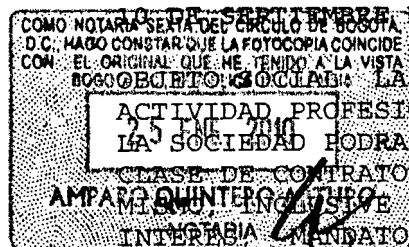
CERTIFICA:

REFORMAS:

E.P. NO.	FECHA	NOTARIA	CIUDAD	FECHA	NO. INSC.
0004506	1997/07/28	0006	BOGOTA D.C.	1997/09/02	00007115
0002103	1998/04/08	0006	BOGOTA D.C.	1998/04/21	00007426
0005326	1998/08/06	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/13	00007544
0005538	1998/08/14	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/27	00007564
0007760	1998/11/10	0006	BOGOTA D.C.	1998/11/12	00007644
0006709	1997/11/04	0006	BOGOTA D.C.	2000/12/04	00008481
0003034	2003/05/30	0006	BOGOTA D.C.	2003/06/04	00882729
0003786	2004/07/16	0006	BOGOTA D.C.	2004/07/28	00009703
0001432	2005/03/18	0006	BOGOTA D.C.	2005/04/07	00009917
0004818	2005/08/22	0006	BOGOTA D.C.	2005/08/26	00010008
0005506	2007/07/17	0006	BOGOTA D.C.	2007/07/24	00010841
5453	2009/10/19	0006	BOGOTA D.C.	2009/10/21	00012243

CERTIFICA:

VIGENCIA: QUE LA SOCIEDAD NO SE HALLA DISUELTA. DURACION HASTA EL 10 DE SEPTIEMBRE DE 2024 .



CERTIFICA:

SOCIEDAD TENDRA POR OBJETO : EL EJERCICIO DE LA ACTIVIDAD PROFESIONAL DE ABOGADOS. EN DESARROLLO DE ESTE OBJETO LA SOCIEDAD PODRA ADQUIRIR, CONTRAER OBLIGACIONES Y CELEBRAR TODA CLASE DE CONTRATOS DIRECTAMENTE RELACIONADOS Y SUBORDINADOS AL AMPARO QUINTERO LOS DE ARRENDAMIENTO, HIPOTECA, MUTUO CON O SIN INTERESIA MANDATO CIVIL Y COMERCIAL, Y SOCIEDAD, ASI COMO PARTICIPAR EN ASOCIACIONES CIENTIFICAS, GREMIALES O PROFESIONALES SIN ANIMO DE LUCRO.

CERTIFICA:

CAPITAL Y SOCIOS: \$10,000.00 DIVIDIDO EN 10,000.00 CUOTAS CON VALOR NOMINAL DE \$1.00 CADA UNA, DISTRIBUIDO ASI :

- SOCIO CAPITALISTA (S)

ASOCIACION CAVELIER DEL DERECHO

N.I.T. 000008001722568



01



* 8 8 2 2 6 8 8 6 *

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

17 DE DICIEMBRE DE 2009

HORA 11:11:00

R027136832

PAGINA: 2 de 3

NO. CUOTAS: 8,800.00	VALOR: \$8,800.00
GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE	C.E. 000000000131100
NO. CUOTAS: 1,200.00	VALOR: \$1,200.00
- SOCIO INDUSTRIAL (S)	
CHAVARRO JORGE	C.C. 000000016209380
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA	C.C. 000000035456344
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
PEÑA VALENZUELA DANIEL	C.C. 000000079518915
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
MARIN RUALES GERMAN HUMBERTO	C.C. 000000079155665
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
TOTALES	
NO. CUOTAS: 10,000.00	VALOR: \$10,000.00

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURAS PUBLICAS NO. 001431 Y 001432 DEL 18 DE MARZO DE 2005 DE LA NOTARIA 06 DE BOGOTA D.C., INSCRITA EL 07 DE ABRIL DE 2005 BAJO EL NO. 0009918 Y 0009917, RESPECTIVAMENTE DEL LIBRO XIII, DE LAS MIL DOSCIENTAS (1200) PARTES DE INTERES SOCIAL RADICADAS EN CABEZA DE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER, SEISCIENTAS (600) PARTES ESTAN GRAVADAS O AFECTADAS EN PROPIEDAD FIDUCIARIA A FAVOR DE LAS SIGUIENTES PERSONAS : GERMAN CAVELIER FRANCO, ERNESTO CAVELIER FRANCO, JORGE CAVELIER FRANCO, INES CAVELIER FRANCO, GUILLERMO CAVELIER FRANCO, ELENA CAVELIER FRANCO, ALEJANDRO CAVELIER FRANCO, BEATRIZ CAVELIER FRANCO, Y LUCIA CAVELIER FRANCO.

CERTIFICA:

REPRESENTACION LEGAL: EL REPRESENTANTE LEGAL ES EL DIRECTOR. EL SOCIO FUNDADOR GERMAN CAVELIER GAVIRIA TENDRA EL CARACTER DE PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO, PARTICIPARA POR DERECHO PROPIO EN EL CONSEJO SUPERIOR Y EN EL CONSEJO DIRECTIVO Y LLEVARA LA REPRESENTACION LEGAL DE LA SOCIEDAD CUANDO LO ESTIME PERTINENTE SIN LIMITACION ALGUNA. IGUAL PARTICIPACION Y ATRIBUCIONES TENDRA SU SUPLENTE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER CUANDO OCUPE EL CARGO, EN CASO DE FALTA ABSOLUTA DE GERMAN CAVELIER GAVIRIA. LOS SOCIOS COLECTIVOS ESTÁN AUTORIZADOS PARA EJERCER LA REPRESENTACIÓN DE LA SOCIEDAD EN CUALQUIER TIEMPO, SIN PERJUICIO DE LAS DELEGACIONES CONFERIDAS A LOS ORGANOS CREADOS POR LOS PRESENTES ESTATUTOS

CERTIFICA:

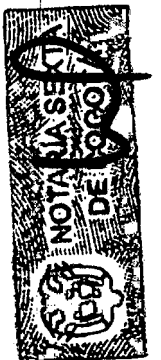
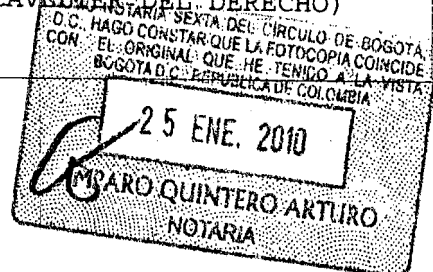
** NOMBRAMIENTOS **

QUE POR NO. 12 DE JUNTA DE SOCIOS DEL 14 DE AGOSTO DE 2009, INSCRITA EL 24 DE SEPTIEMBRE DE 2009 BAJO EL NUMERO 00012200 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE

IDENTIFICACION

DIRECTOR (REPRESENTANTE LEGAL DE LA ASOCIACIÓN CAVELIER DEL DERECHO)



C.C. 000000019066425

NOMBRE

IDENTIFICACION

CAVELIER GAVIRIA GERMAN

C.C. 000000002877924

GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE

C.E. 000000000131100

FACULTADES DEL REPRESENTANTE LEGAL: APARTE DE LAS FACULTADES Y DEBERES QUE DE TIEMPO EN TIEMPO SE LE ASIGNEN POR EL CONSEJO SUPERIOR, EL DIRECTOR TENDRA LAS SIGUIENTES FUNCIONES : A) LA DE REPRESENTAR LEGALMENTE A LA SOCIEDAD ANTE LAS AUTORIDADES DE CUALQUIER ORDEN O NATURALEZA Y ANTE OTRAS PERSONAS NATURALES O JURIDICAS, CON FACULTADES PARA NOVAR, TRANSIGIR, COMPROMETER Y DESISTIR Y PARA COMPARECER EN JUICIOS INCLUSIVE EN AQUELLOS EN DONDE SE DISPUTE LA PROPIEDAD DE BIENES INMUEBLES; B) CUMPLIR Y HACER CUMPLIR LOS ESTATUTOS Y REGLAMENTOS DE LA SOCIEDAD; Y C) CREAR O SUPRIMIR TODOS LOS EMPLEOS QUE SEAN NECESARIOS DE ACUERDO CON EL CONSEJO SUPERIOR PARA EL BUEN FUNCIONAMIENTO DE LA SOCIEDAD, ASIGNARLES FUNCIONES, FIJAR SUS SALARIOS Y NOMBRAR LAS PERSONAS QUE DEBAN DESEMPEÑARLOS, ASI COMO RETIRARLOS Y REEMPLAZARLOS CUANDO HAYA LUGAR. CUANDO CUALQUIERA DE LOS ACTOS INDICADOS EN LA CLAUSULA ANTERIOR SE REFIERA A OPERACIONES CUYO MONTO EXCEDA DE LA SUMA EQUIVALENTE A CIENTO OCHENTA (180) SALARIOS MINIMOS MENSUALES, SU CELEBRACION REQUERIRA LA APROBACION PREVIA DEL CONSEJO SUPERIOR.

CERTIFICA:

QUE POR ACTA NO. 0000071 DEL 2 DE SEPTIEMBRE DE 1993, INSCRITA EL 29 DE SEPTIEMBRE DE 1993 BAJO EL NUMERO 00005175 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE

IDENTIFICACION

REVISOR FISCAL

RINCON FANDIÑO MIGUEL ALFONSO

C.C. 000000002877024

CERTIFICA:

DE CONFORMIDAD CON LO ESTABLECIDO POR LA LEY 962 DE 2005, LOS ACTOS DE REGISTRO AQUI CERTIFICADOS QUEDAN EN FIRME CINCO (5) DIAS HABILES DESPUES DE LA FECHA DE INSCRIPCION, SIEMPRE QUE NO SEAN OBJETO DE OTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA.

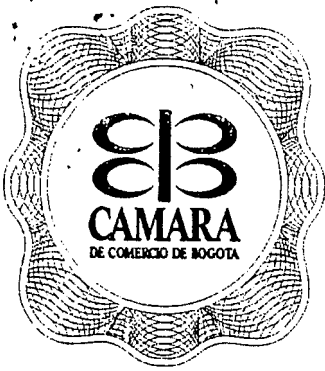
COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCOLO DE BOGOTA
D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA CONFORME
CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

EL PRESENTE CERTIFICADO NO CONSTITUYE PERMISO DE
FUNCIONAMIENTO EN NINGUN CASO

★ ★ ★
★ ★ ★

A LA SECRETARIA DE LA CAMARA DE COMERCIO,

[illegible]



01



* 8 8 2 2 6 8 8 7 *

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

17 DE DICIEMBRE DE 2009

HORA 11:11:00

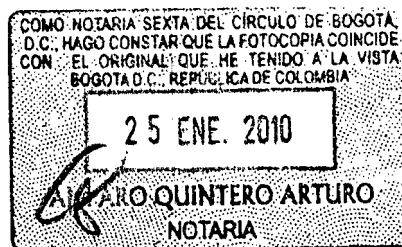
R027136832

PAGINA: 3 de 3

VALOR : \$ 3,500

DE CONFORMIDAD CON EL DECRETO 2150 DE 1995 Y LA AUTORIZACION IMPARTIDA POR LA SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO, MEDIANTE EL OFICIO DEL 18 DE NOVIEMBRE DE 1996, LA FIRMA MECANICA QUE APARECE A CONTINUACION TIENE PLENA VALIDEZ PARA TODOS LOS EFECTOS LEGALES

Esteban Q



* * *

NO ES VALIDO POR ESTA CARA

* * *

CAVELIER
ABOGADOS
 EDIFICIO SISKI
 CARRERA 4a N° 72-35
 BOGOTÁ, D.C. - COLOMBIA

REPRESENTACION

REPRESENTATION

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

BASF SE

domiciliado (s) 67056 Ludwigshafen, Germany
 en/of

Por el presente nombramos a CAVELIER ABOGADOS, sociedad colectiva constituida de conformidad con las leyes de la República de Colombia, mediante Escritura Pública No. 6233 del 10 de septiembre de 1974, otorgada en la Notaría Sexta del Circuito de Bogotá, domiciliada en Bogotá D.C., con matrícula mercantil No. 00820237 y NIT 860041367-3, domiciliada en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, como nuestra representante en todos los asuntos de Propiedad Industrial, con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

CAVELIER ABOGADOS también podrá representarnos, con las mismas facultades arriba indicadas, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, autoridades administrativas o jurisdiccionales, tribunales de arbitramento, en asuntos de naturaleza civil, comercial, penal, constitucional, competencia, competencia desleal, administrativa, contencioso administrativo, protección del consumidor, variedades vegetales, nombres de dominio, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, acciones de tutela, la protección de secretos industriales, derecho regulatorio y en general para que nos represente en cualesquiera acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan.

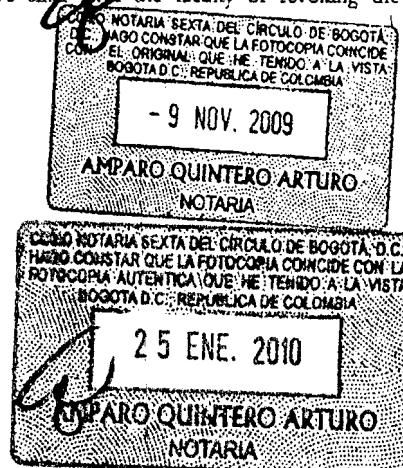
La representante podrá, en nuestro nombre, designar apoderados para actuar ante autoridades administrativas y judiciales, por vía extrajudicial y también procesalmente en nuestro nombre, como demandantes, como demandados, como litisconsortes, como agentes oficiosos, como terceros, por llamamiento en garantía o como intervinientes ad excludendum. Dentro de esta autorización, la representante podrá facultar a los apoderados que ella designe para transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y sustituir el poder que se le otorgue. Así mismo, la representante tendrá la facultad para revocar

Do hereby appoint CAVELIER ABOGADOS, a general partnership organized under the laws of the Republic of Colombia by means of Public Deed No. 6233 of September 10, 1974, granted at Notary Sixth of the Bogota Circuit, domiciled in Bogota D.C., with Mercantile Registration No. 00820237 and Taxpayer Identification Number 860041367-3, domiciled at Carrera 4a N° 72-35, Bogota, Colombia, as our representative for all Industrial Property matters with faculty to receive notifications and appoint attorneys in and out of Court.

CAVELIER ABOGADOS may also represent us, with the same faculties stated above, before any entities or persons, with or without jurisdiction, administrative or jurisdictional authorities, courts of arbitration, in civil, commercial, criminal, constitutional, competition, unfair competition, administrative, administrative contentious, consumer protection, plant varieties, domain names, opposition or observation matters, administrative and Court cancellation, nullity, precautionary measures, licensing, action for writ mandamus, protection of trade secrets, regulatory law and in general represent us in any actions and suits instituted by us or against us.

The representative may, in our name, designate attorneys to act before administrative and judicial authorities, through out-of-court channels, and also procedurally in our name as plaintiff, defendant, joint litigant, representative without power of attorney, third party, when summoned to appear in court or as intervener ad excludendum. Under this authorization, the representative may empower the attorneys appointed thereby to compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, resign and substitute the power of attorney granted thereto. Likewise, the representative shall have the faculty of revoking the

© CAVELIER ABOGADOS
 VPC:16452/LLD.158786



el poder así otorgado en el momento que considere pertinente. La representante en todo caso podrá ratificar los actos de agentes oficiosos.

power of attorney thus granted at any time it may deem convenient. The representative may in any case ratify the acts of representatives without a power of attorney.

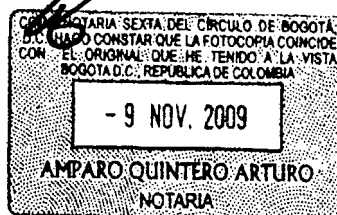
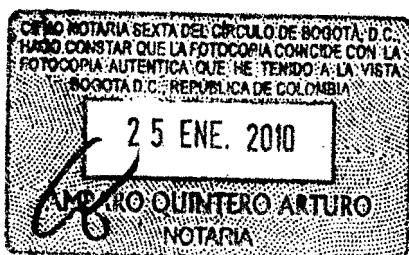
Dado y firmado hoy/Given and signed this 01. Okt. 2009

En/in 67056 Ludwigshafen, Germany

Por/by BASE SE

Firma/Signature

[Handwritten signatures]



U.R.Nr. 2319/2009

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing signatures of

1. graduate chemist Dr. Thomas Cimniak, chemist,
at Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,
2. graduate chemist Dr. Andreas Popp, chemist
at Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,

are true and valid.

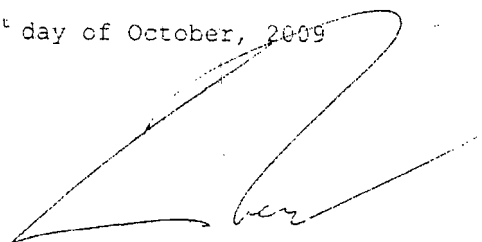
Graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Popp are acting on behalf of BASF SE at Ludwigshafen/Rhine.

After having checked today the competent register of commerce, I herewith confirm that graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Popp are directors who are authorized to jointly represent

BASF SE,

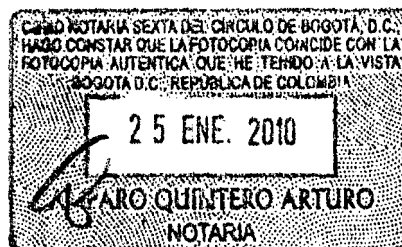
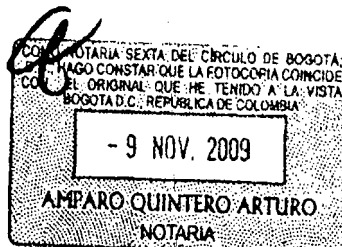
Ludwigshafen/Rhine. I certify that this firm is a legal person duly organized under the laws of the Federal Republic of Germany and under the laws of the EUROPEAN UNION and that it is registered at the District Court of Ludwigshafen/Germany (HR B 6000).

Ludwigshafen/Rhine, this 1st day of October, 2009



notary public

Wert: 5.112,92 Euro



APOSTILLE

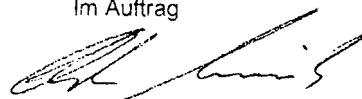
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
Draxel - Fischer
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

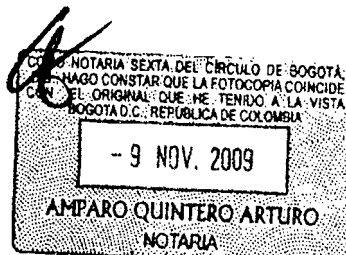
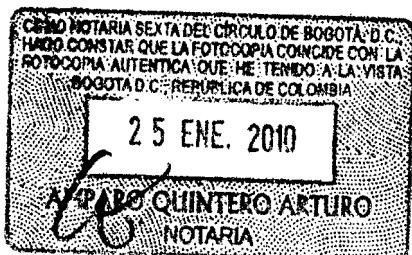
5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 5. Oktober 2009
7. durch die Präsidentin des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 1026/09
9. Siegel/Stempel:

10. Unterschrift
Im Auftrag



(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 12,00 €



TRADUCCION OFICIAL 272/2009 DE UN DOCUMENTO, REALIZADA POR
EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL AUTORIZADO POR
RESOLUCION 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976, POR EL CUAL
CAVELIER ABOGADOS OTORGA REPRESENTACIÓN EN ASUNTOS DE
PROPIEDAD INDUSTRIAL A BASF SE, EMPRESA DOMICILIADA EN 67056
LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA.

DADO Y FIRMADO HOY PRIMERO DE OCTUBRE DE 2009 EN 67056,
LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, POR BASF SE.

DOS FIRMAS ILEGIBLES.

U.R. NR. 2319/2009

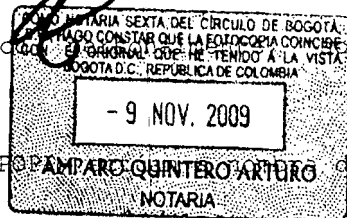
Yo, Ludwig Draxel-Fischer, notario público de Ludwigshafen,
Rhine, República Federal de Alemania, por la presente
testificamos y confirmamos que las firmas precedentes de

1. el químico graduado DR. THOMAS CIMNIAK, químico en
Ludwigshafen/Rhine, a quien conozco personalmente y

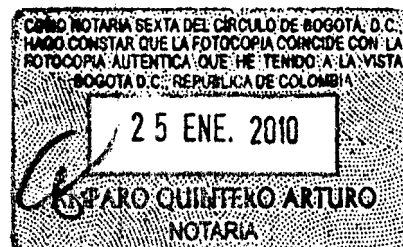
2 del químico graduado Dr. ANDREAS POPP, químico en
Ludwigshafen/Rhine, a quien conozco personalmente y
verificadas y válidas.

Los químicos graduados DRES CIMNIAK Y POPP son directores de
BASF SE en Ludwigshafen/Rhine.

Después de haber verificado hoy el registro de comercio
correspondiente, por la presente confirmo que los químicos
graduados DRES CIMNIAK Y POPP son directores autorizados para
representar conjuntamente a BASF SE, Ludwigshafen/Rhine,
certifico que esta firma es una persona jurídica debidamente
constituida de conformidad con las leyes de la República
Federal de Alemania y las leyes de la Union Europea y que



Eduardo Calado N.
Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976



está registrada en la corte de distrito de LUDWIGSHAFEN,
ALEMANIA (HR B 6000).

Ludwigshafen/Rhine, primero de octubre de 2009.

Firma ilegible.

Valor 5112,92 euros

Apostilla NR. 91 Eb-1026/09

ECN\ECN\ID-160390\WPCL002G

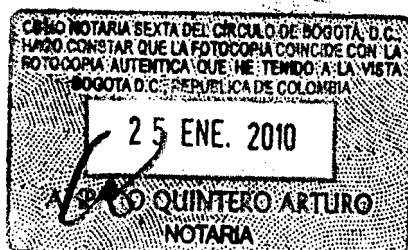
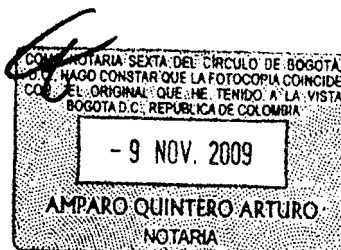
Bogotá, 26 de octubre de 2009.

Eduardo Calado N.

Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

BOGOTÁ
2009 OCT 28 A 0:42
Eduardo Calado
DE E. CALADO N. NOGUERA U.C.

BOGOTÁ
2009 OCT 28 A 0:42
Eduardo Calado
DE E. CALADO N. NOGUERA U.C.



La presente traducción oficial No. 0117/09 fue elaborada por Hernando Torres Barrera, Traductor e Intérprete Oficial, según Resolución 01305 de 1998 del Ministerio de Justicia y del Derecho.

A continuación se traduce una apostilla en alemán, que acompaña a la Certificación Notarial No. 2319/2009 en idioma inglés, en un DOCUMENTO DE REPRESENTACIÓN.

APOSTILLA
(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. está firmado por el Notario
Draxel-Fischer
3. en su calidad de Notario Público
4. lleva el sello del Notario Ludwig Draxel-Fischer
en Ludwigshafen am Rhein

Certificado

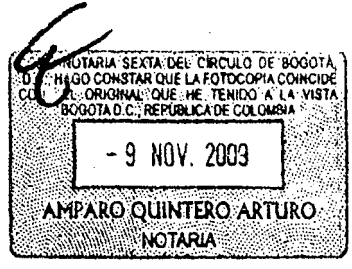
5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 5 de octubre de 2009
7. por la Presidenta del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb - 1026/09
9. Sello y firma
10. Firma
En representación:

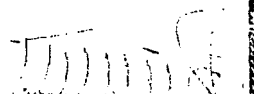

(Christian Koneke)
Juez del Tribunal Regional

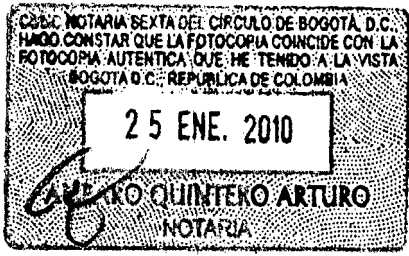
Anotación de Gastos Notariales:
Tasa 12,00 €

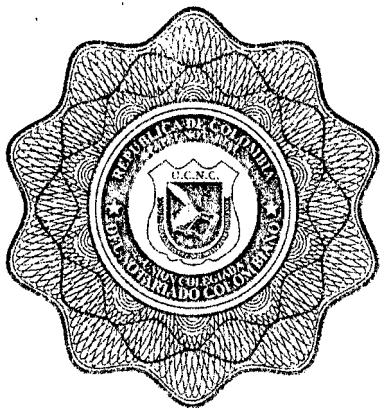
SELLO: PRESIDENTE DEL TRIBUNAL REGIONAL EN FRANKENTHAL (PFALZ) *

Bogotá, D.C., 23 de octubre de 2009




HERNANDO TORRES BARRERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 1305 MINJUSTICIA 1998





ESTA HOJA PERTENECE A LA ESCRITURA

PUBLICA NUMERO ---267 ---

DOSCIENTOS SESENTA Y SIETE ---

DE FECHA. --- -ENERO (25) ---

DEL AÑO DOS MIL DIEZ (2010) ---

EN BLANCO... EN BLANCO


CARLOS ALBERTO GALLÓN GIRALDO

C.C. 15066421

TEL. 216702

Representante Legal de **CAVELIER ABOGADOS**



AMPARO QUINTERO ARTURO
**NOTARIA SEXTA (6ª.) DEL CIRCULO
DE BOGOTA D.C.**



(3)

Y VEINTIUNA COPIA (FOTOCOPIA) TOMADA DE LA ESCRITURA PUBLICA NUMERO 267 DE FECHA 25 DE ENERO DE 2010.

COPIA QUE EXPIDO EN 9 HOJAS RUBRICADAS EN SUS MARGENES, LA CUAL CARECE DE NOTAS DE REVOCATORIA, MODIFICACION O SUSTITUCION, POR TANTO SE PRESUME VIGENTE EL PODER EN ELLA CONTENIDO.

BOGOTA, D.C. 19 DE ABRIL DE 2011

RESOLUCION 01 DE 2008



MABEL ANDREA RODRIGUEZ D.
NOTARIA SEXTA (E). DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C.

Notaría
Sexta

6

DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C.

COPIA NUMERO 26

DE LA ESCRITURA NUMERO: 5883
FECHA: 09/Noviembre/2009

ACTO O CONTRATO:
PODER GENERAL
OTORGANTES:
CAVELIER ABOGADOS
ROSA MARGARITA SANTA CRUZ



CERTIFICADO SC 3980-1
PRESTACION DEL
SERVICIO PUBLICO
NOTARIAL
ISO 9001:2000
NTC-ISO 9001:2000



AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA SEXTA

CARRERA 9 No. 69-31 - PBX: 317 01 00 - FAX: 314 56 41

Correo Electrónico: notariasexta@etb.net.co

AA 42083377



ESCRITURA PÚBLICA NÚMERO: 5883 —
 CINCO MIL OCHOCIENTOS OCHENTA Y TRES —
 DE FECHA: NOVIEMBRE NUEVE (09) — —
 DEL AÑO DOS MIL NUEVE (2.009). —
 OTORGADA EN LA NOTARÍA SEXTA (6ª.)

DEL CÍRCULO NOTARIAL DE BOGOTÁ, D.C. —

ACTO: **PODER GENERAL.** —

ACTO SIN CUANTÍA: \$ - 0 - . —

En la ciudad de Bogotá, Distrito Capital, Departamento de Cundinamarca, República de Colombia, ante mí AMPARO QUINTERO —
 ARTURO - - - - - Notaria Sexta (6ª.) - - - - -

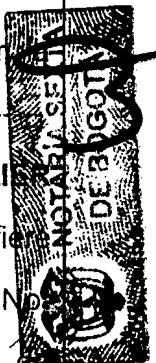
de este Círculo Notarial, se otorgó la escritura pública que se consigna en los siguientes términos: —

COMPARECENCIA: Con minuta enviada por correo electrónico, compareció el señor **CARLOS ALBERTO GALLÓN GIRALDO**, mayor de edad, vecino de esta ciudad, casado, identificado con la cédula de ciudadanía número 19.066.425 de Bogotá, y dijo: —

ESTIPULACIONES: PRIMERA.- Que obra en su calidad de Representante Legal de la sociedad denominada **CAVELIER ABOGADOS** domiciliada en la **Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia.** —

SEGUNDA: Que **BASF SE**, sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, Alemania, designó a **CAVELIER ABOGADOS**, como su Representante para la Propiedad Industrial en Colombia con facultades de nombrar apoderados, tal como consta en copia auténtica del documento de representación que se protocoliza. —

TERCERA.- Que en su carácter de Representante Legal de **CAVELIER ABOGADOS**, y en desarrollo de la facultad otorgada por **BASF SE**, confiere poder a los abogados **ROSA MARGARITA SANTACRUZ**, T.P.A. No. 49.434, identificada con cédula de ciudadanía número 35.501.911 de Suba (Bogotá, D.E.), **OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA**, T.P.A. No. 71.027, identificado con cédula de ciudadanía número 79.524.634 de Bogotá, **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**, T.P.A. No. 23.555, identificada



con cédula de ciudadanía número 35.456.344 de Usaquen y **GERMAN HUMBERTO MARIN RUALES**, T.P.A. No. 64.239, identificado con cédula de ciudadanía número 79.155.665 de Bogotá, mayores de edad, vecinos de Bogotá, para que representen a la sociedad a cuyo nombre actúa, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, incluyendo las del orden administrativo, contencioso administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, trazado de circuitos integrados, secretos industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, variedades vegetales, denominaciones de origen e indicaciones de procedencia, 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, oposiciones, cancelación administrativa o judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales y de nombres de dominio junto con su administración y pago; y en general los procesos civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos, de conciliación, arbitramento, tutela relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan.-----

CUARTO.- Que los apoderados designados están facultados en todos los asuntos arriba determinados para sustituir este mandato, transigir, conciliar, arbitrar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y ratificar los actos de agentes oficiosos.-----

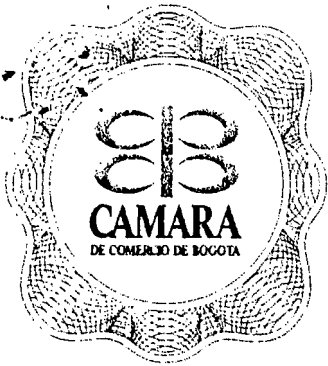
QUINTO.- Que protocoliza con la presente escritura, un certificado expedido por la Cámara de Comercio de Bogotá, que acredita la constitución y personería de la sociedad **CAVELIER ABOGADOS**, igualmente protocoliza copia autenticada del documento de representación otorgado el día primero (1o.)

de Octubre de dos mil nueve (2009) -----

por BASF SE -----

documento que está debidamente legalizado por el Notario Público de --

Ludwigshafen, Rhine, República Federal de Alemania. -----



01



* 8 6 5 4 4 3 0 7 *

15

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

29 DE OCTUBRE DE 2009 HORA 11:45:41

09NEB1029138

PAGINA: 1 de 3

CERTIFICADO DE EXISTENCIA Y REPRESENTACION LEGAL O INSCRIPCION DE DOCUMENTOS

CERTIFICA:

NOMBRE : CAVELIER ABOGADOS

N.I.T. : 860041367-3

DOMICILIO : BOGOTA D.C.

CERTIFICA:

NO: 00820237

CERTIFICA:

CONSTITUCION : QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0006233 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE SEPTIEMBRE DE 1974 , INSCRITA EL 26 DE SEPTIEMBRE DE 1974 BAJO EL NUMERO 00021234 DEL LIBRO IX, SE CONSTITUYO LA SOCIEDAD CIVIL DENOMINADA: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER.

CERTIFICA :

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 0001000 DE NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C. DEL 10 DE MARZO DE 1983 , INSCRITA EL 5 DE ABRIL DE 1983 BAJO EL NUMERO 00130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE : CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER. POR EL DE : CAVELIER ABOGADOS

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NUMERO 1.000 OTORGADA EN LA NOTARIA 6A. DE BOGOTA EL 10 DE MARZO DE 1.983, INSCRITA EN ESTA CAMARA DE COMERCIO EL 5 DE ABRIL DE 1.983 BAJO EL NUMERO 130769 DEL LIBRO IX, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NOMBRE DE: CAVELIER PERDOMO Y CAVELIER, POR EL DE: CAVELIER ABOGADOS, E INTRODUJO OTRAS REFORMAS.

CERTIFICA:

CERTIFICA

QUE POR E.P.NO. 2.034 DE LA NOTARIA 6 DE SANTAFE DE BOGOTA DEL 18 DE ABRIL DE 1.995, INSCRITA EL 27 DE ABRIL DE 1.995 BAJO EL NO. 5.937 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD TRASLADO SU DOMICILIO DE LA CIUDAD DE SANTAFE DE BOGOTA D.C. AL MUNICIPIO DE TABIO (CUNDINAMARCA).-.

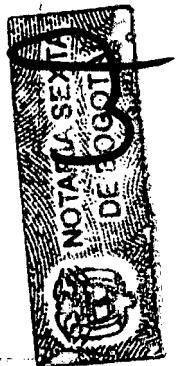
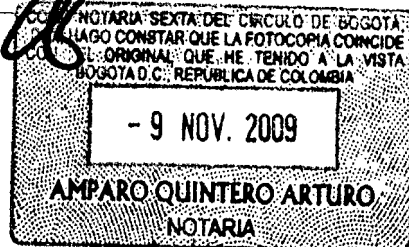
CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURA PUBLICA NO. 7710 DE LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA DEL 10 DE OCTUBRE DE 1984, INSCRITA EL 15 DE NOVIEMBRE DE 1984 BAJO EL NO. 1559 DEL LIBRO XIII, LA SOCIEDAD CAMBIO SU NATURALEZA JURIDICA DE SOCIEDAD COMERCIAL A SOCIEDAD CIVIL.

CERTIFICA:

REFORMAS:

ESCRITURAS NO.	FECHA	NOTARIA	INSCRIPCION
842	10-V-1.977	18. BTA.	27-V-1.977-NO. 46.204
3.430	1-VII-1.980	6A. BTA.	3-IX-1.980-NO. 89.582
4.844	10-IX-1.980	6A. BTA.	8-X-1.980-NO. 91.261
432	10-II-1.983	6A. BTA.	1-III-1.983-NO.129.337



7.710	10-X-1.984	6A. BTA.	15-XI-1.984-NO.	1.559
7.305	21-X-1.985	6A. BTA.	18-XI-1.985-NO.	1.906
2.567	29-IV-1.987	6A. BTA.	7-V- 1.987-NO.	2.386
4.278	3-VII-1.987	6A. BTA.	23-VII-1987 NO.	215.652
2.657	25- IV-1.988	6A. BTA.	19- V -1988-NO.	2,740
9.033	21-XII-1.990	6A. BTA.	10- I - 1991-NO.	3.786
25	3- I -1.991	6A. BTA.	10- I - 1991-NO.	3.787
1.608	8-III-1.991	6A. BTA.	14-III- 1991-NO.	3.841
2.155	2-IV- 1.991	6A. BTA.	8-IV - 1991-NO.	3.862
797	7-II -1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO.	3.882
1.739	14-III-1.991	6A. BTA.	7- V -1991-NO.	3.881
5.886	21-VIII-1.991	6A. BTA.	27-VIII-1991 NO.	4.019
8.596	4-XII -1.991	6A. BTA.	16-III -1992 NO.	4.430
1.494	10-III -1.992	6A. BTA.	19-III -1992 NO.	4.436
4.205	8 -VII -1.992	6A. BTA.	15-VII -1992 NO.	4.554
8.829	16-XII -1.992	6A. BTA.	24-XII -1992 NO.	4.819
12	5-I -1.993	6 STAFE BTA	13-I -1993 NO.	4.850
4.877	29-VI -1.993	6 STAFE BTA	7-VII -1993 NO.	5.065
5.216	12-VII -1.993	6 STAFE BTA	16-VII -1993 NO.	5.077
ACTA NO. 71	2-IX- 1.993	JUNTA DE SOCIOS	29-IX- 1993 NO.	5.174
2.034	18-IV- 1.995	6 STAFE BTA	27- IV -1995 NO.	5.937
2.227	25-IV-1.995	6 STAFE BTA	18-VIII-1.995 NO.	6.092
7.594	12-XII-1.995	6 STAFE BTA	19- XII-1.995 NO.	6.294
676	11- II-1.997	6 STAFE BTA	14- II -1.997 NO.	6.873

CERTIFICA:

REFORMAS:

E.P. NO.	FECHA	NOTARIA	CIUDAD	FECHA	NO. INSC.
0004506	1997/07/28	0006	BOGOTA D.C.	1997/09/02	00007115
0002103	1998/04/08	0006	BOGOTA D.C.	1998/04/21	00007426
0005326	1998/08/06	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/13	00007544
0005538	1998/08/14	0006	BOGOTA D.C.	1998/08/27	00007564
0007760	1998/11/10	0006	BOGOTA D.C.	1998/11/12	00007644
0006709	1997/11/04	0006	BOGOTA D.C.	2000/12/04	00008481
0003034	2003/05/30	0006	BOGOTA D.C.	2003/06/04	00882729
0003786	2004/07/16	0006	BOGOTA D.C.	2004/07/28	00009703
0001432	2005/03/18	0006	BOGOTA D.C.	2005/04/07	00009917
0004818	2005/08/22	0006	BOGOTA D.C.	2005/08/26	00010008
0005506	2007/07/17	0006	BOGOTA D.C.	2007/07/24	00010841
0006060	2009/10/21	0006	BOGOTA D.C.	2009/10/21	00012243

CERTIFICA:

NOTARIA SECTA DEL CIRCUITO DE BOGOTA
 CON EL ORIGINAL QUE ME TENDO A LA VISTA
 BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

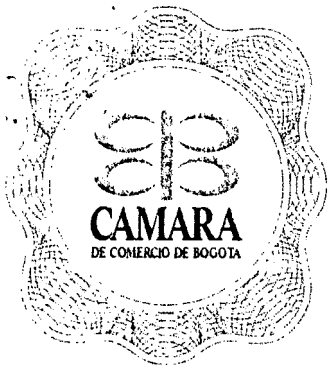
VIGENCIA: QUE LA SOCIEDAD NO SE HALLA DISUELTA. DURACION HASTA EL 19 DE SEPTIEMBRE DE 2024 .

CERTIFICA:

OBJETO SOCIAL: LA SOCIEDAD TENDRA POR OBJETO : EL EJERCICIO DE LA ACTIVIDAD PROFESIONAL DE ABOGADOS. EN DESARROLLO DE ESTE OBJETO LA SOCIEDAD PODRA ADQUIRIR, CONTRAER OBLIGACIONES Y CELEBRAR TODA CLASE DE CONTRATOS DIRECTAMENTE RELACIONADOS Y SUBORDINADOS AL MISMO, INCLUSIVE LOS DE ARRENDAMIENTO, HIPOTECA, MUTUO CON O SIN INTERES, MANDATO CIVIL Y COMERCIAL, Y SOCIEDAD, ASI COMO PARTICIPAR EN ASOCIACIONES CIENTIFICAS, GREMIALES O PROFESIONALES SIN ANIMO DE LUCRO.

CERTIFICA:

CAPITAL Y SOCIOS: \$10,000.00 DIVIDIDO EN 10,000.00 CUOTAS CON VALOR NOMINAL DE \$1.00 CADA UNA, DISTRIBUIDO ASI :
 - SOCIO CAPITALISTA (S)
 ASOCIACION CAVELIER DEL DERECHO N.I.T. 000008001722568



01



* 8 6 5 4 4 3 0 8 *

56

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

29 DE OCTUBRE DE 2009

HORA 11:45:41

09NEB1029138

PAGINA: 2 de 3

NO. CUOTAS: 8,800.00	VALOR: \$8,800.00
GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE	C.E. 000000000131100
NO. CUOTAS: 1,200.00	VALOR: \$1,200.00
- SOCIO INDUSTRIAL (S)	
CHAVARRO JORGE	C.C. 000000016209380
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA	C.C. 000000035456344
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
PEÑA VALENZUELA DANIEL	C.C. 000000079518915
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
MARIN RUALES GERMAN HUMBERTO	C.C. 000000079155665
NO. CUOTAS: 0.00	VALOR: \$0.00
TOTALES	
NO. CUOTAS: 10,000.00	VALOR: \$10,000.00

CERTIFICA:

QUE POR ESCRITURAS PUBLICAS NO. 001431 Y 001432 DEL 18 DE MARZO DE 2005 DE LA NOTARIA 06 DE BOGOTA D.C., INSCRITA EL 07 DE ABRIL DE 2005 BAJO EL NO. 0009918 Y 0009917, RESPECTIVAMENTE DEL LIBRO XIII, DE LAS MIL DOSCIENTAS (1200) PARTES DE INTERES SOCIAL RADICADAS EN CABEZA DE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER, SEISCIENTAS (600) PARTES ESTAN GRAVADAS O AFECTADAS EN PROPIEDAD FIDUCIARIA A FAVOR DE LAS SIGUIENTES PERSONAS : GERMAN CAVELIER FRANCO, ERNESTO CAVELIER FRANCO, JORGE CAVELIER FRANCO, INES CAVELIER FRANCO, GUILLERMO CAVELIER FRANCO, ELENA CAVELIER FRANCO, ALEJANDRO CAVELIER FRANCO, BEATRIZ CAVELIER FRANCO, Y LUCIA CAVELIER FRANCO.

CERTIFICA:

REPRESENTACION LEGAL: EL REPRESENTANTE LEGAL ES EL DIRECTOR. EL SOCIO FUNDADOR GERMAN CAVELIER GAVIRIA TENDRA EL CARACTER DE PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO, PARTICIPARA POR DERECHO PROPIO EN EL CONSEJO SUPERIOR Y EN EL CONSEJO DIRECTIVO Y LLEVARA LA REPRESENTACION LEGAL DE LA SOCIEDAD CUANDO LO ESTIME PERTINENTE SIN LIMITACION ALGUNA. IGUAL PARTICIPACION Y ATRIBUCIONES TENDRA SU SUPLENTE AGNES GAUDEBERT DE CAVELIER CUANDO OCUPE EL CARGO, EN CASO DE FALTA ABSOLUTA DE GERMAN CAVELIER GAVIRIA. LOS SOCIOS COLECTIVOS ESTÁN AUTORIZADOS PARA EJERCER LA REPRESENTACIÓN DE LA SOCIEDAD EN CUALQUIER TIEMPO, SIN PERJUICIO DE LAS DELEGACIONES CONFERIDAS A LOS ORGANOS CREADOS POR LOS PRESENTES ESTATUTOS

CERTIFICA:

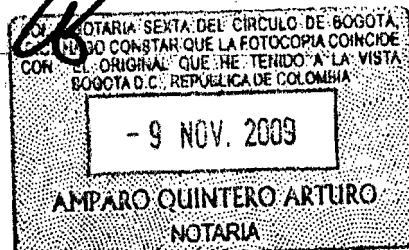
** NOMBRAMIENTOS **

QUE POR NO. 12 DE JUNTA DE SOCIOS DEL 14 DE AGOSTO DE 2009, INSCRITA EL 24 DE SEPTIEMBRE DE 2009 BAJO EL NUMERO 00012200 DEL LIBRO XIII, FUE (RON) NOMBRADO (S):

NOMBRE

DIRECTOR (REPRESENTANTE LEGAL DE LA ASOCIACIÓN CAVELIER DEL DERECHO)

IDENTIFICACION



C.C. 0000000019066425

NOMBRE	IDENTIFICACION
PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO	

CAVELIER GAVIRIA GERMAN

C.C. 000000002877924

GAUDEBERT DE CAVELIER AGNES JEANNE

C.E. 0000000000131100

FACULTADES DEL REPRESENTANTE LEGAL: APARTE DE LAS FACULTADES Y DEBERES QUE DE TIEMPO EN TIEMPO SE LE ASIGNEN POR EL CONSEJO SUPERIOR, EL DIRECTOR TENDRA LAS SIGUIENTES FUNCIONES : A) LA DE REPRESENTAR LEGALMENTE A LA SOCIEDAD ANTE LAS AUTORIDADES DE CUALQUIER ORDEN O NATURALEZA Y ANTE OTRAS PERSONAS NATURALES O JURIDICAS, CON FACULTADES PARA NOVAR, TRANSIGIR, COMPROMETER Y DESISTIR Y PARA COMPARECER EN JUICIOS INCLUSIVE EN AQUELLOS EN DONDE SE DISPUTE LA PROPIEDAD DE BIENES INMUEBLES; B) CUMPLIR Y HACER CUMPLIR LOS ESTATUTOS Y REGLAMENTOS DE LA SOCIEDAD; Y C) CREAR O SUPRIMIR TODOS LOS EMPLEOS QUE SEAN NECESARIOS DE ACUERDO CON EL CONSEJO SUPERIOR PARA EL BUEN FUNCIONAMIENTO DE LA SOCIEDAD, ASIGNARLES FUNCIONES, FIJAR SUS SALARIOS Y NOMBRAR LAS PERSONAS QUE DEBAN DESEMPEÑARLOS, ASI COMO RETIRARLOS Y REEMPLAZARLOS CUANDO HAYA LUGAR. CUANDO CUALQUIERA DE LOS ACTOS INDICADOS EN LA CLAUSULA ANTERIOR SE REFIERA A OPERACIONES CUYO MONTO EXCEDA DE LA SUMA EQUIVALENTE A CIENTO OCHENTA (180) SALARIOS MINIMOS MENSUALES, SU CELEBRACION REQUERIRA LA APROBACION PREVIA DEL CONSEJO SUPERIOR.

** REVISOR FISCAL **

NOMBRE

IDENTIFICACION

REVISOR FISCAL

RINCON FANDIÑO MIGUEL ALFONSO

C.C. 000000002877024

CERTIFICA:

DE CONFORMIDAD CON LO ESTABLECIDO POR LA LEY 962 DE 2005, LOS ACTOS DE REGISTRO AQUÍ CERTIFICADOS QUEDAN EN FIRME CINCO (5) DÍAS HÁBILES DESDE LA FECHA DE SU EMISIÓN, SIEMPRE QUE NO SEAN OBJETO DE REVISIÓN POR LA AUTORIDAD GUBERNATIVA.

* -9 NOV 2009
* EL PRESENTE CERTIFICADO NO CONSTITUYE PERMISO DE
* FUNCIONAMIENTO EN NINGUN CASO

★ ★ ★
★ ★ ★

AMPARO QUINTERO ARTURO

EL SECRETARIO DE LA CAMARA DE COMERCIO,

[illegible]



01



* 8 6 5 4 4 3 0 9 *

17

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

29 DE OCTUBRE DE 2009

HORA 11:45:41

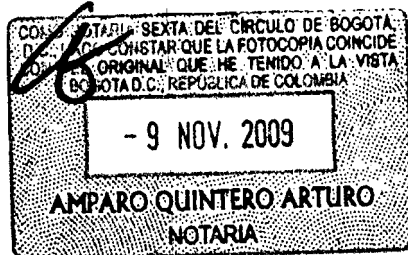
09NEB1029138

PAGINA: 3 de 3

VALOR : \$ 3,500

DE CONFORMIDAD CON EL DECRETO 2150 DE 1995 Y LA AUTORIZACION IMPARTIDA POR LA SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO, MEDIANTE EL OFICIO DEL 18 DE NOVIEMBRE DE 1996, LA FIRMA MECANICA QUE APARECE A CONTINUACION TIENE PLENA VALIDEZ PARA TODOS LOS EFECTOS LEGALES

Esteban Q



17

42

CAVELIER**ABOGADOS**EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, B - COLOMBIA**REPRESENTACION****REPRESENTATION**

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

BASF SEdomiciliado (s) 67056 Ludwigshafen, Germany
en/of

Por el presente nombramos a CAVELIER ABOGADOS, sociedad colectiva constituida de conformidad con las leyes de la República de Colombia, mediante Escritura Pública No. 6233 del 10 de septiembre de 1974, otorgada en la Notaría Sexta del Circulo de Bogotá, domiciliada en Bogotá D.C., con matrícula mercantil No. 00820237 y NIT 860041367-3, domiciliada en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, como nuestra representante en todos los asuntos de Propiedad Industrial, con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

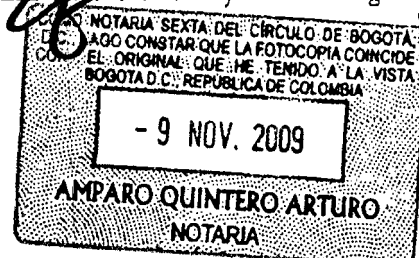
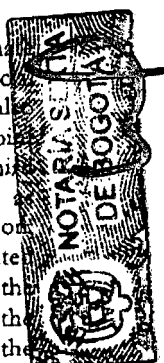
CAVELIER ABOGADOS también podrá representarnos, con las mismas facultades arriba indicadas, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, autoridades administrativas o jurisdiccionales, tribunales de arbitramento, en asuntos de naturaleza civil, comercial, penal, constitucional, competencia, competencia descal, administrativa, contencioso administrativa, protección del consumidor, variedades vegetales, nombres de dominio, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, acciones de tutela, la protección de secretos industriales, derecho regulatorio y en general para que nos represente en cualesquiera acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan.

La representante podrá, en nuestro nombre, designar apoderados para actuar ante autoridades administrativas y judiciales, por vía extrajudicial y también procesalmente en nuestro nombre, como demandantes, como demandados, como litisconsortes, como agentes oficiosos, como terceros, por llamamiento en garantía o como intervinientes ad excludendum. Dentro de esta autorización, la representante podrá facultar a los apoderados que ella designe para transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y sustituir el poder que se le otorgue. Así mismo, la representante tendrá la facultad para revocar

Do hereby appoint CAVELIER ABOGADOS, a general partnership organized under the laws of the Republic of Colombia by means of Public Deed No. 6233 of September 10, 1974, granted at Notary Sixth of the Bogota Circuit, domiciled in Bogota D.C., with Mercantile Registration No. 00820237 and Taxpayer Identification Number 860041367-3, domiciled at Carrera 4a N° 72-35, Bogota, Colombia, as our representative for all Industrial Property matters with faculty to receive notifications and appoint attorneys in and out of Court.

CAVELIER ABOGADOS may also represent us, with the same faculties stated above, before any entities or persons, with or without jurisdiction, administrative or jurisdictional authorities, courts of arbitration, in civil, commercial, criminal, constitutional, competition, unfair competition, administrative, administrative contentious, consumer protection, plant varieties, domain names, opposition or observation matters, administrative and Court cancellation, nullity, precautionary measures, licensing, action for writ mandamus, protection of trade secrets, regulatory law and in general represent us in any actions and suits instituted by us or against us.

The representative may, in our name, designate attorneys to act before administrative and judicial authorities, through out-of-court channels, and also procedurally in our name as plaintiff, defendant, joint litigant, representative without power of attorney, third party, when summoned to appear in court or to intervene ad excludendum. Under this authorization the representative may empower the attorneys appointed thereby to compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign and substitute the power of attorney granted thereto. Likewise, the representative shall have the faculty of revoking the



el poder así otorgado en el momento que considere pertinente. La representante en todo caso podrá ratificar los actos de agentes oficiosos.

power of attorney thus granted at any time it may deem convenient. The representative may in any case ratify the acts of representatives without a power of attorney.

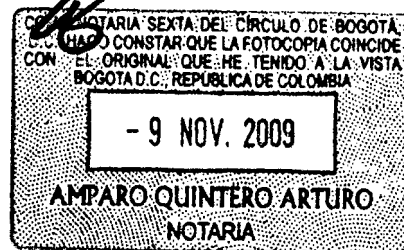
Dado y firmado hoy/Given and signed this 01. Okt. 2009

En/in 67056 Ludwigshafen, Germany

Por/by BASF SE

Firma/Signature

[Signature] [Signature]



U.R.Nr. 2319/2009

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing signatures of

1. graduate chemist Dr. Thomas **Cimniak**, chemist,
at Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,
2. graduate chemist Dr. Andreas **Popp**, chemist
at Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,

are true and valid.

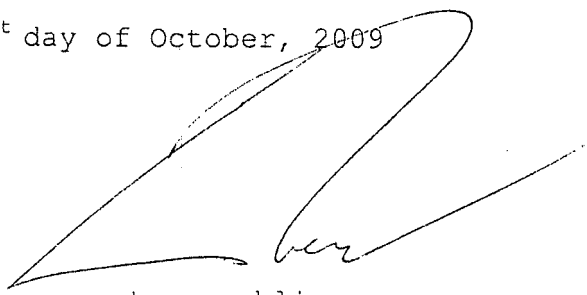
Graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Popp are acting on behalf of BASF SE at Ludwigshafen/Rhine.

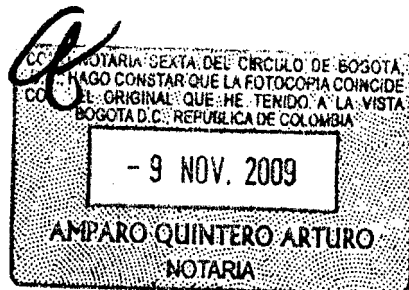
After having checked today the competent register of commerce, I herewith confirm that
graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Popp
are directors who are authorized to jointly represent

BASF SE,

Ludwigshafen/Rhine. I certify that this firm is a legal person duly organized under the laws of the Federal Republic of Germany and under the laws of the EUROPEAN UNION and that it is registered at the District Court of Ludwigshafen/Germany (HR B 6000).

Ludwigshafen/Rhine, this 1st day of October, 2009


notary public



Wert: 5.112,92 Euro

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
D r a x e l - F i s c h e r
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

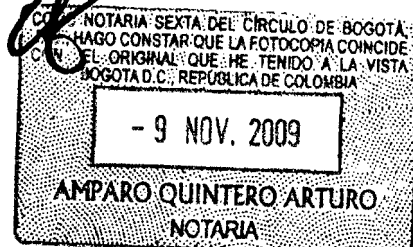
5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 5. Oktober 2009
7. durch die Präsidentin des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 1026/09
9. Siegel/Stempel:

10. Unterschrift
Im Auftrag



(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 12,00 €



TRADUCCION OFICIAL 272/2009 DE UN DOCUMENTO, REALIZADA POR EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL AUTORIZADO POR RESOLUCION 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976, POR EL CUAL CAVELIER ABOGADOS OTORGA REPRESENTACIÓN EN ASUNTOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL A BASF SE, EMPRESA DOMICILIADA EN 67056 LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA.

DADO Y FIRMADO HOY PRIMERO DE OCTUBRE DE 2009 EN 67056, LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, POR BASF SE.

DOS FIRMAS ILEGIBLES.

U.R. NR. 2319/2009

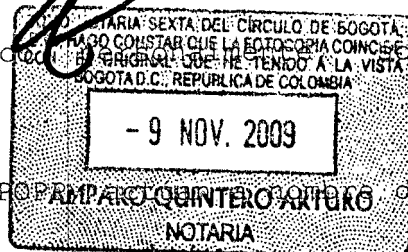
Yo, Ludwig Draxel-Fischer, notario público de Ludwigshafen, Rhine, República Federal de Alemania, por la presente testificamos y confirmamos que las firmas precedentes de

1. el químico graduado DR. THOMAS CIMNIAK, químico en Ludwigshafen/Rhine, a quien conozco personalmente y

2 del químico graduado Dr. ANDREAS POPP, químico en Ludwigshafen/Rhine, a quien conozco personalmente y cuyas firmas son verídicas y válidas.

Los químicos graduados DRES CIMNIAK Y POPP son directores autorizados de BASF SE en Ludwigshafen/Rhine.

Después de haber verificado hoy el registro de comercio correspondiente, por la presente confirmo que los químicos graduados DRES CIMNIAK Y POPP son directores autorizados para representar conjuntamente a BASF SE, Ludwigshafen/Rhine, certifico que esta firma es una persona jurídica debidamente constituida de conformidad con las leyes de la República Federal de Alemania y las leyes de la Unión Europea y que



Eduardo Calado N.

Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

está registrada en la corte de distrito de LUDWIGSHAFEN,
ALEMANIA (HR B 6000).

Ludwigshafen/Rhine, primero de octubre de 2009.

Firma ilegible.

Valor 5112,92 euros

Apostilla NR. 91 Eb-1026/09

ECN\ECN\ID-160390\WPCL002G

Bogotá, 26 de octubre de 2009.

Eduardo Calade N.

Eduardo Calade Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

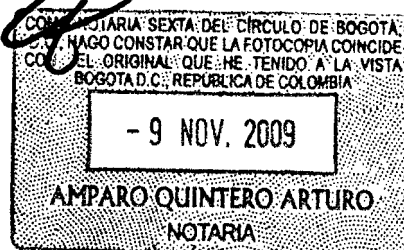
NO ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL FOTOCOPIADO

2009 OCT 28 A 8:42

Alf
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

TRADUCTOR OFICIAL
RELACIONES
EXTERIORES

144196
Eduardo Calade
BOGOTÁ D.C.



28

La presente traducción oficial No. 0117/09 fue elaborada por Hernando Torres Barrera, Traductor e Intérprete Oficial, según Resolución 01305 de 1998 del Ministerio de Justicia y del Derecho.

A continuación se traduce una apostilla en alemán, que acompaña a la Certificación Notarial No. 2319/2009 en idioma inglés, en un DOCUMENTO DE REPRESENTACIÓN.

APOSTILLA
(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
Este documento público

2. está firmado por el Notario
Draxel-Fischer

3. en su calidad de Notario Público

4. lleva el sello del Notario Ludwig Draxel-Fischer
en Ludwigshafen am Rhein

Certificado

5. en Frankenthal (Pfalz)

6. el 5 de octubre de 2009

7. por la Presidenta del Tribunal Regional

8. bajo el No. 91 Eb - 1026/09

9. Sello y nombre

10. Firma
En representación:



(Christian Köneke)
Juez del Tribunal Regional

Anotación de Gastos Notariales:
Tasa 12,00 €

SELLO: PRESIDENTE DEL TRIBUNAL REGIONAL EN FRANKENTHAL (PFALZ) *

Bogotá, D.C., 23 de octubre de 2009



Presente el señor **CARLOS ALBERTO GALFÓN GIRALDO**, domiciliado en Bogotá, identificado como aparece al pie de su firma y manifestó que está conforme con el contenido de esta escritura pública.-----

- HASTA AQUI LAS DECLARACIONES DEL

INTERESADO - -----

"Se advirtió al otorgante de esta escritura de leer la totalidad de su texto, a fin de verificar la exactitud de todos los datos en ella consignados, con el fin de aclarar, modificar o corregir lo pertinente antes de firmarla, la firma de la misma demuestra su aprobación total; en consecuencia, la notaria no asume ninguna responsabilidad por errores o inexactitudes establecidas con posterioridad a la firma del otorgante y de la Notaria. En tal caso, estos deben ser corregidos mediante el otorgamiento de una nueva escritura, suscrita por todos los que intervinieron en la inicial o por el actual titular del derecho y sufragados los gastos por los mismos (ARTICULO 35, DECRETO LEY 960 DE 1.970)".-----

LEIDO, el presente instrumento público por el otorgante y advertido de su Registro dentro del término legal, dio su asentimiento y en prueba de ello lo firma junto con la suscrita Notaria quien en esta forma lo autoriza.-----

DERECHOS \$ 41.610.00 ✓ -----

IVA 16% \$ 12.810.00 ✓ -----

El presente instrumento público se extendió y firmó en las hojas de papel notarial números: **AA / 42083377 - 42083376** ✓ -----

EN BLANCO... EN BLANCO

NOTARIA SEXTA
DE BOGOTÁ

EN BLANCO... EN BLANCO

Car

CARLOS ALBERTO GALLÓN GIRALDO

C.C. 19 066 425 Bw

TEL. 3457240

DIRECCIÓN. Cr. 4^a 72-3v, Bw



AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA SEXTA (6ª.) DE BOGOTÁ, D.C.

BRL. POD GEN. CAVELIER 6659/09.-

NOTARIA SEXTA
DE BOGOTÁ

ES FIEL Y VEINTISEIS COPIA (FOTOCOPIA) TOMADA DE LA ESCRITURA PUBLICA NUMERO 5883 DE FECHA 09 DE NOVIEMBRE DE 2009.

COPIA QUE EXPIDO EN 10 HOJAS RUBRICADAS EN SUS MARGENES , LA CUAL CARECE DE NOTAS DE REVOCATORIA, MODIFICACION O SUSTITUCION, POR TANTO SE PRESUME VIGENTE EL PODER EN ELLA CONTENIDO.

BOGOTA, D.C. 19 DE ABRIL DE 2011

RESOLUCION 01 DE 2008



MABEL ANDREA RODRIGUEZ DIAZ
NOTARIA SEXTA (E). DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C.



CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a No. 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

CESION

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

domiciliado(s) en

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es) de la invención:

Proppant

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y
transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

constituída y existente de conformidad con las leyes de

domiciliada en

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

Christopher M. Tanguay
2447 Norwood, Trenton, MI 48183
United States of America
Citizen of United States of America

John Erickson
16222 Windermere Circle, Southgate, MI 48195
United States of America
Citizen of United States of America

Victoria Manea
408 Wallace Ave, Bowling Green, OH 43402
United States of America
Citizen of United States of America

Jyh-Chiarng Huarng
48344 Manorwood Drive, Northville, MI 48168
United States of America
Citizen of United States of America

Rajesh Kumar
14266 Kingswood, Riverview, MI 48193
United States of America
Citizen of United States of America

Fikri Emrah Alemdaroglu
Theodor-Storm-Weg 1, 49448 Stemshorn
Germany
Citizen of Turkey

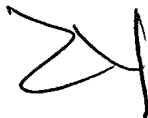
state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:

state as well, that assign, without reservations or limitations
in favour of

BASF SE

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of
Germany

domiciled in
67056 Ludwigshafen, Germany



todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada Compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia

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

25

Dado y firmado hoy	Given and signed this
Firma	Signature

/

Christopher M. Tanguay

/

John Erickson

/

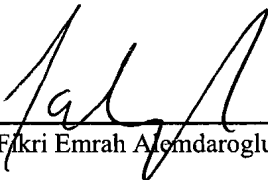
Victoria Manea

/

Jyh-Chiarng Huarng

/

Rajesh Kumar



Fikri Emrah Alendaroglu

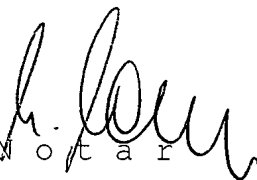
26

Nr. 114 der Urkundenrolle für 2010

Ich beglaubige die vorstehende, vor mir vollzogene Unterschrift des Herrn Dr. Fikri Emrah Alemdaroglu, geboren am 06. November 1979, wohnhaft Theodor-Storm-Weg 1, 49448 Stemshorn, ausgewiesen durch Türkischen Reisepass TR-U Nr. 929878.

Der Erschienene verneinte eine Vorbefassung gem. § 3 Abs. 1 Nr. 7, Abs. 2 BeurkG.

Lemförde, den 31. März 2010


Notar

Kostenrechnung

Wert: 5.000,00 €

Beglaubigungsgebühr §§ 141,32,45I

KostO 10,50 €

Dokumentenpauschale §§ 136,152

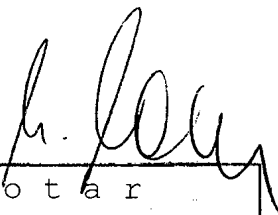
KostO 4,00 €

14,50 €

19 % MWSt.

2,76 €

17,26 €



Apostille

Notar

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land: Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde

2. ist unterschrieben von Hermann Kockers

3. in seiner/ihrer Eigenschaft als Notar

4. sie ist versehen mit dem Stempel/Siegel des/der
Notars Hermann Kockers in
Lemförde

Bestätigt

5. in Verden/Alt

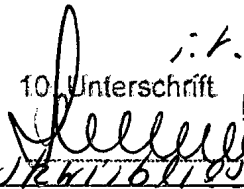
6. am 06. APR. 2010

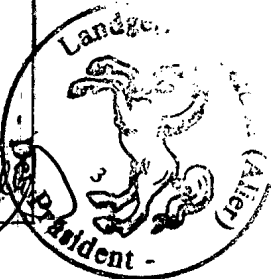
7. durch den Präsidenten des Landgerichts

8. unter Nr. 910 a 255/2010

9. Siegel/Stempel

10. Unterschrift


(21.12.2010)



27

La presente traducción oficial No. 0042/11 fue elaborada por Hernando Torres Barrera, Traductor e Intérprete Oficial, según Resolución 01305 de 1998 del Ministerio de Justicia y del Derecho.

A continuación se traduce una certificación notarial y una postilla en alemán, en un DOCUMENTO DE CESIÓN.

No. 114 del Registro Notarial para el año 2010

Certifico la autenticidad de la firma que antecede, puesta en mi presencia del señor Dr. Fikri Emrah Alemdaroglu, nacido el 6 de noviembre de 1979, residente en Theodor-Storm-Weg 1, 49448 Stemshorn, identificado con pasaporte turco No. 929878.

El compareciente negó una ocupación previa con el asunto objeto de la diligencia según Artículo 3, parágrafo 1, numeral 7, parágrafo 2 de la Ley de Autenticaciones Notariales (BeurkG).

Lemförde, 31 de marzo 2010


N o t a r i o

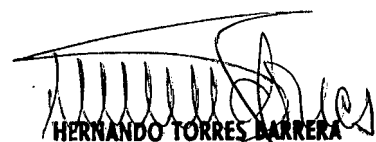
Cálculo de Gastos Notariales

Valor: 5.000,00 €

Tasa de autenticación SS 141,32,45I	KostO ¹	10,50 €
Suma global de documentos SS 136,152	KostO	4,00 €
		14,50 €
19 % IVA		2,76 €
		<u>17,26 €</u>


N o t a r i o

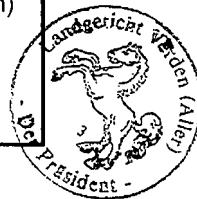
¹ Reglamento de Gastos Notariales


HERNANDO TORRES BARRERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 1305 MINJUSTICIA 1998

(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

- ## Certificado

- Firma (En representación de)
- 
- (Dr. Skwirblies)



063953
Ricardo Torres

THE

26 APR 1970

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES


HERNANDO TORRES BARRERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 1305 MINJUSTICIA 1998



[Handwritten signature]

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a No. 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

CESION

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

domiciliado(s) en

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s) inventor(es) de la invención:

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

constituida y existente de conformidad con las leyes de

domiciliada en

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

Christopher M. Tanguay
2447 Norwood, Trenton, MI 48183
United States of America
Citizen of United States of America

John Erickson
16222 Windermere Circle, Southgate, MI 48195
United States of America
Citizen of United States of America

Victoria Manea
408 Wallace Ave, Bowling Green, OH 43402
United States of America
Citizen of United States of America

Jyh-Chiarng Huarng
48344 Manorwood Drive, Northville, MI 48168
United States of America
Citizen of United States of America

Rajesh Kumar
14266 Kingswood, Riverview, MI 48193
United States of America
Citizen of United States of America

Fikri Emrah Alemdaroglu
Theodor-Storm-Weg 1, 49448 Stemshorn
Germany
Citizen of Turkey

I state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the invention:

Proppant

state as well, that assign, without reservations or limitations in favour of

BASF SE

a corporation constituted and existing in conformity with the laws of
Germany

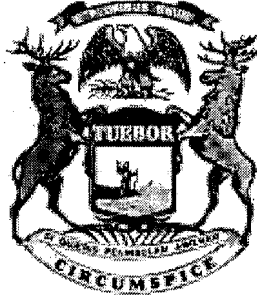
domiciled in
67056 Ludwigshafen, Germany

30

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada Compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia

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

State of Michigan



DEPARTMENT OF STATE

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: **UNITED STATES OF AMERICA**

This public document

2. has been signed by:

MARJORIE E ELLIS

3. acting in capacity of:

Michigan Notary Public

4. bears the seal of:

MARJORIE E ELLIS

WAYNE County, Michigan

CERTIFIED:

5. at Lansing, Michigan

6. the 5th of August, 2010

7. by Secretary of State, State of Michigan

8. NO. 65522-1-199212-OGS

9. Seal/Stamp:

10. Signature:



Terri Lynn Land

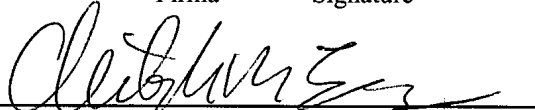
This certification attests only to the authenticity of the signature of the official who signed the affixed document, the capacity in which that official acted, and where appropriate, the identity of the seal or stamp which the document bears. This certification is not intended to imply that the contents of the document are correct, nor that they have the approval of the State of Michigan.

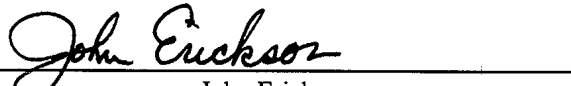
Dado y firmado hoy

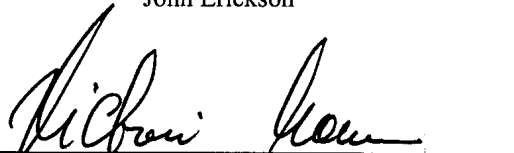
Given and signed this on 22 July 2010

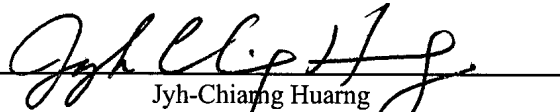
Firma

Signature


Christopher M. Tanguay


John Erickson


Victoria Manea

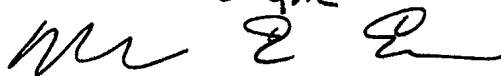

Jyh-Chiang Huang


Rajesh Kumar

Fikri Emrah Alemdaroglu

I certify that all of the above have signed the document
Assignment on July 22, 2010.

MARJORIE E. ELLIS
NOTARY PUBLIC, STATE OF MI
COUNTY OF WAYNE
MY COMMISSION EXPIRES Apr 8, 2013
ACTING IN COUNTY OF wayne


July 22, 2010.

Notarization and legalized by means of Apostille

© CAVELIER ABOGADOS
WPPODERE-343

CO Assignment Form 01 11/98



33

Traducción Oficial No. 2011/535 de un documento escrito en inglés el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Hilda Aguilera de Piedrahita, traductora oficial debidamente reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores y autorizada por el Ministerio de Justicia y del Derecho por Resolución No. 323 de 1980.

CESION

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

Christopher M. Tanguay
2447 Norwood, Trenton, MI 48183
Estados Unidos de América
Ciudadano de los Estados Unidos de América

John Erckson
16222 Windermere Circle, Southgate, MI 48195
Estados Unidos de América
Ciudadano de los Estados Unidos de América

Victoria Manea
408 Wallace Avenue, Bowling Green, OH 43402
Estados Unidos de América
Ciudadano de los Estados Unidos de América

Jyh-Chiarng Huarng
48344 Manorwood Drive, Northville, MI 48168
Estados Unidos de América
Ciudadano de los Estados Unidos de América

Rajesh Kumar
14266 Kingswood, Riverview, MI 48193
Estados Unidos de América
Ciudadano de los Estados Unidos de América

Fikri Emrah Alemdaroglu
Theodor-Storm-Weg 1, 49448 Stemshorn
Alemania
Ciudadano de los Turquía

declaramos bajo juramento ser únicos y verdaderos inventores de la invención:

AGENTE DE SOSTÉN

Declaramos así mismo que conocemos y transferimos, sin limitación, a favor de la sociedad BASF SE, constituida y existente de conformidad con las leyes de Alemania, domiciliada en 67056 Ludwigshafen, Alemania, 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.

Dado y firmado hoy 22 de Julio de 2010
Firma

TRADUCCION OFICIAL No. 2011/535
HILDA AGUILERA DE PIEDRAHITA
INTERPRETE OFICIAL
RES No. 323 DEL MIN. DE JUSTICIA

34

(Firmado)
Christopher M. Tanguay
(Firmado)
John Erckson
(Firmado)
Victoria Manea
(Firmado)
Jyh-Chiarng Huarng
(Firmado)
Rajesh Kumar

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

DOM. ABR 14 P 1:27

JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL GOBIERNO

063953

Hilda Aguilera
COPIA FIEL DEL APOBEC EN EL
DOCUMENTO ORIGINAL
LAS FIRMAS DE LOS CAS.

Fikri Emrah Alemdaroglu

Yo certifico que todos los anteriores han firmado el Documento de Cesión el 22 de Julio de 2010.

(Firmado)

Julio 22, 2010.

Sello a tinta: Marjorie E. Ellis, Notario Público, Estado de MI, Condado de Wayne, Mi Comisión expira el 8 de Abril de 2013. Ejerciendo en el Condado de Wayne

Estado de Michigan
Departamento de Estado
APOSTILLA

(Convención de la Haya de Octubre 5 de 1961)

1. País: Estados Unidos de América
2. Este documento público ha sido firmado por MARJORIE E. ELLIS
3. Actuando en calidad de Notario Público de Michigan
4. Lleva el sello/la estampilla de MARJORIE E. ELLIS, Condado de Wayne, Michigan.

CERTIFICADO

5. en Lansing, Michigan
6. el 25 de Marzo de 2011.
7. Por el Secretario del Estado, Estado de Michigan
8. No. **65522-1-199212-OGS**
9. Sello (Sello)
10. Firma (Firmado)
Terri Lynn Land

Esta certificación únicamente da fe de la autenticidad de la firma de l funcionario que firmó los documentos estampados, la capacidad en la cual el funcionario actúo, y cuando sea apropiado, la identidad del sello o estampilla que el documento lleva. Esta certificación no pretende ni implica que el contenido del documento sea correcto, ni que tenga la aprobación del Estado de Michigan

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual me remito, habiendo tenido a la vista el documento original.

Bogotá, Abril 13 de 2011.

Hilda Aguilera
TRADUCCION OFICIAL No. 2011/525.
HILDA AGUILERA DE PIEDRAHITA
INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 323 DEL MIN. DE JUSTICIA

35

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
6 May 2010 (06.05.2010)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2010/049467 A1

- (51) International Patent Classification:
C09K 8/80 (2006.01) C09K 8/62 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/EP2009/064244
- (22) International Filing Date:
29 October 2009 (29.10.2009)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
61/109,226 29 October 2008 (29.10.2008) US
61/229,093 28 July 2009 (28.07.2009) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): TANGUAY, Christopher, M. [US/US]; 2447 Norwood, Trenton, MI 48183 (US). ERICKSON, John [US/US]; 16222 Windermere Circle, Southgate, MI 48195 (US). MANEA, Victoria [US/US]; 408 Wallace Ave, Bowling Green, OH 43402 (US). HUARNG, Jyh-Chiarng [US/US]; 48344 Manorwood Drive, Northville, MI 48168 (US). KUMAR, Rajesh [US/US]; 14266 Kingswood, Riverview, MI 48193 (US).
- (74) Common Representative: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii))

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 2010/049467 A1

(54) Title: A PROPPANT

(57) Abstract: A proppant comprises a particle and a polycarbodiimide coating disposed on the particle. The polycarbodiimide coating comprises the reaction product of a polymeric isocyanate and a monomeric isocyanate, in the presence of a catalyst. A method of forming the proppant comprises the steps of providing the particle, providing the polymeric isocyanate, providing the monomeric isocyanate, providing the catalyst, reacting the polymeric isocyanate and the monomeric isocyanate in the presence of the catalyst to form the polycarbodiimide coating, and coating the particle with the polycarbodiimide coating.

AGENTE DE SOSTÉN

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención en general se refiere a un agente de sostén y un método para formar el agente de sostén. Más específicamente, la presente invención se refiere a un agente de sostén que comprende una partícula y un recubrimiento dispuesto sobre la partícula, y que se usa durante la fractura hidráulica de una formación subterránea.

DESCRIPCIÓN DEL ARTE RELACIONADO

Las necesidades de energía doméstica en los Estados Unidos actualmente dejan atrás los recursos de energía ampliamente accesibles, lo que ha forzado a una mayor dependencia de combustibles a base de petróleo extranjeros, tales como petróleo y gas. Al mismo tiempo, los recursos de energía existentes en los Estados Unidos están actualmente infrautilizados, en parte debido a los métodos no eficientes de obtención de petróleo y gas y un deterioro de la calidad de materia prima tales como combustibles a base de petróleo no refinados.

Los combustibles a base de petróleo se obtienen normalmente a partir de reservorios subterráneos a través de un pozo. Los combustibles a base de petróleo actualmente se obtienen a partir de reservorios de baja permeabilidad a través de la fractura hidráulica de formaciones subterráneas, tales como cuerpos de roca que tienen grados variables de porosidad y permeabilidad. La fractura hidráulica potencia la producción al crear fracturas que emanan del reservorio subterráneo o pozo, y provee aumento en los canales de flujo para combustibles a base de petróleo. Durante la fractura hidráulica, se bombean fluidos vehículo diseñados especialmente a alta presión y velocidad hacia el interior del reservorio subterráneo para provocar fracturas en las formaciones subterráneas. Un agente de apoyo, es decir, un agente de sostén, se mezcla con los fluidos vehículo para mantener las fracturas abiertas cuando la fractura hidráulica está completa. El agente de sostén normalmente comprende una partícula y un recubrimiento dispuesto sobre la partícula. El agente de sostén permanece en su lugar en las fracturas una vez que se elimina la alta presión, y por lo tanto mantiene abiertas las fracturas para potenciar el flujo de combustible a base de petróleo hacia el interior del pozo. En consecuencia, el agente de sostén aumenta la obtención de combustible a base de petróleo al crear un canal de soporte de alta permeabilidad a través del cual puede fluir combustible a base de petróleo.

Sin embargo, muchos agentes de sostén existentes exhiben una estabilidad no adecuada al calor para aplicaciones de alta temperatura y presión, por ej., pozos y reservorios subterráneos que tienen temperaturas mayores que 70°F y presiones, es decir, tensiones de cierres, mayores que 7.500 psi. Es decir, muchos agentes de sostén existentes comprenden recubrimientos, tales como recubrimientos epoxi o fenólicos, que rompen o cortan la partícula de un modo no controlado cuando se exponen a dichas temperaturas y presiones elevadas. Además, muchos agentes de sostén existentes no incluyen agentes activos, tales como microorganismos y catalizadores, para mejorar la calidad del combustible a base de petróleo recuperado del reservorio subterráneo.

Además, muchos agentes de sostén existentes comprenden recubrimientos que tienen una resistencia inadecuada a la trituración. Es decir, muchos agentes de sostén existentes comprenden recubrimientos no uniformes que incluyen defectos, tales como separaciones o hendiduras, que contribuyen a la ruptura y/o falla prematura del recubrimiento. Dado que el recubrimiento normalmente provee un efecto de amortiguación para el agente de sostén y distribuye en forma pareja las altas presiones alrededor del agente de sostén, la ruptura prematura y/o falla del recubrimiento socava la resistencia a la trituración del agente de sostén. Los agentes de sostén triturados no pueden abrir y apuntalar fracturas en forma efectiva y con frecuencia contribuyen producir impurezas en los combustibles a base de petróleo no refinados en forma de partículas de polvo.

Más aún, muchos agentes de sostén existentes también exhiben patrones de consolidación impredecibles y sufren permeabilidad inadecuada en los pozos, es decir, el grado hasta el cual el agente de sostén permite el flujo de combustibles a base de petróleo. Es decir, muchos agentes de sostén existentes tienen una permeabilidad más baja y dificultan el flujo de combustible a base de petróleo. Además, muchos agentes de sostén existentes se consolidan en paquetes agregados, casi sólidos, no permeables de agentes de sostén y evitan el flujo adecuado y la obtención de combustibles a base de petróleo de los reservorios subterráneos.

Además, muchos agentes de sostén existentes no son compatibles con fluidos vehículo de baja viscosidad que tienen viscosidades de menos de alrededor de 3.000 cps a 80 °C. Los fluidos vehículo de baja viscosidad normalmente se bombean hacia el interior de los pozos a presiones más altas que los fluidos vehículo de alta viscosidad para asegurar la fractura apropiada de la formación subterránea. En consecuencia, muchos recubrimientos existentes fallan mecánicamente, es decir,

cortan la partícula, cuando se expone a altas presiones o reaccionan químicamente con fluidos vehículo de baja viscosidad y se degradan.

Finalmente, muchos agentes de sostén existentes están recubiertos a través de procesos de recubrimiento no económicos y por lo tanto contribuyen a aumentar los costos de producción. Es decir, muchos agentes de sostén existentes requieren múltiples capas de recubrimientos, lo que produce procesos de recubrimiento costosos y que insumen mucho tiempo.

Debido a la incompetencia de agentes de sostén existentes, todavía permanece una oportunidad de lograr un agente de sostén mejorado.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION Y VENTAJAS

La presente invención provee un agente de sostén para la fractura hidráulica una formación subterránea. El agente de sostén comprende una partícula y un recubrimiento, normalmente un recubrimiento de policarbodiimida, dispuesto sobre la partícula. La presente invención provee, además, un método para formar el agente de sostén que comprende la partícula y el recubrimiento de policarbodiimida dispuesto sobre la partícula. El método comprende los pasos de proveer la partícula, suministrando el recubrimiento de policarbodiimida, y recubriendo la partícula con el recubrimiento de policarbodiimida. También se provee un método de fracturar en forma hidráulica una formación subterránea.

De manera ventajosa, el agente de sostén de la presente invención mejora el rendimiento por sobre los agentes de sostén anteriores. El rendimiento del agente de sostén es atribuible al recubrimiento de policarbodiimida. Además, el agente de sostén de la presente invención se forma eficientemente, requiriendo menos recursos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Otras ventajas de la presente invención se apreciarán ampliamente, como se entiende mucho mejor con referencia a la siguiente descripción detallada cuando se considera en conexión con el dibujo anexo en el cual:

La Figura 1 es un gráfico que ilustra la composición química de varias mezclas de mixtures de isocianato monomérico (LUPRANATE® M) e isocianato polimérico (LUPRANATE® M20).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención incluye un agente de sostén, un método para formar, o preparar, el agente de sostén, un método de fracturar en forma hidráulica una formación subterránea, y un método de filtrado de un fluido. El agente de sostén se usa normalmente, en conjunción con un vehículo líquido, fracturar en forma hidráulica

la formación subterránea que define un reservorio subterráneo (por ej., un pozo o reservorio mismo). Aquí, el agente de sostén abre apuntalando las fracturas en la formación subterránea luego de la fractura hidráulica. En una realización, el agente de sostén también puede usarse para filtrar combustibles a base de petróleo no refinados, por ej., petróleo en bruto, en fracturas para mejorar la calidad de materia prima para refinerías. Sin embargo, se debe apreciar que el agente de sostén de la presente invención también puede tener aplicaciones que van más allá de la fractura hidráulica y filtración de petróleo en bruto, incluyendo, aunque sin carácter limitativo, filtración de agua y césped artificial.

El agente de sostén comprende una partícula y un recubrimiento dispuesto sobre la partícula. El recubrimiento se describe adicionalmente a continuación. Aunque la partícula puede ser de cualquier tamaño, la partícula normalmente tiene una distribución del tamaño de partículas de malla desde 10 hasta 100, más normalmente malla 20 hasta 70, según la medición realizada de acuerdo con técnicas estándar de medición de tamaño usando la Serie de Tamices de Estados Unidos. Es decir, la partícula normalmente tiene un tamaño de partícula de desde 149 hasta 2.000, más normalmente de desde 210 hasta 841, μm . Las partículas que tienen dichos tamaños de partículas permiten el uso de menos recubrimiento, permiten que el recubrimiento se aplique a la partícula a una viscosidad inferior, y permiten que el recubrimiento esté dispuesto sobre la partícula con mayor uniformidad y completitud cuando se compara con partículas que tienen otros tamaños de partícula.

Aunque la forma de la partícula no es crítica, las partículas que tienen una forma esférica normalmente imparten un aumento menor en la viscosidad a la composición de la fractura hidráulica que las partículas que tienen otras formas, como se indica a continuación en mayor detalle. La composición de la fractura hidráulica es una mezcla que comprende el fluido vehículo y el agente de sostén. Normalmente, la partícula es o bien redonda o levemente esférica.

La partícula normalmente contiene menos de 1 parte en peso de humedad, basado en 100 partes en peso de la partícula. Las partículas que contienen más de 1 parte en peso de humedad normalmente interfieren con las técnicas de generación de tamaño y evitan el recubrimiento uniforme de la partícula.

Las partículas apropiadas para los fines de la presente invención incluyen cualquier partícula conocida para usar durante la fractura hidráulica, filtración de agua, o preparación de césped artificial. Ejemplos no limitativos de partículas apropiadas incluyen minerales, cerámicas tales como partículas de cerámica sinterizadas, arenas,

cáscaras de nuez, gravilla, restos de minas, cenizas de carbón, rocas, restos de hornos de fundición, tierra diatomácea, carbón activado triturado, micas, aserrín, virutas de madera, partículas resinosas, partículas poliméricas, y combinaciones de los anteriores.

La arena es una partícula preferida y cuando se aplica en esta tecnología se refiere a ella comúnmente como arena frac, o de fractura. Ejemplos de arenas apropiadas incluyen, sin carácter limitativo, arena de Arizona, arena de Wisconsin, arena de Brady, y arena de Ottawa. Debe apreciarse que otras partículas no mencionadas aquí también pueden ser apropiadas para los fines de la presente invención. En base al costo y disponibilidad, materiales inorgánicos tales como arena y partículas de cerámica sinterizadas son normalmente las favorecidas para aplicaciones que no requieren filtración.

Un ejemplo específico de una arena que es apropiada como una partícula para los fines de la presente invención es la arena de Arizona. La arena de Arizona se encuentra provista al mercado por BASF Corporation of Florham Park, New Jersey. La arena de Arizona es un grano natural que deriva de la acción del clima y erosión de rocas pre-existentes. Esta arena es normalmente áspera y es bastante esférica. Otra arena apropiada para los fines de esta invención es arena de Ottawa, provista al mercado por U. S. Silica Company de Berkeley Springs, WV. Una arena de Arizona particularmente preferida para aplicación en esta invención es arena de Arizona tamaño 20/40, y una arena de Ottawa particularmente preferida es arena de Ottawa tamaño 40/70.

Ejemplos específicos de partículas apropiadas de cerámica sinterizadas incluyen, sin carácter limitativo, óxido de aluminio, sílice, bauxita, y combinaciones de los anteriores. La partícula de cerámica sinterizada puede incluir además aglutinantes símil arcilla.

Un agente activo también puede incluirse en la partícula. En este contexto, los agentes activos apropiados incluyen, sin carácter limitativo, compuestos orgánicos, microorganismos, y catalizadores. Ejemplos específicos de microorganismos incluyen, sin carácter limitativo, microorganismos anaeróbicos, microorganismos aeróbicos, y combinaciones de los anteriores. Un microorganismo apropiado para los fines de la presente invención se encuentra provista al mercado por LUCA Technologies de Golden, Colorado. Ejemplos específicos de catalizadores apropiados incluyen catalizadores de craqueo catalítico de fluidos, catalizadores de hidroprocesamiento, y combinaciones de los anteriores. Los catalizadores de craqueo catalítico de fluidos

normalmente se seleccionan para aplicaciones que requieren gas de petróleo y/o la producción de gasolina a partir de petróleo en bruto. Los catalizadores de hidroprocesamiento normalmente se seleccionan para aplicaciones que requieren producción de gasolina y/o kerosene a partir de petróleo en bruto. También se apreciará que otros catalizadores, orgánicos o inorgánicos, no mencionados aquí también pueden ser apropiadas para los fines de la presente invención.

Dichos agentes activos adicionales son normalmente los favorecidos para aplicaciones que requieren filtración. Como ejemplo, las arenas y partículas de cerámica sinterizadas normalmente son útiles como una partícula pasa soporte y sostén de fracturas abiertas en la formación subterránea que define el reservorio subterráneo, y, como agente activo, los microorganismos y catalizadores son normalmente útiles para eliminar impurezas de petróleo en bruto o agua. Hasta ahora, una combinación de arenas/partículas de cerámica sinterizadas y microorganismos/catalizadores como agentes activos se prefieren particularmente para filtración de petróleo en bruto o agua.

Las partículas apropiadas para los fines de la presente invención pueden incluso formarse a partir de resinas y polímeros. Ejemplos específicos de resinas y polímeros para la partícula incluyen, sin carácter limitativo, poliuretanos, policarbodiimidas, poliureas, acrílicos, polivinilpirrolidonas, acrilonitrilo-butadieno estirenos, poliestirenos, cloruros de polivinilos, fluoroplásticos, polisulfuros, nylon, y combinaciones de los anteriores.

Como se indicó con anterioridad, el agente de sostén también incluye el recubrimiento. El recubrimiento normalmente provee a la partícula de protección para las temperaturas operativas y presiones en la formación subterránea y/o reservorio subterráneo. Además, el recubrimiento normalmente protege a la partícula contra tensiones de cierres ejercidas por la formación subterránea. El recubrimiento también normalmente protege a la partícula de condiciones ambientales y minimiza la desintegración y/o formación de polvo de la partícula. En algunas realizaciones, el recubrimiento también puede proveer al agente de sostén de la reactividad química y/o capacidad de filtración deseadas. Como se indicó con anterioridad, el recubrimiento está dispuesto sobre la partícula. Como se usa aquí, la terminología "dispuesto sobre" abarca "dispuesto alrededor de" la partícula y también tanto el recubrimiento parcial como completo de la partícula con el recubrimiento.

El recubrimiento se selecciona normalmente del grupo de recubrimientos de poliuretano, recubrimientos de poliurea, recubrimientos de policarbodiimida,

recubrimientos con base de formaldehído, y combinaciones de los anteriores. Con preferencia, el recubrimiento es un recubrimiento de policarbodiimida. Sin embargo, debe apreciarse que otros recubrimientos no mencionadas aquí también pueden ser apropiadas para los fines de la presente invención. El recubrimiento normalmente se selecciona en base a las propiedades deseadas y las condiciones operativas esperadas del agente de sostén.

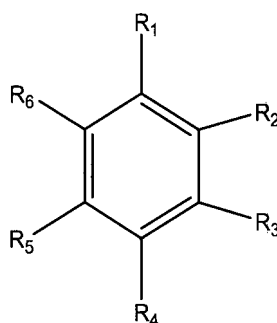
En una realización, el recubrimiento es un recubrimiento de poliuretano. Los recubrimientos de poliuretano normalmente se seleccionan para aplicaciones de temperatura y presión inferiores, por ej., aplicaciones que requieren temperaturas de menos de 123°C y presiones de menos de 7.500 psi. Los recubrimientos de poliuretano también son normalmente ventajosos en base al costo cuando se compara con otras selecciones de recubrimiento.

El recubrimiento de poliuretano comprende un producto de reacción de un componente isocianato y un componente reactivo con isocianato. Los componentes de isocianato apropiados incluyen cualquiera conocido en el arte. Sin embargo, el componente isocianato normalmente se selecciona del grupo de diisocianato difenilmetano monomérico (MMDI), MDI polimérico (pMDI), MDI modificada con carbodiimida, diisocianato de tolueno (TDI), y combinaciones de los anteriores. Una persona con experiencia en el arte normalmente selecciona el componente isocianato en base a economía y aptitud. Por ejemplo, los pMDIs normalmente ofrecen alta densidad de entrecruzamiento y viscosidad moderada. En forma alternativa, MMDIs y TDIs normalmente ofrecen baja viscosidad y alto contenido de NCO con baja funcionalidad nominal. El componente isocianato se encuentra provista al mercado por BASF Corporation de Florham Park, New Jersey, con el nombre comercial Lupranate®.

El componente isocianato normalmente tiene una viscosidad de desde 1 hasta 3.000, más normalmente desde 20 hasta 700, y mucho más normalmente desde 50-300 cps a 25 °C para permitir el mezclado adecuado y para permitir que el componente isocianato se aplique en forma ideal tales como por aspersión, a la partícula. Además, el componente isocianato normalmente tiene una funcionalidad nominal de desde 1 hasta 5, más normalmente desde 1,5 hasta 4, y mucho más normalmente desde 2,0 hasta 2,7 para permitir la reacción efectiva del componente isocianato con el componente reactivo con isocianato. Normalmente, el componente isocianato tiene un contenido de NCO de desde 20% hasta 50%, más normalmente desde 25% hasta 40%, y mucho más normalmente desde 30% hasta 33% para

proveer excelente densidad de entrecruzamiento molecular del componente isocianato para asistir en la formación del recubrimiento de poliuretano. El contenido de NCO antes mencionado provee, además, el componente isocianato con enlaces químicos optimizados por unidad de masa para mejorar la eficiencia económica.

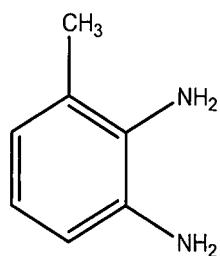
El componente reactivo con isocianato puede incluir una poliamina, aunque más comúnmente incluye un poliol. En una realización, el poliol deriva de un iniciador de dipropilenglicol. En otra realización, el poliol deriva de un iniciador basado en amina aromática e incluye sustituyentes de óxido de alquileo. Ejemplos de óxidos de alquileo apropiados para dichos sustituyentes incluyen, sin carácter limitativo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de amileno, mezclas de óxido de alquileo - tetrahidrofurano, epihalohidrinatos, y aralquileo estireno, y combinaciones de los anteriores. Ejemplos de iniciadores basados en amina aromática que son apropiados para la presente invención incluyen, sin carácter limitativo, compuestos que tienen la estructura general:



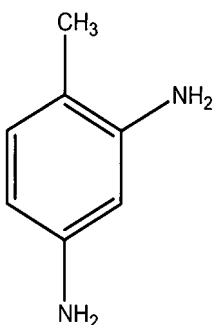
donde R₁ incluye uno de un grupo alquilo, un grupo amina, y un hidrógeno, y cada uno de R₂-R₆ incluye en forma independiente uno de un grupo amina y un hidrógeno, en tanto por lo menos uno de R₁-R₆ es un grupo amina. Como se indica aquí, la terminología "grupo amina" se refiere a R-N-H y NH₂. Por lo tanto, debe apreciarse que R₁ puede ser cualquiera de un grupo alquilo, un grupo amina, o hidrógeno, o cualquier compuesto incluyendo combinaciones de los anteriores. También se apreciará que R₂-R₆ no son necesariamente idénticos y cada uno puede incluir un grupo amina o hidrógeno.

El iniciador basado en amina aromática puede incluir una toluen diamina representada por las siguientes estructuras:

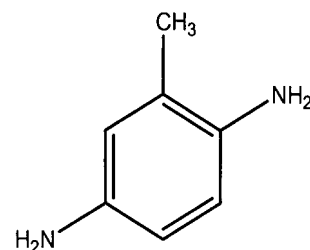
4A



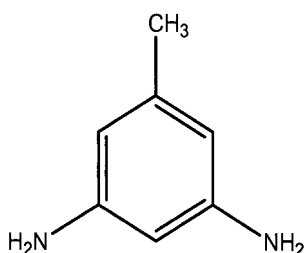
2,3-toluen diamina



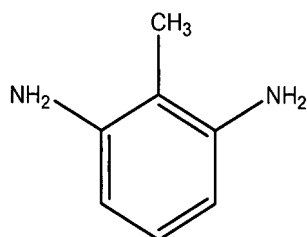
2,4-toluen diamina



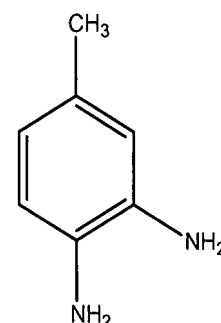
2,5-toluen diamina



3,5-toluen diamina



2,6-toluen diamina



3,4-toluen diamina

Es decir, la toluen diamina incluye, sin carácter limitativo, 2,3-toluendiamina, 2,4-toluendiamina, 2,5-toluendiamina, 2,6-toluendiamina, 3,4-toluendiamina, 3,5-toluendiamina, y mezclas de los anteriores.

El polirol normalmente tiene una viscosidad desde 50 hasta 20.000, más normalmente desde 5.000 hasta 17.000, y mucho más normalmente desde 10.000 hasta 15.000 cps a 25 °C para permitir el polirol que se asperjará sobre la partícula. El polirol puede almacenarse y calentarse en el rango de temperatura de desde 60 hasta 80°F. El polirol también normalmente tiene una funcionalidad nominal desde 1 hasta 7, más normalmente desde 2 hasta 6, y mucho más normalmente desde 2 hasta 4 para permitir la reacción efectiva del polirol con el componente isocianato y reducir el costo del polirol. Normalmente, el polirol tiene un número de OH desde 15 hasta 1000, más normalmente desde 300 hasta 600, incluso más normalmente desde 350 hasta 500, y mucho más normalmente desde 380 hasta 450 para maximizar la densidad de entrecruzamiento del recubrimiento de poliuretano.

En particular, en una realización, el polirol es un polirol de poliéter iniciado por amina. En otra realización, el polirol es un polirol de poliéter iniciado por alcohol trifuncional. También se apreciará que el componente reactivo con isocianato puede comprender más de un polirol. Los polioles apropiados se proveen al mercado por BASF Corporation de Florham Park, New Jersey, con el nombre comercial Pluracol®.

El componente reactivo con isocianato también puede incluir un entrecruzador. El entrecruzador normalmente acopla cadenas poliméricas en el recubrimiento de poliuretano. Por lo tanto, el entrecruzador está normalmente presente en el componente reactivo con isocianato para modificar la dureza y reduce el encogimiento del recubrimiento de poliuretano. El entrecruzador normalmente tiene un número hidroxilo de desde 800 hasta 1.200 mg de KOH/g. Los entrecruzadores apropiados incluyen cualquier entrecruzador conocido en el arte tales como, por ejemplo, dietilenglicol y dietanolamina en agua.

El componente reactivo con isocianato puede comprender, además, un componente aditivo. Los componentes aditivos apropiados incluyen, sin carácter limitativo, tensioactivos, agentes de soplado, agentes de bloqueo, colorantes, pigmentos, diluyentes, solventes, aditivos funcionales especializados tales como antioxidantes, estabilizantes ultravioletas, biocidas, promotores de adhesión, agentes anti-estática, retardadores de fuego, fragancias y combinaciones del grupo. Por ejemplo, un pigmento permite que el recubrimiento se evalúe visualmente para determinar el espesor y la integridad y pueda proveer varias ventajas de comercialización. Además, los agentes de soplado físico y agentes de soplado químico normalmente se seleccionan para los recubrimientos de poliuretano que requieren formación de espuma. Es decir, en una realización, el recubrimiento puede comprender un recubrimiento de espuma dispuesto sobre la partícula. Nuevamente, se entenderá que la terminología "dispuesto sobre" abarca tanto el recubrimiento parcial como completo de la partícula por el recubrimiento, un recubrimiento de espuma en este caso. El recubrimiento de espuma es normalmente útil para aplicaciones que requieren un contacto potenciado entre el agente de sostén y petróleo en bruto. Es decir, el recubrimiento de espuma normalmente define microcanales y aumenta un área superficial para contacto entre el petróleo en bruto y el catalizador y/o microorganismo. El recubrimiento de espuma normalmente se selecciona del grupo de recubrimientos de espuma de poliuretano, recubrimientos de espuma de poliurea, y combinaciones de los anteriores. En una realización, el recubrimiento dispuesto sobre la partícula es un recubrimiento de espuma de poliuretano.

Un tensioactivo está normalmente presente como o en el componente aditivo para aplicaciones que incluyen el recubrimiento de espuma de poliuretano. En dichas realizaciones, el tensioactivo está normalmente presente para controlar la estructura celular y mejorar la estabilidad del recubrimiento de espuma de poliuretano y para

mejorar la miscibilidad de los componentes. Los tensioactivos apropiados incluyen cualquier tensioactivo conocido en el arte, tales como siliconas y nonilfenol etoxilatos. Normalmente, el tensioactivo es una silicona que se selecciona de acuerdo con la reactividad del polirol.

Un agente de soplado está normalmente presente en el componente aditivo del componente reactivo con isocianato para facilitar la formación del recubrimiento de espuma de poliuretano. Es decir, como se conoce en el arte, durante una reacción de espuma de poliuretano entre el componente isocianato y el componente reactivo con isocianato, el agente de soplado promueve la liberación de un gas de soplado que forma vacíos celulares en el recubrimiento de espuma de poliuretano. El agente de soplado puede ser un agente de soplado físico o un agente de soplado químico.

La terminología "agente de soplado físico" se refiere a agentes de soplado que no reaccionan químicamente con el componente isocianato y/o el componente reactivo con isocianato para proveer un gas de soplado. El agente de soplado físico puede ser gas o líquido. El agente de soplado físico líquido normalmente se evapora en un gas cuando se calienta, y normalmente vuelve al estado líquido cuando se enfría. El agente de soplado físico normalmente reduce la conductividad térmica del recubrimiento de espuma de poliuretano. Los agentes de soplado físico apropiados para los fines de la presente invención pueden incluir hidrofluorocarburos (HFCs), hidrocarburos, y combinaciones de los anteriores. Los agentes de soplado físico mucho más comunes normalmente tienen un potencial de desprovisión de ozono cero.

La terminología "agente de soplado químico" se refiere a agentes de soplado que reaccionan químicamente con el componente isocianato o con otros componentes para liberar un gas para formación de espuma. Ejemplos de agentes de soplado químico que son apropiados para los fines de la presente invención incluyen ácido fórmico, agua, y combinaciones de los anteriores. Un ejemplo específico de un agente de soplado que es apropiado para los fines de la presente invención es el agua.

El componente aditivo del componente reactivo con isocianato también puede incluir un agente de bloqueo. El agente de bloqueo está normalmente presente en el componente aditivo para demorar el tiempo de formación de crema y aumentar el tiempo de curado del recubrimiento de espuma de poliuretano. Los agentes apropiados de bloqueo normalmente se seleccionan de acuerdo con la reactividad del componente isocianato. Normalmente, el agente de bloqueo es un ácido polimérico, es decir, un polímero con unidades reiteradas y múltiples grupos funcionales ácidos.

El componente reactivo con isocianato normalmente además comprende un

ff

componente catalizador. El componente catalizador está normalmente presente en el componente reactivo con isocianato para catalizar la reacción de formación de espuma de poliuretano entre el componente isocianato y el componente reactivo con isocianato. Debe apreciarse que el componente catalizador normalmente no se consume en la reacción de formación de espuma de poliuretano entre el componente isocianato y el componente reactivo con isocianato. Es decir, el componente catalizador normalmente participa en, aunque no se consume por la reacción de formación de espuma de poliuretano flexible. El componente catalizador pueden incluir cualquier catalizador apropiado o mezclas de catalizadores conocidos en el arte. Ejemplos de catalizadores apropiados incluyen, sin carácter limitativo, catalizadores de gelación, por ej., catalizadores cristalinos en dipropilenglicol; catalizadores de soplado, por ej., bis(dimetilaminoetil)éter en dipropilenglicol; y catalizadores de estaño, por ej., octoato de estaño.

En otra realización, el recubrimiento es recubrimiento de poliurea. Los recubrimientos de poliurea normalmente se seleccionan para aplicaciones de temperatura y presión más elevadas, por ejemplo cuando el agente de sostén se expone a temperaturas mayores que 123 ° C y a presiones mayores que 7.500 psi.

El recubrimiento de poliurea comprende un producto de reacción del componente isocianato y una amina. La amina puede incluir cualquier amina conocida en el arte. La amina normalmente incluye, sin carácter limitativo, aminas primarias y secundarias, aminas alifáticas, y/o alifáticas cíclicas. La amina puede incluir cualquier grupo funcional adicional conocido en el arte incluyendo, aunque sin carácter limitativo, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos alquilo, grupos cíclicos, grupos aromáticos, y combinaciones de los anteriores. Se entenderá que la amina también puede incluir una amida. Si la amina incluye la amida, la amida puede ser de cualquier tipo conocido en el arte. Normalmente la amida incluye, sin carácter limitativo, amidas de poliéster obtenidas a partir de polímeros de ácidos o anhídridos carboxílicos saturados o insaturados, amino-alcoholes multifuncionales saturados o insaturados, y combinaciones de los anteriores. En todas las realizaciones de la presente invención, se contempla que cualquier amina o amida conocida en el arte puede utilizarse.

Ejemplos específicos de aminas apropiadas incluyen, sin carácter limitativo, dietiltoluendiamina; diaminas aromáticas tales como N,N'-Bis(1-metilpropil)-1,4-bencendiamina y 4,4'-Bis(sec-butilamina)difenilmetano; poliéter diaminas; etilendiamina; isoforona diaminas; metan diaminas tales como 4,4'-d ciclohexil metano diamina y 4,4'-di-metilciclohexil metan diamina; polioxipropilenglicol amino-terminado; y

propoxilato de glicerina amino-terminado.

Debe apreciarse que el recubrimiento de poliurea también puede comprender el producto de reacción del componente isocianato, la amina, y el componente aditivo que se indicó con anterioridad. Por ejemplo, en una realización, el recubrimiento de poliurea se define además como un recubrimiento de espuma de poliurea y comprende un agente de soplado físico y/o químico.

En una realización preferida, el recubrimiento es un recubrimiento de polycarbodiimida. El recubrimiento de polycarbodiimida normalmente se selecciona para aplicaciones que requieren excelente estabilidad de recubrimiento y adhesión a la partícula. Como ejemplo, el recubrimiento de polycarbodiimida es particularmente aplicable cuando el agente de sostén se expone a fuerzas significativas de compresión y/o corte, y temperaturas superiores a los 500°F en la formación subterránea y/o reservorio subterráneo definido por la formación. El recubrimiento de polycarbodiimida es en general viscoso a la naturaleza sólida, dependiendo del peso molecular, normalmente es escasamente soluble o insoluble en solventes orgánicos. Cualquier recubrimiento de polycarbodiimida apropiado puede usarse para los fines de la presente invención.

Normalmente, el recubrimiento de polycarbodiimida se forma haciendo reaccionar un isocianato en presencia de un catalizador. El recubrimiento de polycarbodiimida puede ser el producto de reacción de un tipo de isocianato. Sin embargo, para esta invención, el recubrimiento de polycarbodiimida es con preferencia el producto de reacción de por lo menos dos isocianatos diferentes de manera tal que el isocianato presentado con anterioridad se define como un primer isocianato y un segundo isocianato que es diferente del primer isocianato. Obviamente, el recubrimiento de polycarbodiimida puede ser el producto de reacción de más de dos isocianatos.

El isocianato puede ser cualquier tipo de isocianato conocido por aquellas personas con experiencia en el arte. El isocianato puede ser un poliisocianato que tiene dos o más grupos funcionales, por ej., dos o más grupos funcionales NCO. Los isocianatos apropiados para los fines de la presente invención incluyen, sin carácter limitativo, isocianatos alifáticos y aromáticos. En varias realizaciones, el isocianato se selecciona del grupo de difenilmetan diisocianatos (MDIs), difenilmetan diisocianatos poliméricos (pMDIs), diisocianatos de toluenos (TDIs), diisocianatos de hexametileno (HDIs), diisocianatos isoforona (IPDIs), y combinaciones de los anteriores.

El isocianato puede ser un pre polímero de isocianato. El pre polímero de

isocianato es normalmente un producto de reacción de un isocianato y un poliol y/o una poliamina. El isocianato usado en el pre polímero puede ser cualquier isocianato como se describió con anterioridad. El poliol usado para formar el pre polímero normalmente se selecciona del grupo de etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butano diol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol, biopoliol, y combinaciones de los anteriores. La poliamina usada para formar el pre polímero normalmente se selecciona del grupo de etilen diamina, toluen diamina, diaminodifenilmetano y polimetilen polifenilen poliaminas, aminoalcoholes, y combinaciones de los anteriores. Ejemplos de aminoalcoholes apropiados incluyen etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, y combinaciones de los anteriores.

Los isocianatos específicos que pueden usarse para preparar el recubrimiento de policarbodiimida incluyen, sin carácter limitativo, toluilen diisocianato; 4,4'-difenilmetan diisocianato; m-fenilen diisocianato; 1,5-naftalen diisocianato; 4-cloro-1; 3-fenilen diisocianato; tetrametilen diisocianato; hexametilen diisocianato; 1,4-diciclohexil diisocianato; 1,4-ciclohexil diisocianato, 2,4,6-toluilen triisocianato, 1,3-diisopropilfenilen-2,4-diisocianato; 1-metil-3,5-dietilfenilen-2,4-diisocianato; 1,3,5-trietilfenilen-2,4-diisocianato; 1,3,5-triisopropilfenilen-2,4-diisocianato; 3,3'-dietil-bisfenil-4,4'-diisocianato; 3,5,3',5'-tetraetil-difenilmetano-4,4'-diisocianato; 3,5,3',5'-tetraisopropildifenilmetano-4,4'-diisocianato; 1-etil-4-etoxi-fenil-2,5-diisocianato; 1,3,5-trietil bencen-2,4,6-triisocianato; 1-etil-3,5-diisopropil bencen-2,4,6-triisocianato y 1,3,5-triisopropil bencen-2,4,6-triisocianato. Otros recubrimientos de policarbodiimida apropiados también pueden prepararse a partir de diisocianatos aromáticos o isocianatos que tienen uno o dos sustituyentes arilo, alquilo, aralquilo o alcoxi donde por lo menos uno de estos sustituyentes has por lo menos dos átomos de carbono. Ejemplos específicos de isocianatos apropiados incluyen LUPRANATE[®] L5120, LUPRANATE[®] M, LUPRANATE[®] ME, LUPRANATE[®] MI, LUPRANATE[®] M20, y LUPRANATE[®] M70, todos provistos al mercado por BASF Corporation de Florham Park, NJ.

Como se indicó con anterioridad, múltiples isocianatos pueden hacerse reaccionar para formar el recubrimiento de policarbodiimida. Cuando uno o más isocianatos se hacen reaccionar para formar el recubrimiento de policarbodiimida, las propiedades físicas del recubrimiento de policarbodiimida, tales como dureza, resistencia, dureza, deslizamiento, y fragilidad pueden también balancearse y optimizarse.

En una realización particularmente preferida, el primer isocianato además se

50

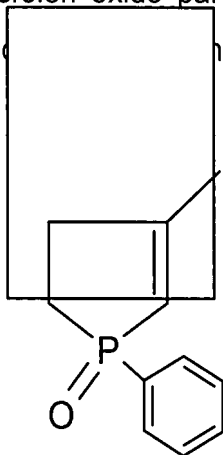
define como un isocianato polimérico, y el segundo isocianato se define además como un isocianato monomérico. Como tal, una mezcla de LUPRANATE[®] M20 y LUPRANATE[®] M puede hacerse reaccionar para formar el recubrimiento de policarbodiimida. LUPRANATE[®] M20 comprende isocianato poliméricos, tales como difenil metano diisocianato polimérico, y también comprende isocianatos monoméricos. LUPRANATE[®] M comprende solo isocianatos monoméricos. Como se conoce en el arte, a isocianato monomérico incluye, sin carácter limitativo, 2,4'-difenilmetano diisocianato (2,4'-MDI) y 4,4'-difenilmetano diisocianato (4,4'-MDI). Como también se sabe bien en el arte, isocianato polimérico incluye isocianatos con dos o más anillos aromáticos. Varias mezclas de LUPRANATE[®] M y LUPRANATE[®] M20 se ilustran en la Figura 1. LUPRANATE[®] M20 tiene un contenido de NCO de alrededor de 31,5 por ciento en peso y LUPRANATE[®] M tiene un contenido de NCO de alrededor de 33,5 por ciento en peso.

Aumentar la cantidad de LUPRANATE[®] M20 en la mezcla aumenta la cantidad de MDI polimérico en la mezcla, y aumentar la cantidad de MDI polimérico en la mezcla afecta las propiedades físicas del recubrimiento de policarbodiimida. Por ejemplo, en una realización, una mezcla de LUPRANATE[®] M20 y LUPRANATE[®] M se hace reaccionar para formar el recubrimiento de policarbodiimida. En general, aumentar la cantidad de LUPRANATE[®] M20 y reducir una cantidad de LUPRANATE[®] M en la mezcla forma un recubrimiento de policarbodiimida que es más duro, más resistente, y no se desliza significativamente; sin embargo, el recubrimiento de policarbodiimida también puede ser frágil. Del mismo modo, reducir la cantidad de LUPRANATE[®] M20 y aumentar la cantidad de LUPRANATE[®] M en la mezcla en general reduce la fragilidad pero aumenta el deslizamiento del recubrimiento de policarbodiimida.

En una realización particularmente preferida, el isocianato polimérico, tales como LUPRANATE[®] M20, normalmente se hace reaccionar en una cantidad de desde alrededor de 20 hasta alrededor de 100, más normalmente desde alrededor de 40 hasta alrededor de 80, mucho más normalmente desde alrededor de 60 hasta alrededor de 70, por ciento en peso y el isocianato monomérico, tales como LUPRANATE[®] M, normalmente se hace reaccionar in una cantidad de desde alrededor de 20 hasta alrededor de 80, más normalmente desde alrededor de 25 hasta alrededor de 60, mucho más normalmente desde alrededor de 30 hasta alrededor de 40, por

ciento en peso, ambos en base a un peso total combinado de los isocianatos monoméricos y poliméricos. Incluso en otra realización preferida, el isocianato polimérico y el isocianato monomérico reaccionan en una proporción en peso de 4:1 hasta 1:4, más normalmente 2,5:1 hasta 1:1, y incluso más normalmente 2,0:1, para formar el recubrimiento de policarbodiimida.

El uno o más isocianatos normalmente se calientan en presencia del catalizador para formar el recubrimiento de policarbodiimida. El catalizador puede ser cualquier tipo de catalizador conocido por aquellas personas con experiencia en el arte. En general, el catalizador se selecciona del grupo de compuestos fosforosos, amidas terciarias, compuestos metálicos alcalinos, sales metálicas de ácido carboxílico, compuestos metálicos orgánicos no alcalinos, y combinaciones de los anteriores. Por ejemplo, el uno o más isocianatos pueden calentarse en presencia de un compuesto fosforoso para formar el recubrimiento de policarbodiimida. Ejemplos apropiados del compuesto fosforoso incluyen, sin carácter limitativo, óxidos de fosfoleno tales como 3-metil-1-fenil-2-fosfolen óxido, 1-fenil-2-fosfolen-1-óxido, 3-metil-1-2-fosfolen-1-óxido, 1-etil-2-fosfolen-1-óxido, 3-metil-1-fenil-2-fosfolen-1-óxido, y sus 3-fosfolen isómeros. Un fosfolen óxido particularmente apropiado es 3-metil-1-fenil-2-fosfolen óxido, representado por la siguiente estructura:



En una realización particularmente preferida, 3-metil-1-fenil-2-fosfolen oxide está normalmente presente in el recubrimiento de policarbodiimida in una cantidad de desde mayores que alrededor de 1 hasta alrededor de 100 PPM, más normalmente de desde alrededor de 2 hasta alrededor de 750 PPM, y mucho más normalmente de desde alrededor de 3 hasta alrededor de 500 PPM.

Los recubrimientos de policarbodiimida específicos que son aptos para los fines de la presente invención incluyen, sin carácter limitativo, monómeros, oligómeros, y polímeros de diisopropilcarbodiimida, dicitlohexilcarbodiimida, metil-ter-butylcarbodiimida, 2,6-dietilfenil carbodiimida; di-orto-tolil-carbodimida; 2,2'-dimetil

difenil carbodiimida; 2,2'-diisopropil-difenil carbodiimida; 2-dodecil-2'-n-propil-difenilcarbodiimida; 2,2'-dietoxi-difenil dicloro-difenilcarbodiimida; 2,2'-ditolil-difenil carbodiimida; 2,2'-dibenzil-difenil carbodiimida; 2,2'-dinitro-difenil carbodiimida; 2-etil-2'-isopropil-difenil carbodiimida; 2,6,2',6'-tetraetil-difenil carbodiimida; 2,6,2',6'-tetrasecundario-butil-difenil carbodiimida; 2,6,2',6'-tetraetil-3,3'-dicloro-difenil carbodiimida; 2-etil-ciclohexil-2-isopropilfenil carbodiimida; 2,4,6,2',4',6'-hexaisopropil-difenil carbodiimida; 2,2'-dietil-diciclohexil carbodiimida; 2,6,2',6' -tetraisopropil-diciclohexil carbodiimida; 2,6,2',6'tetraetil-diciclohexy) carbodiimida y 2,2'-diclorodiclohexil carbodiimida; 2,2'-dicarboxi difenil carbodiimida; 2,2'-diciano-difenil carbodiimida y similares.

El recubrimiento de policarbodiimida está normalmente presente in el agente de sostén in una cantidad de desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 10, más normalmente de desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 7,5, y mucho más normalmente de desde alrededor de 1,0 hasta alrededor de 6,0, por ciento en peso en base a 100 partes en peso de la partícula.

El recubrimiento de policarbodiimida puede formarse in-situ donde el recubrimiento de policarbodiimida está dispuesto sobre la partícula durante la formación del recubrimiento de policarbodiimida. Dicho de un modo diferente, los componentes del recubrimiento de policarbodiimida normalmente están combinados con la partícula y el recubrimiento de policarbodiimida está dispuesto sobre la partícula.

Sin embargo, en una realización un recubrimiento de policarbodiimida se forma y algún tiempo después se aplica a, por ej., se mezcla con, la partícula y se expone a temperaturas superiores a los 100°C para recubrir la partícula y formar el agente de sostén. De manera ventajosa, esta realización permite que el recubrimiento de policarbodiimida se forme en una ubicación diseñada para manejar químicos, bajo el control de personal experimentado en el manejo de elementos químicos. Una vez formado, el recubrimiento de policarbodiimida puede transportarse a otra ubicación, aplicarse a la partícula, y calentarse. Otras ventajas de esta realización incluyen tiempos más rápidos de ciclos de recubrimiento con arena, menos generación de CO₂ durante el recubrimiento de la partícula, y uso reducido del catalizador. Además de las ventajas descritas con anterioridad, hay numerosas ventajas logísticas y prácticas asociadas con esta realización. Por ejemplo, si el recubrimiento de policarbodiimida se aplica a la partícula, por ej., arena frac, el recubrimiento de policarbodiimida puede aplicarse inmediatamente después de la fabricación de la arena frac, cuando la arena

frac ya se encuentra a una temperatura elevada, eliminando la necesidad de volver a calentar el recubrimiento de policarbodiimida y la arena frac, de este modo reduciendo la cantidad de energía requerida para formar el agente de sostén.

En esta realización, el isocianato se mezcla con el catalizador para formar una mezcla de reacción. Los isocianatos particularmente preferibles incluyen, sin carácter limitativo, LUPRANATE[®] M20, LUPRANATE[®] M, y mezclas de los anteriores. Un catalizador particularmente apropiado es 3-metil-1-fenil-2-fosfolen óxido. La mezcla de reacción se calienta y se forma un recubrimiento de policarbodiimida. Un tiempo de reacción de la mezcla de reacción depende de una temperatura a la cual se mantiene la mezcla de reacción, presión, y una cantidad de catalizador in la mezcla de reacción. A medida que avanza el tiempo de reacción, la formación del recubrimiento de policarbodiimida procede y aumenta un peso molecular y la viscosidad del recubrimiento de policarbodiimida. Luego del tiempo de reacción, una mezcla del recubrimiento de policarbodiimida en formación, se enfría el adicional de isocianato y catalizador, en un estado fundido. Esta mezcla solidifica a temperatura ambiente. Normalmente, la mezcla del recubrimiento de policarbodiimida, el isocianato y el catalizador, ahora en estado sólido, cristalino, se procesa en varios tamaños y/o se lleva a polvo. La mezcla del recubrimiento de policarbodiimida, el isocianato, y el catalizador, ahora un sólido similar termoplástico puede aplicarse a la partícula. La mezcla del recubrimiento de policarbodiimida, el isocianato y el catalizador se aplica a la partícula, por ej., se mezcla con la partícula, y se calienta durante una cantidad predeterminada de tiempo a una temperatura mayor que 100°C, para formar el agente de sostén que comprende el recubrimiento de policarbodiimida dispuesto sobre la partícula.

Como se indicó con anterioridad, el recubrimiento de policarbodiimida se forma normalmente haciendo reaccionar un isocianato, o isocianatos, en presencia de un catalizador. Sin embargo, se entenderá que el recubrimiento de policarbodiimida puede formarse a partir de otros reactivos que no son isocianatos. Solo como un mero ejemplo, el recubrimiento de policarbodiimida de esta invención puede formarse con ureas, por ej., tioureas, como reactivos. Otros ejemplos de reactivos apropiados para la formación de policarbodiimida se describen en "Chemistry and Technology of Carbodiimides", Henri Ulrich, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, West Sussex, Inglaterra (2007), cuya descripción se incorpora aquí a modo de referencia en su totalidad.

En otra realización, el recubrimiento es un recubrimiento con base de

formaldehído. Los recubrimiento con base de formaldehído normalmente se seleccionan para aplicaciones que requieren excelente dureza. Los recubrimiento con base de formaldehído pueden seleccionarse en forma adicional del grupo de recubrimientos de resol aldehído-fenol, recubrimientos que contienen polímero de novolac aldehído-fenol, recubrimientos de furano, recubrimientos de melamina-formaldehído, recubrimientos de urea-formaldehído, y combinaciones de los anteriores.

En una realización, el recubrimiento con base de formaldehído es un recubrimiento de resol aldehído-fenol. El recubrimiento de resol aldehído-fenol normalmente incluye un producto de reacción de un fenol, un aldehído, y un compuesto hidroxil alifático que contiene dos o más grupos hidroxil por molécula. Ejemplos de fenoles apropiados incluyen cualquier fenol conocido en el arte que puede usarse en la formación de recubrimientos fenólicos, incluyendo fenoles sustituidos y fenol no sustituido. Los fenoles sustituidos apropiados incluyen, sin carácter limitativo, fenoles sustituidos por alquilo, fenoles sustituidos por arilo, fenoles sustituidos por cicloalquilo, fenoles sustituidos por cicloalqueno, fenoles sustituidos por alcoxi, fenoles sustituidos por arilo, y fenoles sustituidos por halógeno.

Ejemplos de aldehídos apropiados para los fines de la presente invención incluyen, sin carácter limitativo, formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, furfural, benzaldehído, y formaldehído. Los aldehídos apropiados normalmente contienen desde 1 hasta 8 átomos de carbono. Normalmente, el aldehído es formaldehído.

Ejemplos de compuestos hidroxil alifáticos que contienen dos o más grupos hidroxil por molécula tienen un número de hidroxilo de desde 200 hasta 1.850 mg de KOH/g. Los compuestos hidroxil alifático apropiado incluyen etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, glicerol, sorbitol, y polioles de poliéter que tienen números de hidroxilo mayores que alrededor de 200. Normalmente, el compuesto hidroxil alifático es glicerol.

Un exceso en moles de aldehído por mol de fenol se usa normalmente para preparar el recubrimiento de resol aldehído-fenol. El recubrimiento de resol aldehído-fenol normalmente tiene una relación molar de fenol a aldehído desde alrededor de 1:1 hasta alrededor de 1:3, más normalmente desde alrededor de 1:1 hasta alrededor de 1:1,95.

En otra realización, el recubrimiento con base de formaldehído es un recubrimiento que contiene polímero novolac de aldehído-fenol. El recubrimiento que contiene polímero novolac de aldehído-fenol normalmente incluye un producto de

SS

reacción de un compuesto fenólico y un aldehído en presencia de un catalizador ácido. Dichos compuestos fenólicos incluyen cualquiera de los fenoles que se indicó con anterioridad. Los aldehídos apropiados incluyen cualquiera conocido en el arte, incluyendo, aunque sin carácter limitativo, formalina, paraformaldehído, formaldehído, acetaldehído, furfural, y benzaldehído. Normalmente, el aldehído es formaldehído. Los catalizadores ácidos apropiados incluyen ácidos minerales fuertes tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, y ácido clorhídrico, y ácidos orgánicos tales como ácido oxálico y ácido para toluensulfónico. El recubrimiento que contiene polímero novolac de aldehído-fenol normalmente tiene una relación molar de fenol a aldehído de desde alrededor de 1:0,85 hasta alrededor de 1:0,4.

En otra realización, el recubrimiento con base de formaldehído es un recubrimiento de furano. El recubrimiento de furano normalmente incluye un producto de reacción de urea formaldehído y furfural alcohol; urea formaldehído, fenol formaldehído, y furfural alcohol; fenol formaldehído y furfural alcohol; o formaldehído y furfural alcohol. Normalmente, el recubrimiento de furano incluye el producto de reacción de urea formaldehído y furfural alcohol.

En otra realización, el recubrimiento con base de formaldehído es un recubrimiento de formaldehído-melamina. El recubrimiento de formaldehído-melamina normalmente incluye un producto de reacción de un resol y una melamina. Los resoles apropiados y melaminas incluyen cualquiera conocida en el arte.

En otra realización, el recubrimiento con base de formaldehído es un recubrimiento de formaldehído-urea. El recubrimiento de formaldehído-urea incluye un producto de reacción de un monómero de urea y un monómero de formaldehído. Los monómeros de urea y monómeros de formaldehído apropiados incluyen cualquiera conocido en el arte. Normalmente, el monómero de urea y el monómero de formaldehído se hacen reaccionar a una relación en moles de formaldehído a urea de desde alrededor de 1,1:1 hasta alrededor de 4:1, más normalmente de desde alrededor de 2,1:1 hasta 3,2:1.

El recubrimiento también puede definirse además como de liberación controlada. Es decir, el recubrimiento puede disolverse sistemáticamente y/o hidrolizarse de un modo controlado para exponer la partícula a los combustibles a base de petróleo en reservorio subterráneo. El recubrimiento normalmente se disuelve en forma gradual de un modo consistente durante un período de tiempo predeterminado para reducir el espesor del recubrimiento. Esta realización es especialmente útil para aplicaciones que utilizan el agente activo tal como el

microorganismo y/o el catalizador. Es decir, el recubrimiento es normalmente de liberación controlada para aplicaciones que requieren filtración de combustibles a base de petróleo o agua.

En cualquier realización que incluye el entrecruzamiento con un componente isocianato, por ejemplo en realizaciones que incluyen el recubrimiento de poliuretano, el recubrimiento de policarbodiimida, o el recubrimiento de poliurea, el recubrimiento normalmente exhibe excelente falta de humectación en presencia de agua, según la medición realizada de acuerdo con métodos de medición de ángulo de contacto estándares conocidos en el arte. El recubrimiento normalmente tiene un ángulo de contacto de más de 90° y puede categorizarse como hidrofóbico. En consecuencia, el agente de sostén de dicha realización normalmente flota en forma parcial en el reservorio subterráneo y es normalmente útil para aplicaciones que requieren recubrimiento de espumas.

El recubrimiento de esta invención puede estar entrecruzado donde se cura antes de bombear el del agente de sostén hacia el interior del reservorio subterráneo, o el recubrimiento puede ser curable por lo cual el recubrimiento se cura en el reservorio subterráneo debido a las condiciones inherentes allí. Estos conceptos se describen a continuación en mayor detalle.

El agente de sostén de la presente invención puede comprender la partícula encapsulada con un recubrimiento entrecruzado. El recubrimiento entrecruzado normalmente provee resistencia a la trituración, o resistencia, para el agente de sostén y evita la aglomeración del agente de sostén. Dado que el recubrimiento entrecruzado se cura antes de que el agente de sostén se bombee en un reservorio subterráneo, el agente de sostén normalmente no se tritura ni aglomera incluso bajo condiciones de temperatura y presión elevadas.

En forma alternativa, el agente de sostén de la presente invención puede comprender la partícula encapsulada con un recubrimiento curable. El recubrimiento curable normalmente se consolida y cura debajo de la superficie. El recubrimiento curable normalmente no está entrecruzado, es decir, curado, antes que el agente de sostén se bombee hacia el interior del reservorio subterráneo. En su lugar, el recubrimiento curable normalmente se cura bajo las condiciones de presión y temperatura elevadas en el reservorio subterráneo. Los agentes de sostén que comprende la partícula encapsulada con el recubrimiento curable se usan con frecuencia para condiciones de presión y temperatura elevadas.

De un modo adicional, los agentes de sostén que comprende la partícula

SA

encapsulada con el recubrimiento curable pueden clasificarse como agentes de sostén curables, agentes de sostén curables debajo de la superficie y agentes de sostén parcialmente curables. Los agentes de sostén curables debajo de la superficie normalmente se curan enteramente en el reservorio subterráneo, mientras que los agentes de sostén parcialmente curables normalmente se curan en forma parcial antes de ser bombeados hacia el interior del reservorio subterráneo. Los agentes de sostén parcialmente curables luego se curan normalmente en forma completa en el reservorio subterráneo. El agente de sostén de la presente invención puede ser curable debajo de la superficie o parcialmente curable.

Múltiples capas del recubrimiento pueden aplicarse a la partícula para formar el agente de sostén. Como tal, el agente de sostén de la presente invención puede comprender una partícula que tiene un recubrimiento entrecruzado dispuesto sobre la partícula y un recubrimiento curable dispuesto sobre el recubrimiento entrecruzado, y vice versa.

El agente de sostén puede incluir además un promotor de adhesión que contiene silicio. Este promotor de adhesión también se denomina comúnmente en el arte como un agente de acoplamiento o como un agente aglutinante. El promotor de adhesión une el recubrimiento a la partícula. Más específicamente, el promotor de adhesión normalmente tiene grupos silano órgano funcionales para mejorar la adhesión del recubrimiento a la partícula. Sin limitarse a la teoría, se cree que el promotor de adhesión permite la unión covalente entre la partícula y el recubrimiento. En una realización, la superficie de la partícula se activa con el promotor de adhesión al aplicar el promotor de adhesión a la partícula antes de recubrir la partícula con el recubrimiento. En esta realización, el promotor de adhesión pueden aplicarse a la partícula por una amplia variedad de técnicas de aplicación incluyendo, aunque sin carácter limitativo, asperjado, inmersión de la partículas en el recubrimiento, etc. En otra realización, el promotor de adhesión puede incorporarse dentro del recubrimiento. Como tal, la partícula se expone simplemente luego al promotor de adhesión cuando el recubrimiento se aplica a la partícula. El promotor de adhesión es útil para aplicaciones que requieren excelente adhesión del recubrimiento a la partícula, por ejemplo, en aplicaciones donde el agente de sostén se somete a fuerzas de corte en un entorno acuoso. El uso del promotor de adhesión provee adhesión del recubrimiento a la partícula de manera tal que el recubrimiento permanecerá adherido a la superficie de la partícula incluso si el agente de sostén, incluyendo el recubrimiento, la partícula, o ambos, se fractura debido a la tensión de cierre.

Ejemplos de promotores de adhesión apropiados, que contienen silicio, incluyen, sin carácter limitativo, glicidoxipropiltrimetoxisilano, aminoetilaminopropiltrimetoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, vinilbencilaminoetilaminopropiltrimetoxisilano, glicidoxipropilmetildietoxisilano, cloropropiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, tetraethoxisilano, metildimetoxisilano, bis-triethoxisililpropyldisulfidosilano, bis-triethoxisililpropyltetrasulfidosilano, feniltriethoxisilano, aminosilanos, y combinaciones de los anteriores.

Ejemplos específicos de promotores de adhesión apropiados incluyen, sin carácter limitativo, Silquest™ A1100, Silquest™ A1110, Silquest™ A1120, Silquest™ 1130, Silquest™ A1170, Silquest™ A-189, y Silquest™ Y9669, todos provistos al mercado por Momentive Performance Materials de Albany, NY. Un agente humectante particularmente preferido que contiene silicio es Silquest™ A1100, es decir, gamma-aminopropiltriethoxisilano. El agente humectante que contiene silicio puede estar presente en el agente de sostén en una cantidad de desde alrededor de 0,001 hasta alrededor de 10, normalmente desde alrededor de 0,01 hasta alrededor de 7,5, y más normalmente desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 5, por ciento en peso, en base a 100 partes en peso del recubrimiento de policarbodiimida.

El recubrimiento en esta invención también puede incluir el agente activo ya descrito con anterioridad en el contexto de la partícula. En otras palabras, el agente activo puede estar incluido en el recubrimiento en forma independiente de la partícula. Una vez más, los agentes apropiados activos incluyen, sin carácter limitativo compuestos orgánicos, microorganismos, y catalizadores. El recubrimiento puede incluir otros aditivos, activos o de otro modo, tales como agentes humectantes, tensioactivos, y similares.

El agente de sostén de la presente invención normalmente exhibe excelente estabilidad al calor para aplicaciones de alta presión y temperatura, por ej., temperaturas mayores que 100°C, normalmente mayores que 250°C, más normalmente mayores que 350°C, y incluso más normalmente mayores que 500°C, y/o presiones (independiente de las temperaturas descritas con anterioridad) mayores que 7.500 psi, normalmente mayores que 10.000 psi, más normalmente mayores que 12.500 psi, y incluso más normalmente mayores que 15.000 psi. El agente de sostén de esta invención no sufre la falla completa del recubrimiento debido al corte o degradación cuando se expone a dichas temperaturas y presiones.

Además, con el recubrimiento de esta invención, el agente de sostén

normalmente exhibe excelente resistencia a la trituración, también denominada comúnmente resistencia a la trituración. Con esta resistencia a la trituración, el recubrimiento del agente de sostén es uniforme y sustancialmente no contiene defectos, tales como separaciones o hendiduras, que con frecuencia contribuyen a la ruptura prematura y/o falla del recubrimiento. En particular, el agente de sostén exhibe a resistencia a la trituración de 15% o menos de finos máximos según la medición realizada de acuerdo con American Petroleum Institute (API) RP60 a presiones que oscilan desde 7500 hasta 15000 psi, incluyendo a presiones de estrés específicas de 7500, 10000, 12500, y 15000 psi. Cuando la arena de Arizona 20/40 se utiliza como la partícula, una resistencia preferida a la trituración asociada con el agente de sostén de esta invención es de 10% o menos, con mayor preferencia 5% o menos, de finos máximos según la medición realizada de acuerdo con API RP60 al mismo rango de presión por tensión y presiones de estrés específico descritos con anterioridad. Cuando se usa arena de Ottawa 40/70 como la partícula, una resistencia preferida a la trituración asociadas con el agente de sostén de esta invención es de 8% o menos, con mayor preferencia 5% o menos, de finos máximos según la medición realizada de acuerdo con API RP60 al mismo rango de presión por tensión y presiones de estrés específico descritos con anterioridad. La resistencia mucho más común a la trituración de este agente de sostén es 2% o menos de finos máximos según la medición realizada de acuerdo con API RP60 a 8000 psi y 10000 psi. El recubrimiento de esta invención normalmente provee un efecto de amortiguación para el agente de sostén y distribuye en forma pareja altas presiones, por ej., tensiones de cierres, alrededor del agente de sostén. Por lo tanto, el agente de sostén de la presente invención en forma efectiva abre apuntalando fracturas y minimiza impurezas indeseadas en combustibles a base de petróleo no refinados en la forma de partículas de polvo.

Aunque puede personalizarse de acuerdo con la selección del fluido vehículo, el agente de sostén normalmente tiene una gravedad específica de desde 0,1 hasta 3,0, más normalmente desde 1,0 hasta 2,0. Una persona con experiencia en el arte normalmente selecciona la gravedad específica del agente de sostén de acuerdo con la gravedad específica del fluido vehículo y si se desea que el agente de sostén sea liviano o sustancialmente neutralmente boyante en el fluido vehículo seleccionado. En particular, se desea que la gravedad específica del agente de sostén sea menor de la gravedad específica del fluido vehículo para minimizar la decantación del agente de sostén en el fluido vehículo. Además, en base a la falta de humectación del recubrimiento incluyendo entrecruzados de isocianato como se indicó con anterioridad,

el agente de sostén de dicha realización normalmente tiene una densidad aparente, es decir, una masa por volumen unitario de agente de sostén a granel, también conocida como densidad a granel, de desde 2,0 hasta 3,0, más normalmente desde 2,3 a 2,7, g/cm³ de acuerdo con API Recommended Practices RP60 para evaluar agentes de sostén. Se considera que la falta de humectación del recubrimiento puede contribuir a la flotación del agente de sostén dependiendo de la selección del fluido vehículo en el pozo.

Además, el agente de sostén normalmente minimiza la consolidación impredecible. Es decir, el agente de sostén solo se consolida, si todos, en un modo deseado, predecible de acuerdo con la selección de fluido vehículo y temperaturas y presiones operativas. Además, el agente de sostén es normalmente compatible con fluidos vehículo de baja viscosidad que tienen viscosidades de menos de alrededor de 3.000 cps a 80 °C y es normalmente sustancialmente libre de falla mecánica y/o degradación mecánica cuando se expone a los fluidos vehículo y presiones elevadas. Finalmente, el agente de sostén está normalmente recubierto a través de procesos de recubrimiento económicos y normalmente no requieren múltiples capas de recubrimiento, y por lo tanto minimiza los costos de producción.

Como se indicó con anterioridad, la presente invención provee, además, el método para formar, o preparar, el agente de sostén. Para este método, se proveen la partícula y el recubrimiento, con preferencia el recubrimiento de policarbodiimida, y la partícula se recubre con el recubrimiento de policarbodiimida. El paso de recubrir la partícula con el recubrimiento de policarbodiimida se describe adicionalmente a continuación.

Para proveer el recubrimiento de policarbodiimida, el isocianato se hace reaccionar, normalmente en presencia del catalizador. La reacción del isocianato forma las formas del recubrimiento de policarbodiimida. Como se indica en ciertas realizaciones a continuación, el isocianato puede hacerse reaccionar para formar el recubrimiento de policarbodiimida antes del recubrimiento real de la partícula; en forma alternativa, el isocianato puede hacerse reaccionar para formar el recubrimiento de policarbodiimida en forma simultánea con el recubrimiento real de la partícula.

Como ocurre con todos los demás componentes que pueden usarse en el método de la presente invención (por ej., la partícula), el isocianato y catalizador son sólo como se describió con anterioridad con respecto al recubrimiento de policarbodiimida. El isocianato es con preferencia el producto de reacción del primer y segundo isocianatos descritos con anterioridad donde el primer y segundo isocianatos

se definen, además, con preferencia como un isocianato polimérico y un isocianato monomérico, respectivamente. En forma adicional, como se describió con anterioridad, el isocianato monomérico y polimérico preferido se hacen reaccionar en una relación en peso de 4:1 hasta 1:4, más normalmente 2,5:1 hasta 1:1, e incluso más normalmente 2,0:1, para formar el recubrimiento de policarbodiimida.

La partícula se recubre con el recubrimiento de policarbodiimida para formar el agente de sostén. El recubrimiento de policarbodiimida se aplica a la partícula para recubrir la partícula. La partícula puede calentarse en forma opcional hasta una temperatura mayor que 150°C antes de o en forma simultánea con el paso de recubrir la partícula con el recubrimiento de policarbodiimida. Un rango de temperatura preferido para calentar la partícula es 150-180°C. El calentamiento de la partícula lleva la temperatura de la partícula más cerca de una temperatura en la cual los componentes pueden reaccionar para formar el recubrimiento de policarbodiimida.

Pueden usarse varias técnicas para recubrir la partícula con el recubrimiento de policarbodiimida. Estas técnicas incluyen, sin carácter limitativo, mezclado, recubrimiento en sartén, recubrimiento en lecho fluidificado, co-extrusión, asperjado, formación in-situ del recubrimiento, y encapsulación con disco de centrifugado. La técnica para aplicar el recubrimiento a la partícula se selecciona de acuerdo con el costo, las eficiencias de producción y tamaño del lote.

En este método, el paso de la reacción del isocianato en presencia del catalizador para formar el recubrimiento de policarbodiimida y el paso de recubrir la partícula con el recubrimiento de policarbodiimida se conducen en forma colectiva en 20 minutos o menos, normalmente en 10 minutos o menos, más normalmente en 6 minutos o menos, y incluso más normalmente en 3 a 5 minutos.

Una vez recubierto, el agente de sostén puede calentarse para entrecruzar en forma adicional el recubrimiento de policarbodiimida. Donde el agente de sostén se calienta para entrecruzar adicionalmente el recubrimiento de policarbodiimida, el paso de la reacción del isocianato para formar el recubrimiento de policarbodiimida, el paso de recubrir la partícula con el recubrimiento de policarbodiimida, y del paso de calentar el agente de sostén para entrecruzar en forma adicional el recubrimiento de policarbodiimida se conducen en forma colectiva en 30 minutos o menos, normalmente en 20 minutos o menos, más normalmente en 10 minutos o menos, y incluso más normalmente en 6 minutos o menos.

En una realización, el recubrimiento está dispuesto sobre la partícula a través de mezclado en un recipiente, por ej., un reactor. En particular, los componentes

individuales del recubrimiento, por ej., el isocianato, la partícula, y en forma opcional el catalizador, se agregan al recipiente para formar una mezcla de reacción. Los componentes pueden agregarse en relaciones de peso iguales o desiguales. La mezcla de reacción normalmente se agita en una velocidad de agitador conforme a las viscosidades de los componentes. Además, la mezcla de reacción se calienta normalmente a una temperatura conforme a la tecnología de recubrimiento y el tamaño del lote. Por ejemplo, los componentes del recubrimiento normalmente se calientan desde a temperatura de alrededor de 70 °C hasta una temperatura de alrededor de 130 °C en 10 minutos o menos, dependiendo del tamaño del lote. Debe apreciarse que la técnica de mezclado puede incluir agregar componentes al recipiente en forma secuencial o concurrente. Además, los componentes pueden agregarse al recipiente en diferentes intervalos de tiempos y/o temperaturas.

En otra realización, el recubrimiento está dispuesto sobre la partícula a través de asperjado. En particular, los componentes individuales del recubrimiento se contactan en un dispositivo de aspersión para formar una mezcla de recubrimiento. La mezcla de recubrimiento luego se asperja sobre la partícula para formar el agente de sostén. El asperjado el recubrimiento sobre la partícula produce un recubrimiento uniforme, completo y libre de defectos dispuesto sobre la partícula. Por ejemplo, el recubrimiento es normalmente parejo y no está roto. El recubrimiento también normalmente tiene espesor adecuado e integridad aceptable, lo que permite para aplicaciones que requieren liberación controlada del agente de sostén en la fractura. El asperjado también normalmente produce un recubrimiento más delgado y más consistente dispuesto sobre la partícula cuando se compara con otras técnicas, y de este modo el agente de sostén se recubre en forma económica. El asperjado la partícula incluso permite un proceso de fabricación continua. La temperatura de aspersión normalmente la selecciona una persona con experiencia en el arte de acuerdo con la tecnología de recubrimiento y las condiciones de humedad ambiente. La partícula también puede calentarse para inducir el curado del recubrimiento. Además, una persona con experiencia en el arte normalmente asperja los componentes a una viscosidad conforme con la viscosidad de los componentes.

En otra realización, el recubrimiento está dispuesto sobre la partícula in-situ, es decir, en una mezcla de reacción que comprende los componentes del recubrimiento y la partícula. En esta realización, el recubrimiento se forma o se forma parcialmente el recubrimiento está dispuesto sobre la partícula. Los pasos de formación de recubrimiento in-situ normalmente incluyen proveer cada componente del

recubrimiento, suministrando la partícula, combinando los componentes del recubrimiento y la partícula, y disponiendo el recubrimiento sobre la partícula. La formación in-situ del recubrimiento normalmente permite costos de producción reducidos a modo de menos pasos de procesamiento cuando se compara con los métodos existentes para formar un agente de sostén.

El agente de sostén formado normalmente se prepara de acuerdo con el método como se indicó con anterioridad y se almacena en un lugar fuera de la planta antes de bombearse en la formación subterránea y el reservorio subterráneo. Como tal, el asperjado normalmente ocurre fuera del sitio de la formación subterránea y reservorio subterráneo. Sin embargo, debe apreciarse que el agente de sostén también puede prepararse inmediatamente antes de bombearse en la formación subterránea y el reservorio subterráneo. En este caso, el agente de sostén puede prepararse con un aparato de recubrimiento portátil en una ubicación en el sitio de la formación subterránea y reservorio subterráneo.

El agente de sostén es útil para la fractura hidráulica de la formación subterránea para potenciar la recuperación de petróleo y similares. En una operación típica de fractura hidráulica, se prepara una composición de la fractura hidráulica, es decir, una mezcla, que comprende el fluido vehículo, el agente de sostén, y en forma opcional varios otros componentes. El fluido vehículo se selecciona de acuerdo con las condiciones del pozo y se mezcla con el agente de sostén para formar la mezcla que es la composición de la fractura hidráulica. El fluido vehículo puede ser una amplia variedad de fluidos incluyendo, aunque sin carácter limitativo, kerosene y agua. Normalmente, el fluido vehículo es agua. Varios otros componentes que pueden agregarse a la mezcla incluyen, sin carácter limitativo, guar, polisacáridos, y otros componentes conocidos por los expertos en el arte.

La mezcla se bombea hacia el interior del reservorio subterráneo, que puede ser el pozo, para lograr que la formación subterránea se fracture. Más específicamente, se aplica presión hidráulica para introducir la composición de la fractura hidráulica bajo presión hacia el interior del reservorio subterráneo para crear o agrandar fracturas en la formación subterránea. Cuando la presión hidráulica se libera, el agente de sostén mantiene abiertas las fracturas, potenciando de este modo la capacidad de que las fracturas extraigan combustibles a base de petróleo u otros fluidos desde el reservorio subterráneo hacia el pozo.

Para el método de filtrado de un fluido, el agente de sostén de la presente invención se provee de acuerdo con el método para formar el agente de sostén como

se indicó con anterioridad. En una realización, el fluido puede ser un petróleo no refinado o similares. Sin embargo, debe apreciarse que el método de la presente invención puede incluir el filtrado de otros fluidos no mencionados aquí en forma específica, por ejemplo, aire, agua, o gas natural.

Para filtrar el fluido, la fractura en el reservorio subterráneo que contiene el petróleo no refinado, por ej., petróleo no filtrado en bruto, se identifica por medio de métodos conocidos en el arte de extracción de petróleo. El petróleo no refinado se obtiene normalmente a través de un reservorio subterráneo, tales como un pozo, y se provee como producto en bruto para refinerías para la producción de productos refinados tales como petróleo gaseoso, nafta, gasolina, kerosene, petróleo gaseoso, aceite lubricante, gas pesado y coque. Sin embargo, el petróleo en bruto que reside en los reservorios subterráneos incluye impurezas tales como azufre, iones de metales no deseables, alquitrán e hidrocarburos de alto peso molecular. Dichas impurezas dañan el equipamiento de las refinerías y extienden los ciclos de producción de las refinerías, y se desea minimizar dichas impurezas para evitar la ruptura del equipo de las refinerías, minimizar el tiempo de inactividad de los equipos de refinerías para mantenimiento y limpieza, y maximizar la eficiencia de los procesos de refinería. Por lo tanto, se desea el filtrado.

Para el método de filtrado, la composición de la fractura hidráulica se bombea hacia el interior del reservorio subterráneo de manera tal que la composición de la fractura hidráulica contacta el petróleo no filtrado en bruto. La composición de la fractura hidráulica normalmente se bombea hacia el interior del reservorio subterráneo a una velocidad y presión de manera tal que uno o más fracturas se forman en la formación subterránea. La presión dentro de la fractura en la formación subterránea puede ser mayor que 5.000, mayor que 7.000, o incluso mayor que 10.000 psi, y la temperatura dentro de la fractura es normalmente mayor que 70°F y puede elevarse hasta 375°F dependiendo de la formación subterránea particular y/o reservorio subterráneo.

Aunque no se requiere para el filtrado, es particularmente aconsejable que el agente de sostén sea un agente de sostén de liberación controlada. Con un agente de sostén de liberación controlada, mientras que la composición de la fractura hidráulica está dentro de la fractura, el recubrimiento del agente de sostén normalmente se disuelve en un modo controlado debido a la presión, temperatura, cambio del pH, y/o disolución en el fluido vehículo en un modo controlado, es decir, a liberación controlada. La disolución completa del recubrimiento depende del espesor

del recubrimiento y la temperatura y presión dentro de la fractura, pero normalmente ocurre dentro de 1 hasta 4 horas. Se entenderá que la terminología "disolución completa" en general significa que menos del 1% del recubrimiento permanece dispuesto sobre o alrededor de la partícula. La liberación controlada permite una exposición demorada de la partícula al petróleo en bruto en la fractura. En la realización en donde la partícula incluye el agente activo, tales como el microorganismo o catalizador, la partícula normalmente tiene sitios reactivos que deben contactar el fluido, por ej., el petróleo en bruto, en un modo controlado para filtrar o limpiar de otro modo el fluido. Si se implementa, la liberación controlada provee una exposición gradual de los sitios reactivos al petróleo en bruto para proteger los sitios activos de saturación. De un modo similar, el agente activo es normalmente sensible al contacto inmediato con oxígeno libre. La liberación controlada provee la exposición gradual del agente activo al petróleo en bruto para proteger el agente activo de la saturación por oxígeno libre, especialmente cuando el agente activo es un microorganismo o catalizador.

Para filtrar el fluido, la partícula, que es sustancialmente libre del recubrimiento luego de liberación controlada, hace contacto con el fluido, por ej., el petróleo en bruto. Se entenderá que la terminología "sustancialmente libre" significa que ha ocurrido la disolución completa del recubrimiento y, como se definió con anterioridad, menos de 1% del recubrimiento permanece dispuesto sobre o alrededor de la partícula. Esta terminología se usa comúnmente en forma indistinta con la terminología "disolución completa" como se describió con anterioridad. En una realización en la cual se utiliza un agente activo, luego del contacto con el fluido, la partícula normalmente filtra impurezas tales como azufre, iones de metales no deseados, alquitrán, y hidrocarburos de alto peso molecular obtenidos del petróleo en bruto a través de digestión biológica. Como se indicó con anterioridad, una combinación de arenas/partículas de cerámica sinterizadas y microorganismos/catalizadores son particularmente útiles para el filtrado del petróleo en bruto para proveer el adecuado soporte / sostén y también para filtrar, es decir, eliminar, impurezas. El agente de sostén por lo tanto normalmente filtra el petróleo en bruto al permitir la exposición demorada de la partícula al petróleo en bruto en la fractura.

El petróleo en bruto filtrado normalmente se extrae desde el reservorio subterráneo a través de la fractura, o fractures, en la formación subterránea a través de métodos conocidos en el arte de extracción de petróleo. El petróleo en bruto filtrado se provee normalmente a las refinerías de petróleo como materia prima, y la partícula normalmente permanece en la fractura.

En forma alternativa, en una fractura que está cercana a su final de vida, por ej., una fractura que contiene petróleo en bruto que no puede extraerse económicamente por métodos actuales de extracción de petróleo, la partícula puede usarse también para extraer gas natural como el fluido desde la fractura. La partícula, particularmente donde se utiliza un agente activo, digiere hidrocarburos por contacto de los sitios reactivos de la partícula y/o del agente activo con el fluido para convertir los hidrocarburos en el fluido en propano o metano. El propano o metano luego se cosecha normalmente desde la fractura en el reservorio subterráneo a través de métodos conocidos en el arte de extracción de gas natural.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos, que ilustran el agente de sostén de esta invención, pretenden ilustrar y no limitar la invención.

Ejemplo 1

El Ejemplo 1 es un agente de sostén formado de acuerdo con la presente invención. Para formar el Ejemplo 1, un recubrimiento de polycarbodiimida está dispuesto sobre una partícula, específicamente sobre la periferia externa de la partícula. El Ejemplo 1 se compara con un agente de sostén comparativo, Ejemplo Comparativo 1.

La composición del Ejemplo 1 se describe a continuación en la Tabla 1. Para formar el Ejemplo 1, se mezclan Isocianato A y Catalizador A para formar una mezcla de reacción. La mezcla de reacción, como también la Partícula A, se agregan a un recipiente de reacción y se agitan a una temperatura de 160°C durante 20 minutos para polimerizar el Isocianato A. Durante la agitación en estas condiciones, el Isocianato A polimerizado forma un recubrimiento de polycarbodiimida sobre la Partícula A. Luego, la Partícula A que tiene el recubrimiento de polycarbodiimida formado sobre ella se calienta, es decir, post-cura, a una temperatura de 200°C durante 45 minutos para curar el recubrimiento de polycarbodiimida, por lo cual se conforman cristalinidad y dureza. Como tal, el Ejemplo 1 es un agente de sostén que comprende la Partícula A y el recubrimiento de polycarbodiimida formado sobre ella.

El Ejemplo 1 se describe a continuación en la Tabla 1. Las cantidades en la Tabla 1 se expresan en gramos.

Tabla 1

	Ejemplo 1
Isocianato A	15,79
Catalizador A	0,78
Partícula A	300

El Isocianato A es LUPRANATE[®] MI, un isocianato comercializado con la marca LUPRANATE[®].

El Catalizador A es 95 partes en peso de gamma butirolactona y 5 partes en peso 3-metil-1-fenil-2-fosfolen óxido.

La Partícula A es arena de Arizona 20/40.

El Ejemplo Comparativo 1 es arena de Arizona 20/40 no tratada como agente de sostén.

El Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 1 se evalúan para determinar la resistencia a la trituración y para propiedades térmicas. El Ejemplo 1 se evalúa para determinar la resistencia a la trituración de acuerdo con API RP60, y el Ejemplo Comparativo 1 se evalúa para determinar la resistencia a la trituración de acuerdo con API RP56. La fórmula apropiada para determinar el porcentaje de finos se indica en API RP60 y RP56. Las propiedades térmicas del Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 1 también se evalúan a través del análisis gravimétrico térmico (TGA).

El Ejemplo 1 tiene 4,7% de finos luego de la evaluación de resistencia a la trituración a 10.000 psi. En contraste, el Ejemplo Comparativo 1 tiene 27% de finos luego de la evaluación de resistencia a la trituración a 10.000 psi. Como tal, la resistencia a la trituración del Ejemplo 1 es significativamente más alta que la del Ejemplo Comparativo 1. El Ejemplo 1 exhibe excelente estabilidad al calor cuando se evalúa a través de TGA. El Ejemplo 1 es térmicamente estable a temperaturas que exceden los 500°C.

Ejemplos 2-17

Los Ejemplos 2-17 son también agentes de sostén formados de acuerdo con la presente invención. Los Ejemplos 2-17 se forman con los componentes revelados en la Tabla 2. Los Ejemplos 2-17 son agentes de sostén que comprenden un recubrimiento de policarbodiimida dispuesto sobre la Partícula A. La Partícula A se activa con Promotor de adhesión A por pre-recubrimiento de la Partícula A con Promotor de adhesión A prior para recubrir con el recubrimiento de policarbodiimida. Si un isocianato de un Ejemplo determinado comprende una mezcla de isocianatos, la mezcla de isocianatos se mezcla completamente. Para formar Ejemplos 2-17, el isocianato y Catalizador A se agregan a un recipiente de reacción para formar una mezcla de reacción y la mezcla de reacción se mezcla y se calienta hasta 110°C durante 5 minutos. Luego, la Partícula A se agrega al recipiente de reacción y se agita, con la mezcla de reacción, a una temperatura de aproximadamente 123°C

(aproximadamente 250°F) durante 6 minutos para (1) recubrir en forma uniforme la superficie de la Partícula A con la mezcla de reacción y (2) polimerizar el isocianato o los isocianatos particulares. Una vez que el isocianato o isocianatos se polimerizan, la mezcla de reacción forma un recubrimiento de policarbodiimida sobre la Partícula A. Como tal, los Ejemplos 2-17 son agentes de sostén que comprenden la Partícula A y el recubrimiento de policarbodiimida formado sobre ella. Los agentes de sostén de los Ejemplos 2-15 se calientan, es decir, post-curan, a una temperatura de 195°C durante 3 horas para curar en forma adicional el recubrimiento de policarbodiimida. Los agentes de sostén de los Ejemplos 16 y 17 se calientan, es decir, post-curan, a una temperatura de 150°C durante 3 horas para curar en forma adicional el recubrimiento de policarbodiimida. La Tabla 2 que sigue indica las descripciones de los Ejemplos 2-17 como también los resultados del análisis. Ahora, con referencia a la Tabla 2:

las cantidades de Isocianatos A, a través de E son en porcentaje en peso del isocianato en base a un peso total combinado del isocianatos;

las cantidades del recubrimiento, bajo el título Cant. de Recubrimiento, son en porcentaje en peso del recubrimiento de policarbodiimida en base al porcentaje en peso de la Partícula A, y

las cantidades de Promotor de adhesión A son en porcentaje en peso del promotor de adhesión en base al peso del recubrimiento de policarbodiimida.

Tabla 2

Ex	Cant Iso. B	Cant Iso. C	Cant Iso. D	Cant Iso. E	Cant Iso. A	Cant recubrimiento	Cant Promotor de adhesión A	% Finos	Aglo-meración	Comentarios
2	100	-	-	-	-	4	5	3,4	1	todos cayeron sobre las aletas
3	-	-	100	-	-	4	5	3,3	1	todos cayeron sobre las aletas
4	80	20	-	-	-	5	5	7,8	1	todos cayeron sobre las aletas
5	80	20	-	-	-	5	5	7,5	2	algunos cayeron del cilindro y el resto pudo separarse fácilmente con herramienta
6	72,5	27,5	-	-	-	5	5	5,7	2	una porción del material cayó de la celda, el resto pudo moverse fácilmente con una herramienta
7	70	30	-	-	-	5	5	5,7	2	cayó libremente de la celda y el resto pudo liberarse con algunos golpecitos desde atrás
8	65	35	-	-	-	4	2,5	2,2	1	todos cayeron sobre las aletas
9	65	35	-	-	-	4	5	2,1	1	todos cayeron sobre las aletas
10	65	35	-	-	-	5	5	7,8	2	una porción del material cayó de la celda, el resto pudo moverse

69

Ex	Cant Iso. B	Cant Iso. C	Cant Iso. D	Cant Iso. E	Cant Iso. A	Cant recubrimiento	Cant Promotor de adhesión A	% Finos	Aglo-meración	Comentarios
										fácilmente con una herramienta
11	60	40	-	-	-	5	5	4,2	2	cayó libremente de la celda y el resto pudo liberarse con algunos golpecitos desde atrás
12	57,5	42,5	-	-	-	5	5	6,1	2	una porción del material cayó de la celda, el resto pudo moverse fácilmente con una herramienta
13	50	50	-	-	-	5	5	3,7	2	cayó libremente de la celda y el resto pudo liberarse con algunos golpecitos desde atrás
14	50	50	-	-	-	5	5	5	4	parte se aglomeró, pero pudo separarse con algún esfuerzo con herramienta
15	20	80	-	-	-	5	5	3,4	5	parte se aglomeró, pero pudo separarse con algún esfuerzo con herramienta
16	-	-	-	100		5	5	7,3	-	
17	-	-	-	-	100	5	5	4,7	-	

El Isocianato B es LUPRANATE[®] M20, un isocianato comercializado con la marca LUPRANATE[®].

El Isocianato C es LUPRANATE[®] M, un isocianato comercializado con la marca LUPRANATE[®].

El Isocianato D es LUPRANATE[®] M70, un isocianato comercializado con la marca LUPRANATE[®].

El Isocianato E es LUPRANATE[®] L5120, un isocianato comercializado con la marca LUPRANATE[®].

El Promotor de adhesión A es SILQUEST[™] A1100, gamma-aminopropiltrietoxisilano comercializado con la marca SILQUEST[™].

La resistencia a la trituración de los Ejemplos 2 a través de 17 se evalúa comprimiendo una muestra del agente de sostén, que pesa 9,4 gramos, en un cilindro de ensayo durante 1 hora a 9000 PSI y 123°C. Luego de la compresión, se determinan el porcentaje de finos y aglomeración.

La aglomeración es una observación objetiva de una muestra de agente de sostén, es decir, a particular Ejemplo, luego de la evaluación de la resistencia a la trituración como se describió con anterioridad. La muestra del agente de sostén recibe un ranking numérico entre 1 y 10. Si la muestra del agente de sostén se aglomera

30

completamente, tiene el puntaje 10. Si la muestra del agente de sostén no se aglomera, es decir, cae del cilindro luego de la prueba de trituración, y se clasifica 1. En general, por lo menos se prefiere algo de aglomeración.

Con referencia a la Tabla 2, se revelan los comentarios realizados luego de la evaluación de la resistencia a la trituración que describe en general la muestra del agente de sostén. Los comentarios son observaciones respecto de lo fuertemente empacada que está al muestra del agente de sostén en el cilindro de prueba y lo fácilmente que la muestra del agente de sostén cae del cilindro de prueba.

Ejemplos 18 y 19

Los Ejemplos 18 y 19 son también agentes de sostén formados de acuerdo con la presente invención. Para formar los Ejemplos 18 y 19, un isocianato y Catalizador A se mezclan para formar una mezcla de reacción. Más específicamente, 140 g del isocianato se mezclan con una cantidad de Catalizador A de manera tal que se incluyen 500 ppm 3-metil-1-fenil-2-fosfolen óxido en la mezcla de reacción. Los isocianatos particulares y las cantidades usadas se incluyen en la Tabla 3. La mezcla de reacción se calienta a 105°C durante 60 minutos y un recubrimiento de policarbodiimida se forma. El recubrimiento de policarbodiimida, en estado fundido, se enfría para obtener un estado cristalino, similar termoplástico, solidificado, y se pulveriza.

El isocianatos de los Ejemplos 18 y 19 se describen a continuación en la Tabla 3. Las cantidades en la Tabla 3 son en porcentaje en peso en base a un peso total combinado del isocianatos.

Tabla 3

	Ejemplo 18	Ejemplo 19
Isocianato B	0%	65%
Isocianato C	100%	35%

La Partícula A se activa con Promotor de adhesión A por pre-recubrimiento la Partícula A con Promotor de adhesión A prior para recubrir con el recubrimiento de policarbodiimida. Más específicamente, la Partícula A se pre-recubre con 0,25 por ciento en peso Promotor de adhesión A, en base a 100 partes en peso de la partícula A. El recubrimiento de policarbodiimida y la partícula A se agregan a un recipiente de reacción en una relación en peso de 1:20, que es 5 por ciento recubrimiento de policarbodiimida en base a 100 partes en peso de la partícula A, y se agitan a una temperatura mayores que 110°C para formar los agentes de sostén de los Ejemplos 18 y 19.

Los Ejemplos 18 y 19 se evalúan por trituración y los resultados de estas pruebas son aceptables. Además, el recubrimiento de policarbodiimida del Ejemplo 19 se evalúa para determinar el NCO libre inicialmente y después de un mes de almacenamiento a temperaturas ambiente, bajo nitrógeno, en un entorno sustancialmente libre de agua. El NCO libre del Ejemplo 19 es 14,58% inicialmente, mientras que un mes después el NCO libre es del 13,05%. El NCO libre producido indica que el recubrimiento de policarbodiimida es estable cuando se almacena a temperatura ambiente en un entorno inerte sustancialmente libre de agua. Con dicha estabilidad, el agente de sostén del Ejemplo 19 puede formarse por lo menos un mes después de formar el recubrimiento de policarbodiimida. En otras palabras, el recubrimiento de policarbodiimida permanece estable y puede aplicarse a la partícula para formar el agente de sostén por lo menos un mes después de formar el recubrimiento de policarbodiimida.

Ejemplos 20-22

Los Ejemplos 20-22 son también agentes de sostén formados de acuerdo con la presente invención. Los Ejemplos 20-22 se forman con los componentes revelados en la Tabla 4. Los Ejemplos 20-22 son agentes de sostén que comprenden la Partícula B y el recubrimiento de policarbodiimida formado sobre ella. Para formar los ejemplos 20-22, la Partícula B se activa con Promotor de adhesión A por pre-recubrimiento la Partícula B con Promotor de adhesión A prior para recubrir la Partícula B con el recubrimiento de policarbodiimida. la Partícula B se calienta hasta una temperatura de 170°C. Isocianato B, Isocianato C, y Catalizador A se mezclan para formar una mezcla de reacción a temperaturas ambiente. Luego, la Partícula B, a una temperatura de 170°C, y la mezcla de reacción se agregan a un recipiente de reacción y se agita durante 2 minutos para formar los agentes de sostén de los Ejemplos 20-22. Durante la agitación, se asperja una liberación del molde de silicona sobre el agente de sostén para asegurar en forma adicional que el agente de sostén no se aglomere. Luego de la agitación, el agente de sostén se calienta hasta una temperatura de 170°C durante 8 minutos. Como tal, los Ejemplos 20-22 se forman en 10 minutos.

Los Ejemplos 20-22 se describen a continuación en la Tabla 4. Las cantidades en la Tabla 4 se expresan en gramos.

Tabla 4

	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22
Isocianato B	5,229	4,482	2,265
Isocianato C	2,241	2,988	2,625
Catalizador A	0,075	0,075	0,075
Partícula B	200	200	141
Promotor de adhesión A	0,08	0,08	0,056

La Partícula B es arena de Ottawa 40/70. Los otros componentes son como se indicó con anterioridad.

Los Ejemplos 20-22 se evalúan para determinar la resistencia a la trituración a 10.000 psi y 250°F. Se determina el porcentaje de finos y aglomeración. Luego de la evaluación de la resistencia a la trituración el Ejemplo 20 tiene 1,9% de finos y una aglomeración de 2 de acuerdo con el ranking descrito con anterioridad, el Ejemplo 21 tiene 0,9% de finos y una aglomeración de 3, y el Ejemplo 22 tiene 1,7% de finos y una aglomeración de 4,5. Como tal, los Ejemplos 20-22 demuestran una excelente resistencia a la trituración en un rango de aglomeraciones.

La presente invención se ha descrito de un modo ilustrativo, y se entenderá que la terminología que se ha usado pretende estar en la naturaleza de las palabras de descripción en lugar de limitación. Obviamente, es posible realizar muchas modificaciones y variaciones de la presente invención en vista de las enseñanzas anteriores. Por lo tanto, debe entenderse que dentro del alcance de las reivindicaciones anexas, la presente invención puede practicarse de otro modo que el descrito específicamente.

REIVINDICACIONES

1. Un agente de sostén para la fractura hidráulica en una formación subterránea, dicho agente de sostén **caracterizado** porque comprende:
 - A. una partícula; y
 - B. un recubrimiento de policarbodiimida dispuesto sobre dicha Partícula.
2. Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho recubrimiento de policarbodiimida comprende el producto de reacción de un isocianato que reaccionó en presencia de un catalizador.
3. Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 2, **caracterizado** porque dicho isocianato se define además as un primer isocianato y un segundo isocianato diferente de dicho primer isocianato de manera tal que dicho recubrimiento de policarbodiimida comprende el producto de reacción de dicho primer y segundo isocianatos.
4. Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 3, **caracterizado** porque dicho primer isocianato se define además como un isocianato polimérico y dicho segundo isocianato se define además como un isocianato monomérico.
5. Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 4, **caracterizado** porque dicho isocianato polimérico y dicho isocianato monomérico reaccionan en una relación en peso de 4:1 hasta 1:4 para formar dicho recubrimiento de policarbodiimida.
6. Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 4, **caracterizado** porque dicho isocianato polimérico y dicho isocianato monomérico reaccionan en una relación en peso de 2,5:1 hasta 1:1 para formar dicho recubrimiento de policarbodiimida.
7. Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 4, **caracterizado** porque dicho isocianato polimérico comprende diisocianato de difenilmetano polimérico y tiene un contenido de NCO de alrededor de 31,5 por ciento en peso.
8. Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 4, **caracterizado** porque dicho isocianato monomérico comprende 4,4'-difenilmetano diisocianato y tiene un contenido de NCO de alrededor de 33,5 por ciento en peso.
9. Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 4, **caracterizado** porque para formar dicho recubrimiento de policarbodiimida, dicho isocianato polimérico se hace reaccionar en una cantidad de alrededor de 20 hasta alrededor de 100 por ciento en peso y dicho isocianato monomérico se hace reaccionar en una cantidad de alrededor de 20 hasta alrededor de 80 por ciento en peso, ambos en base a un peso total combinado de dichos isocianatos monoméricos y poliméricos.

10. Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 2, **caracterizado** porque dicho catalizador se selecciona del grupo de compuestos fosforosos, amidas terciarias, compuestos metálicos alcalinos, sales metálicas de ácido carboxílico, compuestos metálicos orgánicos no alcalinos, y combinaciones de los anteriores.
11. Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicha partícula se selecciona del grupo de minerales, cerámicas, arenas, cáscaras de nuez, gravilla, restos de minas, cenizas de carbón, rocas, restos de hornos de fundición, tierra diatomácea, carbón activado triturado, micas, aserrín, virutas de madera, partículas resinosas, partículas poliméricas, y combinaciones de los anteriores.
12. Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 1, **caracterizado** porque además comprende un promotor de adhesión que contiene silicio.
13. Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 12, **caracterizado** porque dicho promotor de adhesión que contiene silicio está presente en dicho agente de sostén en una cantidad de desde alrededor de 0,001 hasta alrededor de 10 por ciento en peso, en base a 100 partes en peso de dicho recubrimiento de policarbodiimida.
14. Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende, además, un agente activo.
15. Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 14, **caracterizado** porque dicho agente activo se selecciona del grupo de microorganismos, catalizadores, y combinaciones de los anteriores.
16. Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho recubrimiento de policarbodiimida está presente en dicho agente de sostén en una cantidad de desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 10 por ciento en peso, en base a 100 partes en peso de dicha partícula.
17. Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 1, **caracterizado** porque es térmicamente estable a temperaturas mayores que 100° C.
18. Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 1, **caracterizado** porque tiene una resistencia a la trituración de 15 % o menos de finos máximos según la medición realizada de acuerdo con el American Petróleo Institute (API) RP60 a presiones que oscilan desde 7500 hasta 15000 psi.
19. Un método para formar un agente de sostén para la fractura hidráulica en una formación subterránea, **caracterizado** porque dicho método comprende los pasos de:
 - A. proveer una partícula;

- B. proveer un recubrimiento de policarbodiimida; y
 - C. recubrir la partícula con el recubrimiento de policarbodiimida.
20. Un método como se indica en la reivindicación 19, **caracterizado** porque comprende, además, el paso de reaccionar un isocianato en presencia de un catalizador para formar el recubrimiento de policarbodiimida.
21. Un método como se indica en la reivindicación 20, **caracterizado** porque el isocianato se define además as un primer isocianato y un segundo isocianato diferente del primer isocianato, y el paso de la reacción del isocianato se define además como hacer reaccionar el primero y segundo isocianatos en presencia del catalizador para formar el recubrimiento de policarbodiimida.
22. Un método como se indica en la reivindicación 21, **caracterizado** porque el primer isocianato se define además como un isocianato polimérico y el segundo isocianato se define además como un isocianato monomérico, y el paso de hacer reaccionar el primer y segundo isocianatos se define además as la reacción del isocianato polimérico y el isocianato monomérico en presencia del catalizador para formar el recubrimiento de policarbodiimida.
23. Un método como se indica en la reivindicación 22, **caracterizado** porque el paso de la reacción del isocianato polimérico y el isocianato monomérico se define además como la reacción del isocianato polimérico y el isocianato monomérico en una relación en peso de 4:1 hasta 1:4 para formar el recubrimiento de policarbodiimida.
24. Un método como se indica en la reivindicación 22, **caracterizado** porque el paso de la reacción del isocianato polimérico y el isocianato monomérico se define además como la reacción del isocianato polimérico y el isocianato monomérico en una relación en peso de 2,5:1 hasta 1:1 para formar el recubrimiento de policarbodiimida.
25. Un método como se indica en la reivindicación 19, **caracterizado** porque comprende, además, el paso de calentar la partícula hasta una temperatura mayor que 150°C antes de o en forma simultánea con el paso de recubrir la partícula con el recubrimiento de policarbodiimida.
26. Un método como se indica en la reivindicación 20, **caracterizado** porque los pasos de la reacción del isocianato en presencia del catalizador para formar el recubrimiento de policarbodiimida y de recubrir la partícula con el recubrimiento de policarbodiimida se conducen en forma colectiva en 20 minutos o menos.
27. Un método como se indica en la reivindicación 20, **caracterizado** porque el paso de la reacción del isocianato para formar el recubrimiento de policarbodiimida se conduce antes del paso de recubrir la partícula con el recubrimiento de

76

policarbodiimida.

28. Un método como se indica en la reivindicación 20, **caracterizado** porque el paso de la reacción del isocianato para formar el recubrimiento de policarbodiimida se conduce en forma simultánea con el paso de recubrir la partícula con el recubrimiento de policarbodiimida.

29. Un método como se indica en la reivindicación 28, **caracterizado** porque comprende, además, el paso de calentar la partícula hasta una temperatura mayor que 150° C antes de o en forma simultánea con los pasos simultáneos de la reacción del isocianato para formar el recubrimiento de policarbodiimida y de recubrir la partícula con el recubrimiento de policarbodiimida.

30. Un método como se indica en la reivindicación 29, **caracterizado** porque comprende, además, el paso de calentar el agente de sostén para entrecruzar en forma adicional el recubrimiento de policarbodiimida.

31. Un método como se indica en la reivindicación 30, **caracterizado** porque los pasos de la reacción del isocianato para formar el recubrimiento de policarbodiimida, de recubrir la partícula con el recubrimiento de policarbodiimida, y de calentar el agente de sostén para entrecruzar en forma adicional el recubrimiento de policarbodiimida se conducen en forma colectiva en 30 minutos o menos.

32. Un método como se indica en la reivindicación 19, **caracterizado** porque comprende, además, el paso de calentar el agente de sostén para entrecruzar en forma adicional el recubrimiento de policarbodiimida.

33. Un método como se indica en la reivindicación 22, **caracterizado** porque el isocianato polimérico comprende diisocianato de difenilmetano polimérico y tiene un contenido de NCO de alrededor de 31,5 por ciento en peso.

34. Un método como se indica en la reivindicación 22, **caracterizado** porque el isocianato monomérico comprende 4,4'-difenilmetano diisocianato y tiene un contenido de NCO de alrededor de 33,5 por ciento en peso.

35. Un método como se indica en la reivindicación 19, **caracterizado** porque la partícula se selecciona del grupo de minerales, cerámicas, arenas, cáscaras de nuez, gravilla, restos de minas, cenizas de carbón, rocas, restos de hornos de fundición, tierra diatomácea, carbón activado triturado, micas, aserrín, virutas de madera, partículas resinosas, partículas poliméricas, y combinaciones de los anteriores.

36. Un método para fracturar en forma hidráulica una formación subterránea que define un reservorio subterráneo con una mezcla que comprende un vehículo líquido y un agente de sostén, el agente de sostén que comprende una partícula y un

77

recubrimiento de policarbodiimida dispuesto sobre la partícula, **caracterizado** porque dicho método comprende el paso de bombear la mezcla hacia el interior del reservorio subterráneo para lograr que la formación subterránea se fracture.

37. Un método como se indica en la reivindicación 36, **caracterizado** porque el recubrimiento de policarbodiimida comprende el producto de reacción de un isocianato que reaccionó en presencia de un catalizador.

38. Un método como se indica en la reivindicación 37, **caracterizado** porque el isocianato se define además as un primer isocianato y un segundo isocianato diferente del primer isocianato de manera tal que el recubrimiento de policarbodiimida comprende el producto de reacción del primer y segundo isocianatos.

39. Un método como se indica en la reivindicación 38, **caracterizado** porque el primer isocianato se define además como un isocianato polimérico y el segundo isocianato se define además como un isocianato monomérico.

40. Un método como se indica en la reivindicación 39, **caracterizado** porque el isocianato polimérico y el isocianato monomérico reaccionan en una relación en peso de 4:1 hasta 1:4 para formar el recubrimiento de policarbodiimida.

41. Un método como se indica en la reivindicación 39, **caracterizado** porque el isocianato polimérico y el isocianato monomérico reaccionan en una relación en peso de 2,5:1 hasta 1:1 para formar el recubrimiento de policarbodiimida.

42. Un método como se indica en la reivindicación 39, **caracterizado** porque el isocianato polimérico comprende diisocianato de difenilmetano polimérico y tiene un contenido de NCO de alrededor de 31,5 por ciento en peso.

43. Un método como se indica en la reivindicación 39, **caracterizado** porque el isocianato monomérico comprende 4,4'-difenilmetano diisocianato y tiene un contenido de NCO de alrededor de 33,5 por ciento en peso.

44. Un método como se indica en la reivindicación 36, **caracterizado** porque la partícula se selecciona del grupo de minerales, cerámicas, arenas, cáscaras de nuez, gravilla, restos de minas, cenizas de carbón, rocas, restos de hornos de fundición, tierra diatomácea, carbón activado triturado, micas, aserrín, virutas de madera, partículas resinosas, partículas poliméricas, y combinaciones de los anteriores.

45. Un método como se indica en la reivindicación 36, **caracterizado** porque el agente de sostén es térmicamente estable a temperaturas mayores que 100°C.

46. Un método como se indica en la reivindicación 36, **caracterizado** porque el agente de sostén tiene un resistencia a la trituración de 15 % o menos de finos máximos según la medición realizada de acuerdo con American Petróleo Institute

(API) RP60 a presiones que oscilan desde 7500 hasta 15000 psi.

47. Un método como se indica en la reivindicación 36, **caracterizado** porque comprende, además, el paso de preparar la mezcla que comprende el fluido vehículo y el agente de sostén.

48. Un método como se indica en la reivindicación 36, **caracterizado** porque comprende, además, el paso de filtrar un fluido con el agente de sostén en el reservorio subterráneo.

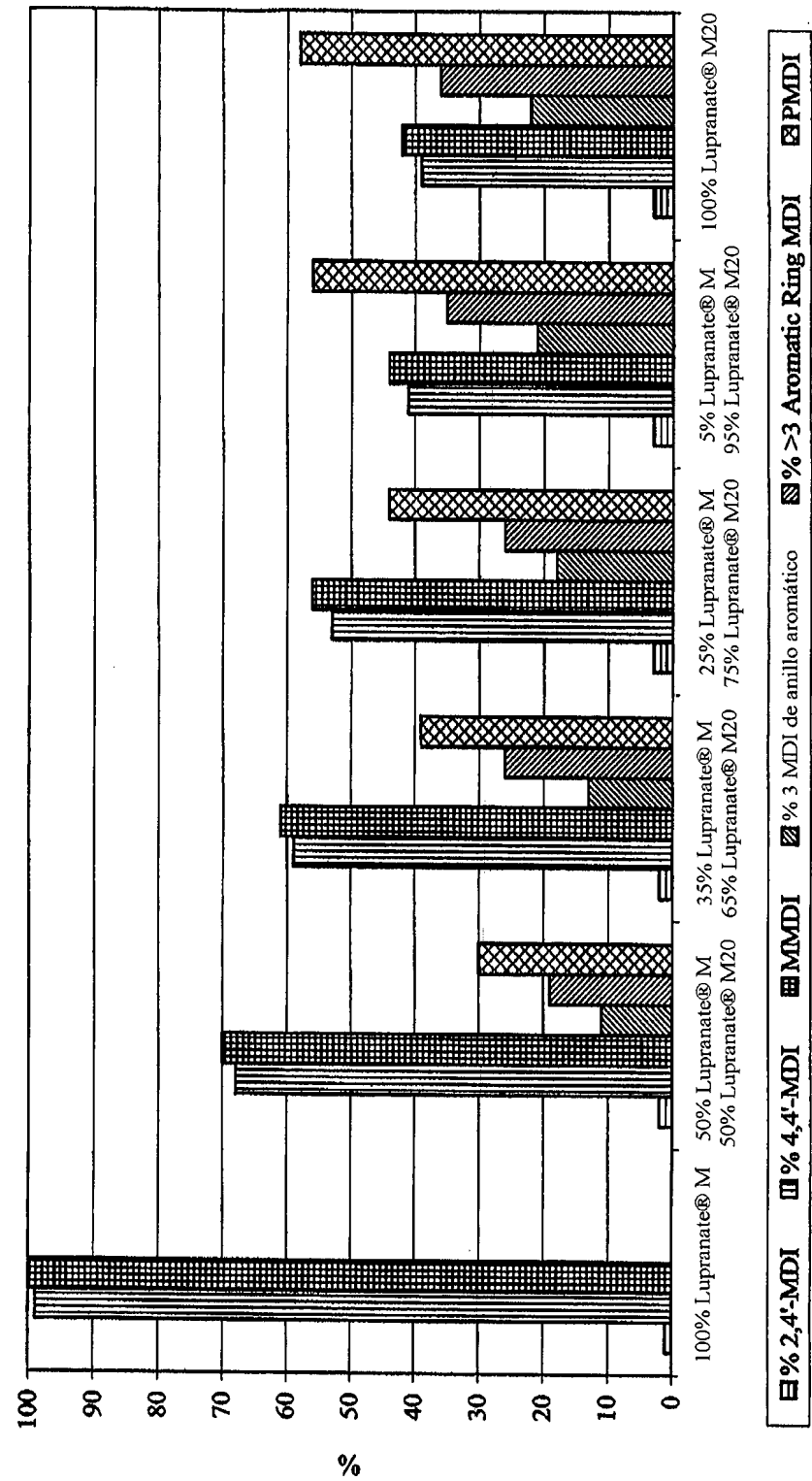
89

RESUMEN

AGENTE DE SOSTÉN

Un agente de sostén comprende una partícula y un recubrimiento de polycarbodiimida dispuesto sobre la partícula. El recubrimiento de polycarbodiimida comprende el producto de reacción de a isocianato polimérico y a isocianato monomérico, en presencia de un catalizador. Un método para formar el agente de sostén comprende los pasos de proveer la partícula, proveer el isocianato polimérico, proveer el isocianato monomérico, proveer el catalizador, la reacción del isocianato polimérico y el isocianato monomérico en presencia del catalizador para formar el recubrimiento de polycarbodiimida, y recubrir la partícula con el recubrimiento de polycarbodiimida.

Figura 1: La composición química de varias mezclas de
Lupranate® M y Lupranate® M20



80

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/064244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K8/80 C09K8/62

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)
C09K E21B

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 528 077 A (NISSHIN SPINNING [JP]) 4 May 2005 (2005-05-04) paragraphs [0070] - [0075], [0088] - [0092], [0099], [0101] - [0103]; claims 1,2,6,7; figure 1 the whole document	1-18
X	EP 1 344 795 A (NISSHIN SPINNING [JP]) 17 September 2003 (2003-09-17) paragraphs [0081] - [0089], [0093] - [0096], [0099], [0100], [0104] the whole document	1-18
X	WO 2006/088603 A (FAIRMOUNT MINERALS LTD [US]; SINCLAIR A RICHARD [US]; AKBAR SYED [US];) 24 August 2006 (2006-08-24) claims 1-3,7,12,16,18 the whole document	1,11, 36-48
	-/--	

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 March 2010

Date of mailing of the international search report

23/03/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Straub, Thomas

82

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/064244

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 373 901 A (NORMAN LEWIS R [US] ET AL) 20 December 1994 (1994-12-20) column 4, line 29 - column 5, line 29 the whole document	36
X	US 2005/126781 A1 (REDDY B RAGHAVA [US] ET AL) 16 June 2005 (2005-06-16) paragraphs [0018], [0019]; claims 1,8,9,13,17 the whole document	1,36

83

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2009/064244

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
1-18, 36-48
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☒ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

84

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-18

A particle coated with polycarbodiimide

2. claims: 19-35

A method of coating a particle with polycarbodiimide

3. claims: 36-48

A method of fracturing a subterranean formation comprising
using a particle coated with polycarbodiimide

85

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/064244

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1528077	A	04-05-2005	AU 2003254856 A1 CN 1675290 A WO 2004014988 A1 JP 4206235 B2 JP 2004075710 A KR 20050030970 A US 2005271875 A1	25-02-2004 28-09-2005 19-02-2004 07-01-2009 11-03-2004 31-03-2005 08-12-2005
EP 1344795	A	17-09-2003	JP 4117140 B2 JP 2003268118 A US 2003215636 A1	16-07-2008 25-09-2003 20-11-2003
WO 2006088603	A	24-08-2006	CA 2595686 A1 CN 101146888 A GB 2437869 A	24-08-2006 19-03-2008 07-11-2007
US 5373901	A	20-12-1994	AU 669074 B2 AU 6876394 A CA 2128807 A1 DE 69401408 D1 DE 69401408 T2 DK 643197 T3 EP 0643197 A2 NO 942778 A	23-05-1996 02-02-1995 28-01-1995 20-02-1997 24-04-1997 27-01-1997 15-03-1995 30-01-1995
US 2005126781	A1	16-06-2005	NONE	

86

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2009/064244

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BASF SE
67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year)
19 April 2011 (19.04.2011)

Applicant's or agent's file reference
PF 61405

International application No.
PCT/EP2009/064244

IMPORTANT NOTIFICATION

International filing date (day/month/year)
29 October 2009 (29.10.2009)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address ALEMDAROGLU, Fikri Emrah Ethemefendi Cd No 101/5 34738 Erenköy Istanbul Turkey	State of Nationality TR	State of Residence TR
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	

3. Further observations, if necessary:
The person identified in Box 2 has been added as applicant for the United States of America only and inventor for all designated States.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority
☐ the International Searching Authority	☒ the designated Offices concerned
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☐ the elected Offices concerned
	☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 89 75	Authorized officer Cabot Daniele e-mail pt05.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 05
--	---

87

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: C09K 008/080	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) BASF SE	
(30) Prioridad	(31) Prioridad 61/109,226 61/229,093	(32) Fecha 29/10/2008 28/07/2009	(33) País US US
		(72) Inventor(es) CHRISTOPHER M. TANGUAY Y OTROS	
		(74) Apoderado: OSCAR CORREA	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 29/05/2011		(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 06/05/2010	
Fecha de presentación de la solicitud: 29/10/2009		N° publicación: WO 2010/049467 A1	
No. de solicitud PCT/EP2009/064244			
(54) Titulo: AGENTE DE SOSTEN			

Reivindicación(es):

- Un agente de sostén para la fractura hidráulica en una formación subterránea, dicho agente de sostén **caracterizado** porque comprende:
A. una partícula; y
B. un recubrimiento de policarbodiimida dispuesto sobre dicha Partícula.
- Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicho recubrimiento de policarbodiimida comprende el producto de reacción de un isocianato que reaccionó en presencia de un catalizador.
- Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 2, **caracterizado** porque dicho isocianato se define además as un primer isocianato y un segundo isocianato diferente de dicho primer isocianato de manera tal que dicho recubrimiento de policarbodiimida comprende el producto de reacción de dicho primer y segundo isocianatos.
- Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 3, **caracterizado** porque dicho primer isocianato se define además como un isocianato polimérico y dicho segundo isocianato se define además como un isocianato monomérico.
- Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 4, **caracterizado** porque dicho isocianato polimérico y dicho isocianato monomérico reaccionan en una relación en peso de 4:1 hasta 1:4 para formar dicho recubrimiento de policarbodiimida.
- Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 4, **caracterizado** porque dicho isocianato polimérico y dicho isocianato monomérico reaccionan en una relación en peso de 2,5:1 hasta 1:1 para formar dicho recubrimiento de policarbodiimida.
- Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 4, **caracterizado** porque dicho isocianato polimérico comprende diisocianato de difenilmetano polimérico y tiene un contenido de NCO de alrededor de 31,5 por ciento en peso.

- Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 4, **caracterizado** porque dicho isocianato monomérico comprende 4,4'-difenilmetano diisocianato y tiene un contenido de NCO de alrededor de 33,5 por ciento en peso.
- Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 4, **caracterizado** porque para formar dicho recubrimiento de policarbodiimida, dicho isocianato polimérico se hace reaccionar en una cantidad de alrededor de 20 hasta alrededor de 100 por ciento en peso y dicho isocianato monomérico se hace reaccionar en una cantidad de alrededor de 20 hasta alrededor de 80 por ciento en peso, ambos en base a un peso total combinado de dichos isocianatos monoméricos y poliméricos.
- Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 2, **caracterizado** porque dicho catalizador se selecciona del grupo de compuestos fosforosos, amidas terciarias, compuestos metálicos alcalinos, sales metálicas de ácido carboxílico, compuestos metálicos orgánicos no alcalinos, y combinaciones de los anteriores.
- Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicha partícula se selecciona del grupo de minerales, cerámicas, arenas, cáscaras de nuez, gravilla, restos de minas, cenizas de carbón, rocas, restos de hornos de fundición, tierra diatomácea, carbón activado triturado, micas, aserrín, virutas de madera, partículas resinosas, partículas poliméricas, y combinaciones de los anteriores.
- Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 1, **caracterizado** porque además comprende un promotor de adhesión que contiene silicio.
- Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 12, **caracterizado** porque dicho promotor de adhesión que contiene silicio está presente en dicho agente de sostén en una cantidad de desde alrededor de 0,001 hasta alrededor de 10 por ciento en peso, en base a 100 partes en peso de dicho recubrimiento de policarbodiimida.
- Un agente de sostén como se indica en la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende, además, un agente activo.

88

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 0038575
		Bogotá D.C., Abril 25 de 2011 - 16:48:19

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS				NI 860.041.367	
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	431626576	25/04/2011	42.533.000.00

*** Conceptos Pagados ***					
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO	
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	1624 TASA ANUAL C.RECARGO A#OS 17 a 30 PARA MANTENIMINETO DE	1.244.000.00	1.244.000.00	
				\$1.244.000.00	
=====					

SON: **UN MILL&OACUTE;N DOSCIENTOS CUARENTA Y CUATRO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-065405- -00000-0000
Fecha: 2011-05-26 16:39:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 91

COLO: 16452- 841- 065-0

89

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO NIT : 800.176.089-2 - / -					
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA			No. 11 - 0046066	
				Bogotá D.C., Mayo 16 de 2011 - 07:34:06	
RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS			NI 860.041.367		
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	411757905	13/05/2011	30.552.000.00
*** Conceptos Pagados ***					
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO	
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	1611 TASA ANUAL A#OS 4 a 8 PARA MANTENIMINETO DE PATENTE DE	301.000.00	301.000.00	
				\$301.000.00	
=====					
SON: **TRESCIENTOS UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***					
Responsable: _____					
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____					
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 11-065405- -00000-0000 Fecha: 2011-05-26 16:39:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 91					
Colo: 16452 - 841 - 061 - 0					
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 Mayo 16 de 2011 - 07:34:16					

90

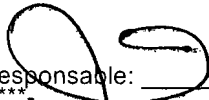
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 0049245
		Bogotá D.C., Mayo 24 de 2011 - 06:50:03

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS	NI 860.041.367
---------------------------------	----------------

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	431629063	23/05/2011	53.714.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	27.000.00 27.000.00
			\$27.000.00
			=====

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-065405- -00000-0000
Fecha: 2011-05-26 16:39:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 91

0010: 16452-841-061-0

91

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 0049246
		Bogotá D.C., Mayo 24 de 2011 - 06:50:03

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	431629063	23/05/2011	53.714.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO Vr. CONCEPTO
1 50005-01-01	SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	27.000.00 27.000.00
			\$27.000.00
			=====

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

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

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-065405-00000-0000
Fecha: 2011-05-26 16:39:11 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 91

COLO: 16 452-841-061-0

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIL

☐ Indicación que se solicita una patente.

☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐ Descripción de la invención

☐ Dibujos de ser estos pertinentes

☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒ Indicación que se solicita una PCT

☒ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)

☐ Dibujos de ser estos pertinentes

☒ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☐ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐ Indicación que se solicita Diseño industrial

☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño

☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado

☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud

☐ Representación gráfica de un esquema de trazado

☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐ Incompleta ☐