



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-284953- -00000-0000

Fecha: 2013-12-04 16:41:40 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 89

Industria

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO UN AGENTE SUSTENTANTE

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE BASF SE

DOMICILIO LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA

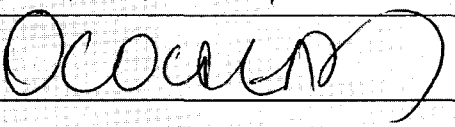
74. APODERADO OSCAR CORREA
C.C. 79.524.634 de Bogotá

22. BOGOTÁ, D.C., _____

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 13-284953- -00000-0000 Fecha: 2013-12-04 16:41:40 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 89
---	--

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención	☐ Patente de Modelo de Utilidad
		☒ Capítulo I	☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
	Solicitud Internacional No.	PCT/US2012/034999	Fecha 2012/04/25
	Publicación Internacional No.	WO 2012/151091 A1	Fecha 2012/11/08
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN		
	UN AGENTE SUSTENTANTE		
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
	C09K 008/070, C09K 008/080		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
	APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL	NOMBRE	IDENTIFICACIÓN
	BASF SE		
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
	DIRECCIÓN	67056 Ludwigshafen , Alemania	No. TELÉFONO 3 47 36 11
	CIUDAD	Ludwigshafen	CORREO ELECTRÓNICO clientes@cavelier.com
	DEPARTAMENTO/ESTADO		NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN
	PAÍS DE RESIDENCIA	Alemania	Alemania
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
	APELLIDOS	NOMBRES	NACIONALIDAD
	1. TANGUAY	Christopher	Estadounidense
	2. KUMAR	Rajesh	Estadounidense
	3. ALEMDAROGLU	Fikri Emrah	Turco
	DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:		
8	DATOS INVENTOR (ES)		
	PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD
	1. Estados Unidos de América	Michigan	Trenton
	2. Estados Unidos de América	Michigan	Riverview
	3. Turquía		Erenkoy
			DIRECCIÓN
			2447 Norwood, Trenton, Michigan 48183, Estados Unidos de América
			14266 Kingswood, Riverview, Michigan 48193, Estados Unidos de América
			Ethemefendi Dc No 101/5, 34738 Erenkoy Istanbul, Turquía
	OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S) INVENTOR(ES)		
	☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.		
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
	APELLIDOS	NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
	Correa	Oscar	C.C . 79.524.634 T.P . 71.027
	DIRECCIÓN	Carrera 4ª No. 72-35	No. TELÉFONO 3 47 36 11
	CIUDAD	BOGOTA	CORREO ELECTRÓNICO cavelier@cavelier.com
	PAÍS	COLOMBIA	No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL

10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO			
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO	(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
U.S.A.		US	61/482,890	2011/05/05
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS			
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i>				
☐ SI ☐ NO				
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.				
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES			
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i>				
☐ SI ☐ NO				
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.				
13	REDUCCIÓN DE TASAS			
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i>				
☐ SI ☐ NO				
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.				
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐				
Universidades públicas o privadas ☐				
Entidades sin ánimo de lucro ☐				
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos				
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☐ NO			
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.				
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	No. 13-121071 No. 13-124131	Fecha: 2013/11/26 Fecha: 2013/12/03	
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL			
<i>Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)</i>				
Nombre del Firmante OSCAR CORREA		Firma 		
C.C 79.524.634 de Bogotá		Tarjeta Profesional 71.027		

17 ANEXOS	
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano 1. ☒ Descripción N° de folios: <u>50</u> 2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: <u>15</u> 3. ☐ Dibujos y/o figuras N° folios: 4. ☒ Resumen. 5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso. 6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso. 7. ☐ Arte final 12 x 12. 8. ☐ Anexo formato digital. 9. ☒ Forma PCT/ISA/237. Opinión Escrita De La Administración Encargada De La Búsqueda Internacional.	Documentación Jurídica 9. ☒ Poder de BASF SE 10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante. 11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso. 12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso. 13. Reducción de tasas Micro, pequeñas o medianas empresas ☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea. ☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004. Universidades públicas o privadas ☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación Entidades sin ánimo de lucro ☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio. ☐ Hoja de información complementaria. ☐ Otros, especificar 14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$500.000. 15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. 16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación. 17. ☒ Comprobante de pago por 5 reivindicaciones adicional a 10 por \$150.000.

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

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
8 November 2012 (08.11.2012)

(10) International Publication Number
WO 2012/151091 A1

- (51) International Patent Classification:
C09K 8/70 (2006.01) C09K 8/80 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/US2012/034999
- (22) International Filing Date:
25 April 2012 (25.04.2012)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
61/482,890 5 May 2011 (05.05.2011) 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 [US/US]; 2447 Norwood, Trenton, MI 48183 (US). KUMAR, Rajesh [US/US]; 14266 Kingswood, River-view, MI 48193 (US). ALEMDAROGLU, Fikri, Emrah [TR/TR]; Ethemefendi Dc No 101/5, 34738 Erenkoy Istanbul (TR).
- (74) Agents: LAPRAIRIE, David, M. et al.; Howard & Howard Attorneys PLLC, 450 West Fourth Street, Royal Oak, MI 48067 (US).
- (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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report (Art. 21(3))



WO 2012/151091 A1

(54) Title: A PROPPANT

(57) Abstract: A proppant includes a particle and a hybrid coating disposed about the particle. The particle is present in an amount of from about 90 to about 99.5 percent by weight based on the total weight of the proppant and the hybrid coating is present in an amount of from about 0.5 to about 10 percent by weight based on the total weight of the proppant. The hybrid coating comprises the reaction product of an isocyanate component and an alkali metal silicate solution including water and an alkali metal silicate. A method of forming the proppant includes the steps of providing the particle, the isocyanate composition, and the alkali metal silicate solution. The method also includes the steps of combining the isocyanate composition and the alkali metal silicate solution to react and form the hybrid coating and coating the particle with the hybrid coating to form the proppant.

UN AGENTE SUSTENTANTE

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

[0001] Esta solicitud reclama el beneficio de la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos Serie No. 61/482,890 presentada el 5 de mayo de 2011, la cual se incorpora aquí en su totalidad.

CAMPO DE LA INVENCION

[0002] La presente invención se refiere generalmente a un agente sustentante y a un método de formar el agente sustentante. Más específicamente, la presente invención concierne a un agente sustentante que comprende una partícula y un recubrimiento dispuesto sobre la partícula, y que se utiliza durante fraccionamiento hidráulico de una formación subterránea.

DESCRIPCIÓN DEL ARTE RELACIONADO

[0003] En la actualidad, las necesidades energéticas internas en los Estados Unidos sobrepasan los recursos de energía de fácil acceso, lo cual ha obligado a una dependencia cada vez mayor de los combustibles fósiles extranjeros, tales como petróleo y gas. Al mismo tiempo, los recursos energéticos existentes de los Estados Unidos se encuentran significativamente subutilizados, en parte debido a métodos ineficientes de obtención de petróleo y gas, así como a un deterioro en la calidad de las materias primas tales como petróleos sin refinar.

[0004] Los petróleos se obtienen típicamente de yacimientos del subsuelo a través de un pozo. En la actualidad, los petróleos se obtienen de yacimientos de baja permeabilidad mediante el fraccionamiento hidráulico de formaciones subterráneas, tales como cuerpos de roca que tienen diferentes grados de

porosidad y permeabilidad. El fraccionamiento hidráulico mejora la producción creando fracturas que emanan del yacimiento del subsuelo o pozo, y posibilita canales de flujo creciente para petróleos. Durante el fraccionamiento hidráulico, fluidos transportadores, diseñados especialmente por técnicas de ingeniería, se bombean a alta presión y velocidad en el yacimiento del subsuelo para producir fracturas en las formaciones subterráneas. Un agente de soporte, es decir, un agente sustentante, se mezcla con los fluidos transportadores para mantener las fracturas abiertas cuando se termina el fraccionamiento hidráulico. Típicamente el agente sustentante comprende una partícula y un recubrimiento dispuesto sobre la partícula. El agente sustentante permanece en su sitio en las fracturas una vez se retira la alta presión y, en esa forma, mantiene abiertas las fracturas para intensificar el flujo de petróleo al pozo. En consecuencia, el agente sustentante incrementa la obtención de petróleo creando un canal soportado, de alta permeabilidad, a través del cual puede fluir el petróleo.

[0005] Sin embargo, muchos agentes sustentantes existentes exhiben una estabilidad térmica inadecuada para aplicaciones de presión y temperatura elevadas, v.gr., pozos y yacimientos del subsuelo que tienen temperaturas mayores que 70°F y presiones, es decir, esfuerzos de contracción (*closure stresses*), mayores que 7.500 psi. Como un ejemplo de una aplicación de alta temperatura, ciertos pozos y yacimientos del subsuelo en todo el mundo tienen temperaturas de alrededor de 375°F y 540°F. Como un ejemplo de una aplicación de alta presión, ciertos pozos y yacimientos del subsuelo en todo el mundo tienen esfuerzos de contracción que exceden de 12.000 o incluso 14.000 psi. Como tales, muchos agentes sustentantes existentes, que comprenden recubrimientos, tienen recubrimientos tales como recubrimientos epóxicos o fenólicos, que funden, degradan y/o cizallan la partícula en una manera incontrolada cuando se expone a tales temperaturas y presiones elevadas. Asimismo, muchos agentes sustentantes existentes no incluyen agentes activos, tales como microorganismos y catalizadores, para mejorar la calidad del petróleo recuperado del yacimiento del

subsuelo.

[0006] Además, muchos agentes sustentantes existentes comprenden recubrimientos que tienen una resistencia al aplastamiento (*crush resistance*) inadecuada. Es decir, muchos agentes sustentantes existentes comprenden recubrimientos no uniformes que incluyen defectos, tales como espacios vacíos o surcos (*indentations*), las cuales contribuyen a la rotura prematura y/o falla del recubrimiento. Puesto que el recubrimiento proporciona típicamente un efecto amortiguador para el agente sustentante y distribuye uniformemente las altas presiones alrededor del agente sustentante, la rotura prematura y/o falla del recubrimiento debilita la resistencia al aplastamiento del agente sustentante. Los agentes sustentantes aplastados no pueden mantener efectivamente abiertas las fracturas y, a menudo, contribuyen a la formación de impurezas en petróleos sin refinar en la forma de partículas de polvo.

[0007] Más aún, muchos agentes sustentantes existentes exhiben asimismo patrones de consolidación impredecibles y adolecen de una permeabilidad inadecuada en pozos, es decir, la magnitud en la cual el agente sustentante permite el flujo de petróleos. Es decir, muchos agentes sustentantes existentes tienen una menor permeabilidad e impiden el flujo de petróleo. Además, muchos agentes sustentantes existentes se consolidan en paquetes del agente sustentante, no permeables, prácticamente sólidos, agregados, e impiden el flujo adecuado y la obtención de petróleos de yacimientos del subsuelo.

[0008] Asimismo, muchos agentes sustentantes existentes no son compatibles con fluidos transportadores de baja viscosidad que tienen viscosidades de menos de alrededor de 3.000 cps a 80 °C. Los fluidos transportadores de baja viscosidad se bombean típicamente en pozos a presiones más elevadas que los fluidos transportadores de alta viscosidad para garantizar el fraccionamiento adecuado de la formación subterránea. Por consiguiente, muchos recubrimientos existentes

fallan mecánicamente, es decir, cizallan la partícula, cuando se exponen a altas presiones o reaccionan químicamente con fluidos transportadores de baja viscosidad y se degradan.

[0009] Finalmente, muchos agentes sustentantes existentes se recubren mediante procesos de recubrimiento antieconómicos y, en consecuencia, contribuyen a costos de producción cada vez mayores. Es decir, muchos agentes sustentantes existentes requieren múltiples capas de recubrimientos, los cual tiene como resultado procesos de recubrimiento costosos y dispendiosos.

[0010] Debido a las desventajas de los agentes sustentantes actuales, existe una oportunidad de proporcionar un agente sustentante mejorado.

RESUMEN DE LA INVENCION Y VENTAJAS

[0011] La presente invención proporciona un agente sustentante para fracturar hidráulicamente una formación subterránea. El agente sustentante incluye una partícula y un recubrimiento híbrido dispuesto alrededor de la partícula. La partícula está presente en una cantidad de desde alrededor de 90 a alrededor de 99,5 por ciento en peso, basado en el peso total del agente sustentante, y el recubrimiento híbrido está presente en una cantidad de desde alrededor de 0,5 a alrededor de 10 por ciento en peso, basado en el peso total de la partícula. El recubrimiento híbrido comprende el producto de reacción de un componente isocianato y una solución de silicato de metal alcalino que incluye agua y un silicato de metal alcalino.

[0012] Un método de formar el agente sustentante incluye los pasos de proporcionar la partícula, la composición de isocianato y la solución de silicato de metal alcalino. El método incluye igualmente los pasos de combinar la composición de isocianato y la solución de silicato de metal alcalino para hacer

reaccionar y formar el recubrimiento híbrido y recubrir la partícula con el recubrimiento híbrido para formar el agente sustentante.

[0013] Ventajosamente, el agente sustentante de la presente invención presenta mejoras sobre el desempeño de los agentes sustentantes existentes. El desempeño del agente sustentante es atribuible al recubrimiento híbrido que aporta las ventajas, tales como dureza, de polímeros inorgánicos, v.gr., geles de sílice, al igual que las ventajas, tales como durabilidad, de polímeros orgánicos, v.gr., poliureas. Además, el recubrimiento híbrido no tiene que aplicarse a la partícula en cantidades sustanciales para formar el agente sustentante, el cual tiene excelentes propiedades de desempeño. Más aún, el agente sustentante puede formarse eficientemente y en varias localizaciones, v.gr., en la fábrica, en el campo, etc., porque la composición de isocianato y la solución de silicato de metal alcalino reaccionan típicamente a temperaturas ambientes (v.gr., 20°C) para formar el recubrimiento híbrido.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0014] La presente invención incluye un agente sustentante, un método de formar, o preparar, el agente sustentante, un método de fracturar hidráulicamente una formación subterránea y un método de filtrar un fluido. El agente sustentante se usa típicamente junto con un fluido transportador, para fracturar hidráulicamente la formación subterránea que define un yacimiento del subsuelo (v.gr., un pozo o el yacimiento mismo). Aquí el agente sustentante mantiene abiertas las fracturas en la formación subterránea después del fracturamiento hidráulico. En una modalidad, el agente sustentante puede usarse igualmente para filtrar petróleos sin refinar, v.gr., petróleo crudo, en fracturas para mejorar la calidad del material de alimentación para refinerías. No obstante, hay que entender que el agente sustentante de la presente invención puede tener asimismo aplicaciones además del fracturamiento hidráulico y la filtración de petróleo crudo, incluyendo, pero no

limitadas a, filtración de agua y formación de turba artificial.

[0015] El agente sustentante comprende una partícula y un recubrimiento híbrido dispuesto sobre la partícula. Tal como se emplea aquí, la terminología “dispuesto(a) sobre” abarca el recubrimiento híbrido que se dispone alrededor de la partícula y engloba asimismo tanto el cubrimiento parcial como completo de la partícula por el recubrimiento híbrido. El recubrimiento híbrido se dispone sobre la partícula en una magnitud suficiente para cambiar las propiedades de la partícula, v.gr., para formar una partícula que tiene un recubrimiento híbrido sobre ella, la cual puede usarse efectivamente como un agente sustentante. Como tal, cualquier muestra dada del agente sustentante incluye típicamente partículas que tienen el recubrimiento híbrido dispuesto sobre ellas, y el recubrimiento híbrido se dispone típicamente en un área superficial suficientemente grande de cada partícula individual, de manera que la muestra del agente sustentante puede mantener efectivamente abiertas fracturas en la formación subterránea durante y después del fracturamiento hidráulico, filtrar petróleo crudo, etc. El recubrimiento híbrido se describe adicionalmente más adelante.

[0016] Aunque la partícula puede ser de cualquier tamaño, la partícula tiene típicamente una distribución de tamaño de partícula de desde 10 a 100 de calibre de malla, más típicamente 20 a 70 de calibre de malla, medido de acuerdo con técnicas estándar de dimensionamiento usando la Serie de Tamices de los Estados Unidos. Es decir, la partícula tiene típicamente un tamaño de partícula de desde 149 a 2.000, más típicamente de desde 210 a 841 μm . Partículas que tienen tales tamaños de partícula permiten usar menos recubrimiento híbrido, posibilitan aplicar el recubrimiento híbrido a la partícula con una viscosidad menor, y hacen posible disponer el recubrimiento híbrido sobre la partícula con una uniformidad e integridad crecientes, comparadas con partículas que tienen otros tamaños de partícula.

[0017] Aunque la forma de la partícula no es crítica, partículas que tienen una forma esférica imparten típicamente un aumento menor en viscosidad a una composición de fracturamiento hidráulico que partículas que tienen otras formas, como se expone con más detalle a continuación. La composición de fracturamiento hidráulico es una mezcla que comprende el fluido transportador y el agente sustentante. Típicamente, la partícula es redonda o casi esférica.

[0018] La partícula contiene típicamente menos que 1 parte en peso de humedad, basado en 100 partes en peso de la partícula. Partículas que contienen más que 1 parte en peso de humedad interfieren típicamente con las técnicas de dimensionamiento e impiden el recubrimiento uniforme de la partícula.

[0019] Partículas apropiadas para los propósitos de la presente invención incluyen cualquier partícula conocida para uso durante fracturamiento hidráulico, filtración de agua, o preparación de turba artificial. Ejemplos no limitantes de partículas apropiadas incluyen minerales, cerámicas tales como partículas de cerámica sinterizada, arenas, cáscaras de nuez, gravillas, desechos de minería, cenizas de carbón, rocas (tales como bauxita), escoria de hornos de fundición, tierra de diatomeas, carbones vegetales triturados, micas, aserrín, virutas de madera, partículas resinosas, partículas poliméricas y combinaciones de los anteriores. Hay que entender que otras partículas no enumeradas aquí pueden ser igualmente apropiadas para los propósitos de la presente invención.

[0020] La arena es una partícula preferida y, cuando se aplica en esta tecnología, se designa comúnmente como arena frac, o de fracturamiento. Ejemplos de arenas apropiadas incluyen pero no se limitan a, arena Arizona, arena Brady, arena Northern White y arena Ottawa. Basándose en el costo y la disponibilidad, materiales inorgánicos tales como arena y partículas de cerámica sinterizada se prefieren típicamente para aplicaciones que no requieren filtración.

[0021] Un ejemplo específico de una arena que es apropiada como una partícula para los propósitos de la presente invención es arena Arizona, un grano natural que se deriva de la meteorización y erosión de rocas existentes. Como tal, esta arena es típicamente gruesa y casi esférica. Otro ejemplo específico de una arena que es apropiada como una partícula para los propósitos de esta invención es la arena Ottawa, obtenible comercialmente de U.S. Silica Company de Berkley Springs, WV. Todavía otro ejemplo específico de una arena que es apropiada como una partícula para los propósitos de esta invención es la arena Wisconsin, obtenible comercialmente de Badger Mining Corporation de Berlín, WI. Arenas particularmente preferidas para aplicación en esta invención son las arenas Ottawa y Wisconsin. Pueden usarse arenas Ottawa y Wisconsin de varios tamaños, tales como 30/50, 20/40, 40/70 y 70/140.

[0022] Ejemplos específicos de partículas cerámicas sinterizadas incluyen, pero no se limitan a, óxido de aluminio, sílice, bauxita y combinaciones de los anteriores. La partícula cerámica sinterizada puede incluir asimismo aglutinantes tipo arcilla.

[0023] De igual manera puede incluirse en la partícula un agente activo. En este contexto, agentes activos apropiados incluyen, pero no se limitan a, compuestos orgánicos, microorganismos y catalizadores. Ejemplos específicos de microorganismos incluyen, pero no se limitan a, microorganismos anaerobios, microorganismos aerobios y combinaciones de los anteriores. Un microorganismo apropiado para los propósitos de la presente invención se obtiene comercialmente de LUCA Technologies de Golden, Colorado. Ejemplos específicos de catalizadores apropiados incluyen catalizadores de craqueo catalítico fluidos, catalizadores de hidroprocesamiento y combinaciones de los anteriores. Catalizadores de craqueo catalítico fluidos se seleccionan típicamente para aplicaciones que requieren la producción de gas de petróleo y/o gasolina a partir de petróleo crudo. Los catalizadores de hidroprocesamiento se seleccionan

típicamente para aplicaciones que requieren la producción de gasolina y/o queroseno a partir de petróleo crudo. Hay que entender igualmente que otros catalizadores, orgánicos o inorgánicos, no enumerados aquí, pueden ser también apropiados para los propósitos de la presente invención.

[0024] Tales agentes activos adicionales se prefieren típicamente para aplicaciones que requieren filtración. Como un ejemplo, arenas y partículas cerámicas sinterizadas son típicamente útiles como una partícula para soportar y mantener abiertas fracturas en la formación subterránea que define el yacimiento del subsuelo y, como un agente activo, microorganismos y catalizadores son típicamente útiles para eliminar impurezas de petróleo crudo o agua. Por lo tanto, una combinación de arenas/partículas cerámicas sinterizadas y microorganismos/catalizadores como agentes activos son particularmente preferidos para filtración de petróleo crudo o agua.

[0025] Partículas apropiadas para los propósitos de la presente invención pueden formarse incluso a partir de resinas y polímeros. Ejemplos específicos de resinas y polímeros para la partícula incluyen, pero no se limitan a, poliuretanos, policarbodiimidas, poliureas, acrílicos, polivinilpirrolidonas, estirenos de acrilonitrilo-butadieno, poliestirenos, cloruros de polivinilo, fluoroplásticos, polisulfuros, nylon, imidas de poliamida y combinaciones de los anteriores.

[0026] La partícula está típicamente presente en el agente sustentante en una cantidad de desde alrededor de 90 a alrededor de 99,5, más típicamente desde alrededor de 94 a alrededor de 99, y muy típicamente desde alrededor de 95,5 a alrededor de 98,5, por ciento en peso, basado en el peso total del agente sustentante. Las cantidades de la partícula presente en el agente sustentante pueden variar fuera de los intervalos mencionados, pero representa típicamente valores enteros y fraccionarios dentro de estos intervalos.

[0027] Como ya se indicó, el agente sustentante incluye el recubrimiento híbrido dispuesto sobre la partícula. El recubrimiento híbrido se selecciona con base en las propiedades deseadas y las condiciones de operación esperadas del agente sustentante. El recubrimiento híbrido puede impartir a la partícula protección contra temperaturas y presiones de operación en la formación subterránea y/o yacimiento del subsuelo. Además, el recubrimiento híbrido puede proteger la partícula contra esfuerzos de contracción ejercidos por la formación subterránea. El recubrimiento híbrido puede proteger igualmente a la partícula de condiciones ambientales y minimiza la desagregación y/o generación de polvo de la partícula. En algunas modalidades, el recubrimiento híbrido puede impartir también al agente sustentante una capacidad deseada de reactividad química y/o filtración.

[0028] El recubrimiento híbrido comprende el producto de reacción de un componente isocianato y una solución de silicato de metal alcalino. El componente isocianato se selecciona típicamente de modo que se optimizan las propiedades físicas del recubrimiento híbrido, tales como dureza, resistencia, tenacidad, fluencia y fragilidad. El componente isocianato puede incluir cualquier tipo de isocianato conocido por las personas expertas en el arte. El componente isocianato puede incluir uno o más tipos de isocianato. El isocianato puede ser un poliisocianato que tiene dos o más grupos funcionales, v.gr., dos o más grupos funcionales NCO. Isocianatos apropiados para los propósitos de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, isocianatos alifáticos y aromáticos. En varias modalidades, el isocianato se selecciona del grupo de diisocianatos de difenilmetano (MDIs), diisocianatos de difenilmetano poliméricos (pMDIs), diisocianatos de tolueno (TDIs), diisocianatos de hexametileno (HDIs), diisocianatos de isoforona (IPDIs) y combinaciones de los anteriores.

[0029] Isocianatos específicos que pueden incluirse en el componente isocianato incluyen, pero no se limitan a, diisocianato de tolueno; diisocianato de 4,4'-difenilmetano; diisocianato de m-fenileno; diisocianato de 1,5-naftaleno;

diisocianato de 4-cloro-1-3-fenileno; diisocianato de tetrametileno; diisocianato de hexametileno; 1,4-diciclohexil diisocianato; 1,4-ciclohexil diisocianato, triisocianato de 2,4,6-toluileno, 1,3-diisopropilfenileno-2,4-diisocianato; 1-metil-3,5-dietilfenileno-2,4-diisocianato; 1,3,5-trietilfenileno-2,4-diisocianato; 1,3,5-triisopropil-fenileno-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 benceno-2,4,6-triisocianato; 1-etil-3,5-diisopropil benceno-2,4,6-triisocianato y 1,3,5-triisopropil benceno-2,4,6-triisocianato. Otros recubrimientos híbridos apropiados pueden prepararse asimismo a partir de diisocianatos aromáticos o isocianatos que tienen uno o dos sustituyentes arilo, alquilo, aralquilo o alcoxi, en donde por lo menos uno de estos sustituyentes tiene por lo menos dos átomos de carbono. Ejemplos específicos de isocianatos apropiados incluyen LUPRANATE[®] L5120, LUPRANATE[®] MM103, LUPRANATE[®] M, LUPRANATE[®] ME, LUPRANATE[®] MI, LUPRANATE[®] M20 y LUPRANATE[®] M70, todos obtenibles comercialmente de BASF Corporation de Florham Park, NJ.

[0030] En una modalidad, el isocianato es un isocianato polimérico, tal como LUPRANATE[®] M20. LUPRANATE[®] M20 comprende diisocianato de difenilmetano polimérico y tiene un contenido NCO de alrededor de 31,5 por ciento en peso.

[0031] El componente isocianato puede incluir un prepolímero de isocianato. El prepolímero de isocianato es típicamente el producto de reacción de un isocianato y un poliol y/o una poliamina. El isocianato usado en el prepolímero puede ser cualquier isocianato como ya se describió. El poliol utilizado para formar el prepolímero se selecciona típicamente del grupo de etilen glicol, dietilen glicol, propilen glicol, dipropilen glicol, butano diol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol, biopolioles y combinaciones de los anteriores. La poliamina usada para formar el prepolímero se selecciona típicamente del grupo de etilen diamina, toluen diamina, diaminodifenilmetano y

polimetilen polifenileno poliaminas, aminoalcoholes y combinaciones de los anteriores. Ejemplos de aminoalcoholes apropiados incluyen etanolamina, dietanolamina, trietanolamina y combinaciones de las anteriores.

[0032] En una modalidad, el prepolímero de isocianato es el producto de reacción de LUPRANATE[®] M20 y PLURACOL[®] P2010. LUPRANATE[®] M20 se describe más arriba. PLURACOL[®] P2010 es un poliol que se obtiene comercialmente de BASF Corporation de Florham Park, NJ. PLURACOL[®] P2010 tiene un número hidroxilo de desde alrededor de 53,4 a alrededor de 58,6 mgKOH/g, una funcionalidad de alrededor de 2, un peso molecular de alrededor de 2.000 g/mol y una viscosidad de alrededor de 250 cps a 25°C. En esta modalidad, alrededor de 80 partes en peso de LUPRANATE[®] M20 y alrededor de 20 partes en peso de PLURACOL[®] P2010, basado en el peso total de todos los componentes usados para formar el prepolímero de isocianato, se combinan y se hacen reaccionar químicamente para formar el prepolímero de isocianato.

[0033] El componente isocianato puede incluir un prepolímero de policarbodiimida que tiene funcionalidad isocianato. Para los propósitos de la presente invención, el prepolímero de policarbodiimida incluye una o más unidades de carbodiimida y uno o más grupos funcionales isocianato. Típicamente, el prepolímero de policarbodiimida tiene un contenido NCO de alrededor de 5 a alrededor de 50, más típicamente de alrededor de 10 a alrededor de 40 y, muy típicamente, de alrededor de 15 a alrededor de 35 por ciento en peso.

[0034] Típicamente, el prepolímero de policarbodiimida se forma haciendo reaccionar el isocianato en la presencia de un catalizador. Es decir, el prepolímero de policarbodiimida puede comprender el producto de reacción del isocianato que se hace reaccionar en la presencia del catalizador. El prepolímero de policarbodiimida puede ser el producto de reacción de un tipo de isocianato. No obstante, para esta invención, el prepolímero de policarbodiimida puede ser

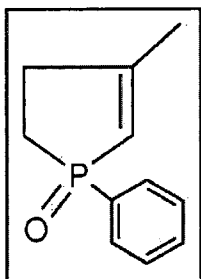
asimismo el producto de reacción de por lo menos dos diferentes tipos de isocianato. Obviamente, el prepolímero de policarbodiimida puede ser el producto de reacción de más de dos tipos de isocianatos.

[0035] Como ya se indicó, múltiples isocianatos pueden hacerse reaccionar para formar el prepolímero de policarbodiimida. Cuando se hacen reaccionar uno o más isocianatos para formar el prepolímero de policarbodiimida, las propiedades físicas del recubrimiento híbrido formado a partir de ellos, tales como dureza, resistencia, tenacidad, fluencia y fragilidad pueden optimizarse y balancearse aún más.

[0036] En una modalidad, una mezcla de un primer isocianato, tal como un isocianato polimérico, y un segundo isocianato, tal como un isocianato monomérico, diferente del primer isocianato, se hacen reaccionar en la presencia del catalizador para formar el prepolímero de policarbodiimida. Como se conoce en el arte, el isocianato polimérico incluye isocianatos con dos o más anillos aromáticos. Como se conoce igualmente en el arte, isocianatos monoméricos incluyen, pero no se limitan a, diisocianato de 2,4'-difenilmetano (2,4'-MDI) y diisocianato de 4,4'-difenilmetano (4,4'-MDI). Por ejemplo, una mezcla de LUPRANATE[®] M20 y LUPRANATE[®] M puede hacerse reaccionar para formar el prepolímero de policarbodiimida. LUPRANATE[®] M20 comprende isocianatos poliméricos, tales como diisocianato de difenilmetano polimérico, y comprende asimismo isocianatos monoméricos. LUPRANATE[®] M comprende únicamente isocianatos monoméricos, tales como diisocianato de 4,4'-difenilmetano. LUPRANATE[®] M20 tiene un contenido NCO de alrededor de 31,5 por ciento en peso y LUPRANATE[®] M tiene un contenido NCO de alrededor de 33,5 por ciento en peso. Incrementar una 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 prepolímero de policarbodiimida y el recubrimiento híbrido formado a partir de ellos.

[0037] En una modalidad preferida, el isocianato polimérico, tal como LUPRANATE® M20, se hace reaccionar típicamente en una cantidad de desde alrededor de 20 a alrededor de 100, más típicamente desde alrededor de 40 a alrededor de 80, muy típicamente desde alrededor de 60 a alrededor de 70, por ciento en peso y el isocianato monomérico, tal como LUPRANATE® M, se hace típicamente reaccionar en una cantidad de desde alrededor de 20 a alrededor de 80, más típicamente desde alrededor de 25 a alrededor de 60, muy típicamente desde alrededor de 30 a alrededor de 40, por ciento en peso, ambos basados en un peso total combinado de los isocianatos monomérico y polimérico para formar el prepolímero de policarbodiimida. En todavía otra modalidad preferida, el isocianato polimérico y el isocianato monomérico reaccionan en una relación de peso de 4:1 a 1:4, más típicamente 2,5:1 a 1:1 e incluso más típicamente 2,0:1, para formar el prepolímero de policarbodiimida.

[0038] El uno o más isocianatos se calientan típicamente en la presencia del catalizador para formar el prepolímero de policarbodiimida. El catalizador puede ser cualquier tipo de catalizador conocido por los expertos en el arte. Generalmente, el catalizador se selecciona del grupo de compuestos fosforosos, amidas terciarias, compuestos de metales básicos, sales de metales de ácidos carboxílicos, compuestos órgano-metálicos no básicos y combinaciones de los anteriores. Por ejemplo, el uno o más isocianatos pueden calentarse en la presencia de un compuesto fosforoso para formar el recubrimiento de policarbodiimida. Ejemplos apropiados del compuesto fosforoso incluyen, pero no se limitan a, 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 isómeros de 3-fosfoleno. Un óxido de fosfoleno particularmente apropiado es 3-metil-1-fenil-2-fosfolen-óxido, representado por la siguiente estructura:



[0039] El catalizador puede estar presente en cualquier cantidad suficiente para catalizar la reacción entre los isocianatos. En una modalidad particularmente preferida, 3-metil-1-fenil-2-fosfolen-óxido está típicamente presente en el prepolímero de policarbodiimida en una cantidad de más que alrededor de 1, más típicamente de desde alrededor de 2 a alrededor de 5.000 y, muy típicamente, de desde alrededor de 3 a alrededor de 600 PPM.

[0040] El prepolímero de policarbodiimida puede formarse igualmente calentando un diisocianato de 4,4'-difenilmetano modificado con carbodiimida a una temperatura de reacción de más que alrededor de 150 °C. Es decir, el prepolímero de policarbodiimida puede comprender el producto de reacción de un diisocianato de 4,4'-difenilmetano modificado con una carbodiimida, calentado a una temperatura de reacción de más que alrededor de 150 °C. Ejemplos específicos de diisocianatos de 4,4'-difenilmetano modificados con carbodiimida, apropiados, incluyen LUPRANATE® L5120 y LUPRANATE® MM103, ambos disponibles comercialmente de BASF Corporation de Florham Park, NJ.

[0041] En una modalidad, el prepolímero de isocianato es el producto de reacción de LUPRANATE® MM103, el cual se calienta a una temperatura de alrededor de 150°C durante más que 2 horas. LUPRANATE® MM103 es un diisocianato de 4,4'-difenilmetano modificado con carbodiimida que tiene un contenido NCO de alrededor de 29,5 por ciento en peso.

[0042] Prepolímeros de policarbodiimida específicos que son apropiados para los

propósitos de la presente invención pueden incluir monómeros, oligómeros y polímeros de diisopropilcarbodiimida, dicitclohexilcarbodiimida, metil-*terc*-butilcarbodiimida, 2,6-dietilfenil carbodiimida; di-orto-tolil-carbodiimida; 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'-dibencil-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-butyl-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-dicitclohexil carbodiimida; 2,6,2',6'-tetraisopropil-dicitclohexil carbodiimida; 2,6,2',6'-tetraetil-dicitclohexil carbodiimida y 2,2'-diclorodicitclohexil carbodiimida; 2,2'-dicarbetoxi difenil carbodiimida; 2,2'-diciano-difenil carbodiimida y similares.

[0043] El componente isocianato se hace reaccionar, típicamente, para formar el recubrimiento híbrido, en una cantidad de desde alrededor de 10 a alrededor de 80, más típicamente desde alrededor de 20 a alrededor de 70 y muy típicamente desde alrededor de 30 a alrededor de 55 por ciento en peso, basado en el peso total del recubrimiento híbrido. La cantidad de componente isocianato, que se hace reaccionar para formar el recubrimiento híbrido, puede variar por fuera de los intervalos ya indicados, pero representa típicamente valores enteros y fraccionarios dentro de estos intervalos.

[0044] La solución de silicato de metal alcalino, la cual se hace reaccionar con el componente isocianato, incluye agua y un silicato de metal alcalino. El isocianato puede reaccionar tanto con el agua como con el silicato de metal alcalino. Es posible usar soluciones de silicato de metal alcalino de calidad comercial, que pueden incluir adicionalmente, por ejemplo, silicato de calcio, silicato de magnesio, boratos y aluminatos. Es asimismo posible preparar la solución de silicato de metal alcalino *in situ* usando una combinación de silicato de metal alcalino sólido y

agua.

[0045] El silicato de metal alcalino está típicamente presente en la solución de silicato de metal alcalino en una cantidad de desde alrededor de 5 a alrededor de 70, más típicamente desde alrededor de 10 a alrededor de 55, y muy típicamente desde alrededor de 15 a alrededor de 40 por ciento en peso, basado en el peso total de la solución de silicato de metal alcalino. Además, la solución de silicato de metal alcalino tiene típicamente una viscosidad de desde alrededor de 50 a alrededor de 1.000, más típicamente desde alrededor de 75 a alrededor de 750, y muy típicamente desde alrededor de 100 a alrededor de 500 centipoise a 25°C. La cantidad de silicato de metal alcalino presente en la solución de silicato de metal alcalino y la viscosidad de la solución de silicato de metal alcalino pueden variar por fuera de los intervalos ya indicados, pero representan típicamente valores enteros y fraccionarios dentro de estos intervalos.

[0046] Ejemplos de silicatos de metal alcalino apropiados incluyen, pero no se limitan a, silicato de sodio, silicato de potasio, silicato de litio, o similares. Típicamente, el silicato de metal alcalino es silicato de sodio. Tal como se conoce en el arte, el silicato de sodio en solución puede designarse asimismo como "vidrio soluble" o "vidrio líquido." El silicato de metal alcalino tiene típicamente una relación $M_2O:SiO_2$ desde alrededor de 1 a alrededor de 4, más típicamente de desde alrededor de 1,6 a alrededor de 3,2, y muy típicamente de desde 2 a alrededor de 3, en donde M se refiere al metal alcalino.

[0047] En una modalidad, la solución de silicato de metal alcalino incluye silicato de sodio en una cantidad de desde alrededor de 15 a alrededor de 40 por ciento en peso, basado en el peso total de la solución de silicato de metal alcalino, y tiene una viscosidad de desde alrededor de 250 a alrededor de 500 centipoise. Un ejemplo no limitante, específico, de una solución de silicato de metal alcalino similar es MEYCO® MP 364 Parte A, que se obtiene comercialmente de BASF

Corporation de Florham Park, NJ.

[0048] La solución de silicato de metal alcalino puede incluir igualmente un poliol. Es decir, el recubrimiento híbrido puede comprender el producto de reacción de un poliol además del componente isocianato y la solución de silicato de metal alcalino. Por supuesto, si el poliol se hace reaccionar para formar el recubrimiento híbrido, el poliol no tiene necesariamente que incluirse en la solución de silicato de metal alcalino. El poliol puede incluir uno o más polioles. El poliol incluye uno o más grupos funcionales OH, típicamente por lo menos dos grupos funcionales OH. Típicamente, el poliol se selecciona del grupo de polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de poliéter/éster y combinaciones de los anteriores; no obstante, pueden emplearse asimismo otros polioles, tales como biopolioles.

[0049] Si se incluye, el poliol tiene típicamente un peso molecular de número promedio de más que alrededor de 100, más típicamente desde alrededor de 130 a alrededor de 1.000, y muy típicamente desde alrededor de 160 a alrededor de 460 g/mol; típicamente tiene una viscosidad de menos que alrededor de 500, más típicamente de desde alrededor de 5 a alrededor de 150, y muy típicamente desde alrededor de 100 a alrededor de 130 centipoise a 38°C; típicamente tiene una funcionalidad nominal de más que alrededor de 1,5, más típicamente desde alrededor de 1,7 a alrededor de 5, y muy típicamente desde alrededor de 1,9 a alrededor de 3,1; y típicamente tiene un valor hidroxilo de desde alrededor de 100 a alrededor de 1.300, más típicamente de desde alrededor de 150 a alrededor de 800, y muy típicamente de desde alrededor de 200 a alrededor de 400 mgKOH/g. El peso molecular de número promedio, la viscosidad, el valor hidroxilo y la funcionalidad del poliol pueden variar por fuera de los intervalos ya indicados, pero típicamente representan valores enteros y fraccionarios dentro de esos intervalos.

[0050] La solución de silicato de metal alcalino puede incluir también una amina. Es decir, el recubrimiento híbrido puede comprender el producto de reacción de

una amina además del componente isocianato y la solución de silicato de metal alcalino. Por supuesto, si la amina se hace reaccionar con el componente isocianato y la solución de silicato de metal alcalino para formar el recubrimiento híbrido, la amina no tiene que incluirse necesariamente en la solución de silicato de metal alcalino. La amina puede ser una amina alifática o aromática y es típicamente multi-funcional. En una modalidad, la amina puede combinarse con el componente isocianato que comprende isocianato monomérico o polimérico y la solución de silicato de metal alcalino, y la amina reaccionará con el componente isocianato para formar un prepolímero de isocianato *in situ*, el cual, a su vez, reaccionará con la solución de silicato de sodio para formar el recubrimiento híbrido.

[0051] En una modalidad, la solución de silicato de metal alcalino incluye UNILINK™ 4200, el cual se obtiene comercialmente de UOP de Des Plaines, IL. UNILINK™ 4200 es una diamina aromática que tiene funcionalidad hidroxil. En esta modalidad, la solución de silicato de metal alcalino que incluye el poliol se mezcla con el componente isocianato que comprende isocianatos monoméricos y/o poliméricos, tales como LUPRANATE® M y LUPRANATE® M20. Cuando la solución de silicato de metal alcalino se mezcla con el componente isocianato, el poliol y los isocianatos monoméricos y/o poliméricos reaccionan químicamente para formar un prepolímero de isocianato *in situ*, el cual reacciona posteriormente con el silicato de sodio y el agua para formar el recubrimiento híbrido.

[0052] La solución de silicato de metal alcalino se hace reaccionar típicamente para formar el recubrimiento híbrido, en una cantidad de desde alrededor de 30 a alrededor de 90, más típicamente desde alrededor de 40 a alrededor de 70, y muy típicamente desde alrededor de 45 a alrededor de 65 por ciento en peso, basado en el peso total de todos los componentes que se hacen reaccionar para formar el citado recubrimiento híbrido. La cantidad de la solución de silicato de metal alcalino que se hace reaccionar para formar el recubrimiento híbrido puede variar

por fuera de los intervalos ya indicados, pero representa típicamente valores enteros y fraccionarios dentro de estos intervalos.

[0053] El recubrimiento híbrido puede incluir además un catalizador. Más específicamente, el componente isocianato y la solución de silicato de metal alcalino pueden hacerse reaccionar químicamente en la presencia del catalizador para formar el recubrimiento híbrido. El catalizador puede usarse para catalizar la reacción entre el componente isocianato y la solución de silicato de metal alcalino. Por ejemplo, puede usarse un catalizador para aumentar las velocidades de reacción entre el componente isocianato y la solución de silicato de metal alcalino. Por ejemplo, el catalizador puede usarse para incrementar la velocidad de reacción del isocianato y el agua de la solución de silicato de metal alcalino. El recubrimiento híbrido puede incluir opcionalmente más de un catalizador. El catalizador puede incluir cualquier catalizador apropiado o mezclas de catalizadores conocidos en el arte. Si se incluye, el catalizador puede estar presente en el recubrimiento híbrido en cualquier cantidad suficiente para catalizar la reacción entre el componente isocianato y la solución de silicato de metal alcalino.

[0054] El recubrimiento híbrido puede incluir además aditivos. Aditivos apropiados incluyen, pero no se limitan a, tensioactivos, agentes de soplado, agentes humectantes, agentes bloqueantes, tintes, pigmentos, diluyentes, solventes, aditivos funcionales especializados tales como antioxidantes, estabilizadores de rayos ultravioleta, biocidas, promotores de adhesión, agentes antiestáticos, piro-retardantes, fragancias y combinaciones del grupo. Por ejemplo, un pigmento permite evaluar visualmente el recubrimiento híbrido con respecto a espesor e integridad y puede ofrecer varias ventajas de mercadeo. Además, agentes de soplado físicos y agentes de soplado químicos se seleccionan típicamente para recubrimientos híbridos que requieren espumación. Es decir, en una modalidad, el recubrimiento puede comprender un recubrimiento de espuma dispuesto sobre la

partícula. Nuevamente, hay que entender que la terminología "dispuesto(a) sobre" abarca el cubrimiento parcial y completo de la partícula por el recubrimiento híbrido, un recubrimiento de espuma en este caso. El recubrimiento de espuma es típicamente útil para aplicaciones que requieren un contacto mejorado entre el agente sustentante y el petróleo crudo. Es decir, el recubrimiento de espuma define típicamente micro-canales e incrementa un área superficial para contacto entre el petróleo crudo y el catalizador y/o microorganismo.

[0055] El recubrimiento híbrido se selecciona típicamente para aplicaciones que requieren una estabilidad y adhesión de recubrimiento excelentes a la partícula. Además, el recubrimiento híbrido se selecciona típicamente basado en las propiedades deseadas y condiciones de operación esperadas de una aplicación particular. El recubrimiento híbrido es química y físicamente estable sobre un intervalo de temperaturas y típicamente no funde, degrada y/o cizalla la partícula en una manera descontrolada cuando se expone a presiones y temperaturas más elevadas, v.gr., presiones y temperaturas mayores que las presiones y temperaturas encontradas típicamente en la superficie de la tierra. Como un ejemplo, el recubrimiento híbrido es particularmente aplicable cuando el agente sustentante se expone a presión, compresión y/o fuerzas de cizallamiento significativas, y temperaturas que exceden de 200°C en la formación subterránea y/o yacimiento del subsuelo definido por la formación. El recubrimiento híbrido es generalmente viscoso a naturaleza sólida, y dependiendo del peso molecular. Cualquier recubrimiento híbrido apropiado puede usarse para los propósitos de la presente invención.

[0056] El recubrimiento híbrido está típicamente presente en el agente sustentante en una cantidad de desde alrededor de 0,5 a alrededor de 10, más típicamente desde alrededor de 1 a alrededor de 6, y muy típicamente desde alrededor de 1,5 a alrededor de 4,5 por ciento en peso, basado en el peso total del agente sustentante. La cantidad de recubrimiento híbrido presente en el agente

sustentante puede variar por fuera de los intervalos ya indicados, pero representa típicamente valores enteros y fraccionarios dentro de estos intervalos. Además, el recubrimiento híbrido está típicamente presente en el agente sustentante en una cantidad de desde alrededor de 0,5 a alrededor de 11, más típicamente desde alrededor de 1 a alrededor de 6, y muy típicamente desde alrededor de 1,5 a alrededor de 4,5 por ciento en peso, basado en el peso total de la partícula. La cantidad de recubrimiento híbrido presente en el agente sustentante puede variar por fuera de los intervalos ya indicados, pero representa típicamente valores enteros o fraccionarios dentro de estos intervalos.

[0057] El recubrimiento híbrido puede formarse *in situ* donde el recubrimiento híbrido se dispone sobre la partícula durante la formación del recubrimiento híbrido. Dicho de otro modo, los componentes del recubrimiento híbrido se combinan típicamente con la partícula y el recubrimiento híbrido se dispone sobre la partícula.

[0058] No obstante, en una modalidad, se forma un recubrimiento híbrido y, poco tiempo después, se aplica a, v.gr., se mezcla con, la partícula y se expone a temperaturas que exceden de 100°C para recubrir la partícula y formar el agente sustentante. Ventajosamente, esta modalidad permite formar el recubrimiento híbrido en una localización destinada para manipular químicos, bajo el control de personal experimentado en manipular productos químicos. Una vez formado, el recubrimiento híbrido puede transportarse a otra localización, aplicarse a la partícula y calentarse. Existen numerosas ventajas prácticas y logísticas asociadas con esta modalidad. Por ejemplo, si el recubrimiento híbrido se está aplicando a la partícula, v.gr., arena frac, el recubrimiento híbrido puede aplicarse inmediatamente luego de la fabricación de la arena frac.

[0059] En otra modalidad, el recubrimiento híbrido puede definirse además como de liberación controlada. Es decir, el recubrimiento híbrido puede disolverse

sistemáticamente, hidrolizarse en una manera controlada, o exponer físicamente la partícula a los petróleos en el yacimiento del subsuelo. Típicamente, el recubrimiento híbrido se disuelve gradualmente en una manera consistente durante un período de tiempo pre-determinado para disminuir el espesor del recubrimiento híbrido. Esta modalidad es especialmente útil para aplicaciones que utilizan el agente activo tal como el microorganismo y/o el catalizador. Es decir, el recubrimiento híbrido es típicamente de liberación controlada para aplicaciones que requieren filtración de petróleos o agua.

[0060] El recubrimiento híbrido puede exhibir una excelente no humectabilidad en la presencia de agua, medida de acuerdo con métodos estándar de medición de ángulo de contacto conocidos en el arte. El recubrimiento híbrido puede tener un ángulo de contacto de más que 90° y puede clasificarse como hidrófobo. En consecuencia, el agente sustentante de tal modalidad puede flotar parcialmente en el yacimiento del subsuelo y es típicamente útil para aplicaciones que requieren recubrimientos de espuma.

[0061] El recubrimiento híbrido de la presente invención puede entrecruzarse donde se cura antes del bombeo del agente sustentante en el yacimiento del subsuelo, o el recubrimiento híbrido puede ser curable, con lo cual el recubrimiento híbrido cura en el yacimiento del subsuelo debido a las condiciones inherentes al sitio. Estos conceptos se describen con más detalle a continuación.

[0062] El agente sustentante de la presente invención puede comprender la partícula encapsulada con un recubrimiento híbrido entrecruzado. El recubrimiento híbrido entrecruzado imparte típicamente resistencia al aplastamiento, o resistencia, al agente sustentante e impide la aglomeración del agente sustentante. Puesto que el recubrimiento híbrido entrecruzado se cura antes de que el agente sustentante se bombee en un yacimiento del subsuelo, el agente sustentante típicamente no se aplasta o aglomera incluso bajo condiciones de

presión y temperatura elevadas.

[0063] Alternativamente, el agente sustentante de la presente invención puede comprender la partícula encapsulada con un recubrimiento híbrido curable. El recubrimiento híbrido curable típicamente consolida y cura sub-superficialmente. El recubrimiento híbrido curable típicamente no se entrecruza, es decir, no se cura, o no se entrecruza parcialmente antes de que el agente sustentante se bombee en el yacimiento del subsuelo. Por el contrario, el recubrimiento híbrido curable se cura típicamente bajo las condiciones de presión y temperatura elevadas en el yacimiento del subsuelo. Agentes sustentantes que comprenden la partícula encapsulada con el recubrimiento híbrido curable se emplean a menudo para condiciones de presión y temperatura elevadas.

[0064] Adicionalmente, agentes sustentantes que comprenden la partícula encapsulada con el recubrimiento híbrido curable pueden clasificarse como agentes sustentantes curables, agentes sustentantes curables sub-superficialmente y agentes sustentantes parcialmente curables. Los agentes sustentantes típicamente curables sub-superficialmente se curan enteramente en el yacimiento del subsuelo, mientras que los agentes sustentantes parcialmente curables se curan típicamente parcialmente antes de bombearse en el yacimiento del subsuelo. Los agentes sustentantes parcialmente curables se curan entonces típicamente completamente en el yacimiento del subsuelo. El agente sustentante de la presente invención puede ser o bien curable sub-superficialmente o bien parcialmente curable.

[0065] Múltiples capas del recubrimiento híbrido pueden aplicarse a la partícula para formar el agente sustentante. Como tal, el agente sustentante de la presente invención puede comprender una partícula que tiene un recubrimiento híbrido entrecruzado, dispuesto sobre la partícula, y un recubrimiento híbrido curable, dispuesto sobre el recubrimiento entrecruzado, y viceversa. Análogamente,

múltiples capas del recubrimiento híbrido, teniendo cada capa individual las mismas propiedades físicas o diferentes, pueden aplicarse a la partícula para formar el agente sustentante. Adicionalmente, el recubrimiento híbrido puede aplicarse a la partícula en combinación con recubrimientos que comprenden diferentes materiales poliméricos y otros materiales tales como poliuretano, policarbodiimida, imida de poliamida y otros materiales.

[0066] Como ya se aludió, el agente sustentante puede incluir además un aditivo tal como un promotor de adhesión con contenido de silicio. Este promotor de adhesión se designa también comúnmente en el arte como un agente de acoplamiento o como un agente aglutinante. El promotor de adhesión aglutina el recubrimiento híbrido a la partícula. Más específicamente, el promotor de adhesión tiene típicamente grupos silano órgano-funcionales para promover la adhesión del recubrimiento híbrido a la partícula. Sin querer entrar en limitaciones teóricas, se cree que el promotor de adhesión permite la unión covalente entre la partícula y el recubrimiento híbrido. En una modalidad, la superficie de la partícula se activa con el promotor de adhesión aplicando el promotor de adhesión a la partícula antes de recubrir la partícula con el recubrimiento híbrido. En esta modalidad, el promotor de adhesión puede aplicarse a la partícula mediante una amplia variedad de técnicas de aplicación que incluyen, pero no se limitan a, rociar, sumergir las partículas en el recubrimiento híbrido, etc. En otra modalidad, el promotor de adhesión puede agregarse a un componente tal como una solución de silicato de metal alcalino. Como tal, la partícula se expone entonces simplemente al promotor de adhesión cuando el recubrimiento híbrido se aplica a la partícula. El promotor de adhesión es útil para aplicaciones que requieren una excelente adhesión del recubrimiento híbrido a la partícula, por ejemplo, en aplicaciones donde el agente sustentante se somete a fuerzas de cizallamiento en un ambiente acuoso. El uso del promotor de adhesión permite la adhesión del recubrimiento híbrido a la partícula, de modo que el recubrimiento híbrido permanezca adherido a la superficie de la partícula aún si el agente sustentante, incluyendo el recubrimiento

híbrido, la partícula, o ambos, se fractura debido a esfuerzo de contracción (*closure stress*).

[0067] Ejemplos de promotores de adhesión apropiados, los cuales contienen silicio, incluyen, pero no se limitan a, glicidoxipropiltrimetoxisilano, aminoetilaminopropiltrimetoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, vinilbencilaminoetilaminopropiltrimetoxisilano, glicidoxipropilmetildietoxisilano, cloropropiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, tetraethoxisilano, metildimetoxisilano, bis-triethoxisililpropildisulfidosilano, bis-triethoxisililpropiltetrasulfidosilano, feniltriethoxisilano, aminosilanos y combinaciones de los anteriores.

[0068] Ejemplos específicos de promotores de adhesión apropiados incluyen, pero no se limitan a, SILQUEST™ A1100, SILQUEST™ AII 10, SILQUEST™ A1120, SILQUEST™ 1130, SILQUEST™ A1170, SILQUEST™ A-189 y SILQUEST™ Y9669, todos obtenibles comercialmente de Momentive Performance Materials de Albany, NY. Un promotor de adhesión con contenido de silicio, apropiado, es SILQUEST™ A1100, es decir, gamma-aminopropiltriethoxisilano. El promotor de adhesión con contenido de silicio puede estar presente en el agente sustentante en una cantidad de desde alrededor de 0,001 a alrededor de 10, típicamente desde alrededor de 0,01 a alrededor de 5, y más típicamente desde alrededor de 0,02 a alrededor de 1,25 por ciento en peso, basado en el peso total del agente sustentante. La cantidad del promotor de adhesión con contenido de silicio presente en el agente sustentante puede variar por fuera de los intervalos ya indicados, pero representa típicamente valores enteros y fraccionarios dentro de estos intervalos.

[0069] Como se mencionó igualmente más arriba, el agente sustentante puede incluir además un aditivo tal como un agente humectante. El agente humectante se designa también comúnmente en el arte como un tensioactivo. El agente

sustentante puede incluir más de un agente humectante. El agente humectante puede incluir cualquier agente humectante apropiado o mezclas de agentes humectantes conocidos en el arte. El agente humectante se emplea para aumentar un contacto del área superficial entre el recubrimiento híbrido y la partícula. En una modalidad típica, el agente humectante se agrega a un componente tal como el componente isocianato o la solución de silicato de metal alcalino. En otra modalidad, la superficie de la partícula se activa con el agente humectante aplicando el agente humectante a la partícula antes de recubrir la partícula con el recubrimiento híbrido.

[0070] Un agente humectante apropiado es BYK[®] 310, un poli-dimetil-siloxano modificado con poliéster, obtenible comercialmente de BYK Additives and Instruments de Wallingford, CT. El agente humectante puede estar presente en el agente sustentante en una cantidad de desde alrededor de 0,001 a alrededor de 10, típicamente desde alrededor de 0,002 a alrededor de 5, y más típicamente desde alrededor de 0,004 a alrededor de 2 por ciento en peso, basado en el peso total de el agente sustentante. La cantidad de agente humectante presente en el agente sustentante puede variar por fuera de los intervalos ya indicados, pero representa típicamente valores enteros y fraccionarios dentro de estos intervalos.

[0071] El recubrimiento híbrido de esta invención puede incluir igualmente el agente activo ya descrito más arriba en el contexto de la partícula. En otras palabras, el agente activo puede incluirse en el recubrimiento híbrido independiente de la partícula. Nuevamente, agentes activos apropiados incluyen, pero no se limitan a, compuestos orgánicos, microorganismos y catalizadores.

[0072] El agente sustentante de la presente invención exhibe típicamente una excelente estabilidad térmica para aplicaciones de presión y temperatura elevadas, v.gr., temperaturas mayores que 150, más típicamente mayores que 200, y muy típicamente mayores que 230 °C, y/o presiones (independientes de las

temperaturas descritas anteriormente) mayores que 7.500 psi, típicamente mayores que 10.000 psi, más típicamente mayores que 12.500 psi, y aún más típicamente mayores que 15.000 psi. El agente sustentante de esta invención no sufre de la falla completa del recubrimiento híbrido debido a cizallamiento o degradación cuando se expone a tales temperaturas y presiones.

[0073] Además, con el recubrimiento híbrido de esta invención, el agente sustentante exhibe típicamente una excelente resistencia al aplastamiento, designada también comúnmente como resistencia a la compresión. Con esta resistencia al aplastamiento, el recubrimiento híbrido del agente sustentante es uniforme y está sustancialmente libre de defectos, tales como espacios vacíos o surcos, los cuales contribuyen a menudo a la rotura prematura y/o falla el recubrimiento híbrido. En particular, el agente sustentante exhibe una resistencia al aplastamiento de 10% o menos de finos máximos, medida de acuerdo con American Petroleum Institute (API) RP60 con presiones de esfuerzo específicas de 8.000 y 10.000 psi.

[0074] Cuando se utiliza arena Northern White 40/70 como la partícula, una resistencia al aplastamiento asociada con el agente sustentante de esta invención es típicamente menor que 15%, más típicamente menor que 10%, y muy típicamente menor que 5% de finos máximos menores que un calibre de malla 70, medidos de acuerdo con API RP60 en el mismo intervalo de presión de esfuerzo y presiones de esfuerzo específicas descritas anteriormente. En una modalidad donde se utiliza arena Northern White 40/70 como la partícula, la resistencia al aplastamiento de este agente sustentante es menor que 5% de finos, medidos de acuerdo con API RP60 a 8.000 psi y a una temperatura de desde alrededor de 22 a alrededor de 24°C. En otra modalidad donde se emplea arena Northern White 40/70 como la partícula, la resistencia al aplastamiento de este agente sustentante es menor que 12% de finos medidos de acuerdo con API RP60 a 10.000 psi y a una temperatura de desde alrededor de 22 a alrededor de 24°C.

[0075] Además de ensayar la resistencia al aplastamiento de acuerdo con los parámetros expuestos en API RP60, la resistencia al aplastamiento del agente sustentante puede analizarse con varios otros parámetros de ensayo. Por ejemplo, una muestra del agente sustentante puede tamizarse a un tamaño de tamiz mayor que 35. Una vez tamizado y analizado, el agente sustentante de la presente invención típicamente tiene una resistencia al aplastamiento de alrededor de 10, más típicamente alrededor de 7,5 y muy típicamente alrededor de 5 %, o menos de finos máximos menores que un tamaño de tamiz 70, medidos comprimiendo una muestra de 23,78 g (densidad de carga de 4 lb/ft²) del agente sustentante en un cilindro de ensayo que tiene un diámetro de 1,5 pulgadas durante 1 hora a 8.000 psi y alrededor de 123°C (250°F).

[0076] El recubrimiento híbrido de esta invención típicamente proporciona un efecto amortiguador para el agente sustentante y distribuye uniformemente altas presiones, v.gr., esfuerzos de contracción, alrededor del agente sustentante. En consecuencia, el agente sustentante de la presente invención mantiene efectivamente abiertas las fracturas y minimiza la presencia de impurezas indeseadas en petróleos sin refinar en la forma de partículas de polvo.

[0077] Aunque adaptable de acuerdo con la selección del fluido transportador, el agente sustentante típicamente tiene una gravedad específica aparente de desde alrededor de 0,1 a alrededor de 3,0, más típicamente desde alrededor de 1,0 a alrededor de 2,0. Una persona experta en el arte selecciona típicamente la gravedad específica del agente sustentante de acuerdo con la gravedad específica del fluido transportador y, si se desea que el agente sustentante sea liviano o flote en forma sustancialmente neutra en el fluido transportador seleccionado. En particular, se desea que la gravedad específica del agente sustentante sea menor que la gravedad específica del fluido transportador para minimizar la sedimentación del agente sustentante en el fluido transportador.

Además, basado en la no humectabilidad del recubrimiento híbrido que incluye entrecruzamientos como se expone más arriba, el agente sustentante de una modalidad similar tiene típicamente una densidad aparente, es decir, una masa por volumen unitario de agente sustentante, de desde alrededor de 2,0 a alrededor de 3,0, más típicamente desde alrededor de 2,3 a alrededor de 2,7 g/cm³ de acuerdo con API Recommended Practices RP60 para ensayar agentes sustentantes. Se cree que la no humectabilidad del recubrimiento híbrido puede contribuir a la flotación del agente sustentante, dependiendo de la selección del fluido transportador en el pozo.

[0078] Además, el agente sustentante minimiza típicamente una consolidación impredecible. Es decir, el agente sustentante únicamente se consolida, si acaso, en una manera deseada, predecible, de acuerdo con la selección del fluido transportador y las temperaturas y presiones de operación. Asimismo, el agente sustentante es típicamente compatible con fluidos transportadores de baja viscosidad que tienen viscosidades de menos que alrededor de 3.000 cps a 80°C y está típicamente sustancialmente libre de falla mecánica y/o degradación química cuando se expone a los fluidos transportadores y presiones elevadas. Finalmente, el agente sustentante se recubre típicamente mediante procesos de recubrimiento económicos y típicamente no requiere muchas capas de recubrimiento y, por consiguiente, minimiza los costos de producción.

[0079] Como se expone más arriba, la presente invención señala asimismo el método de formar, o preparar, el agente sustentante. Para este método, se proporcionan la partícula, el componente isocianato y la solución de silicato de metal alcalino. Al igual que con los otros componentes que pueden utilizarse en el método de la presente invención (v.gr., la partícula), el componente isocianato y la solución de silicato de metal alcalino son precisamente como se describen anteriormente con respecto al recubrimiento híbrido. El componente isocianato y la solución de silicato de metal alcalino se combinan y se hacen reaccionar para

formar el recubrimiento híbrido, y la partícula se recubre con el recubrimiento híbrido para formar el agente sustentante.

[0080] En una modalidad, el componente isocianato comprende un prepolímero de isocianato, el cual comprende el producto de reacción de un isocianato y un poliol. El método de esta modalidad puede incluir el paso de combinar el isocianato y el poliol para formar el prepolímero de isocianato como se describe más arriba.

[0081] En otra modalidad, el componente isocianato comprende un prepolímero de policarbodiimida que tiene funcionalidad isocianato, el cual comprende el producto de reacción de un isocianato en la presencia de un catalizador. El método de esta modalidad puede incluir el paso de combinar el isocianato y el catalizador para formar el prepolímero de policarbodiimida como se describe más arriba. El método de esta modalidad puede incluir igualmente el paso de combinar el isocianato y el catalizador para formar una mezcla de reacción y calentar la mezcla de reacción a una temperatura de más de 100 °C para formar el prepolímero de policarbodiimida.

[0082] En todavía otra modalidad, el componente isocianato comprende un prepolímero de policarbodiimida que tiene funcionalidad isocianato, que comprende el producto de reacción de un diisocianato de 4,4'-difenilmetano modificado con carbodiimida, calentado a una temperatura de reacción de más que alrededor de 150 °C.

[0083] Como se indica en ciertas modalidades más adelante, el componente isocianato y la solución de silicato de metal alcalino pueden combinarse para formar el recubrimiento híbrido antes del recubrimiento de la partícula. Alternativamente, el componente isocianato y la solución de silicato de metal alcalino pueden combinarse para formar el recubrimiento híbrido simultáneamente con el recubrimiento de la partícula.

[0084] El paso de combinar el componente isocianato y la solución de silicato de metal alcalino se conduce a una temperatura de reacción. A la temperatura de reacción, el componente isocianato y la solución de silicato de metal alcalino reaccionan químicamente para formar el recubrimiento híbrido. La temperatura de reacción es típicamente mayor que -10, más típicamente desde alrededor de 0 a alrededor de 45, y aún más típicamente desde alrededor de 10 a alrededor de 40 °C. Muy típicamente, la temperatura de reacción ocurre a temperaturas ambientes (es decir, a alrededor de 22°C) lo cual es beneficioso en vista del consumo de energía requerido para formar el agente sustentante.

[0085] La partícula se recubre con el recubrimiento híbrido para formar el agente sustentante. El recubrimiento híbrido se aplica a la partícula para recubrir la partícula. La partícula puede calentarse opcionalmente a una temperatura mayor que 50°C antes de, o simultáneamente con, el paso de de recubrir la partícula con el recubrimiento híbrido. Si se calienta, un intervalo de temperatura preferido para calentar la partícula es típicamente desde alrededor de 50 a alrededor de 180°C.

[0086] Pueden emplearse varias técnicas para recubrir la partícula con el recubrimiento híbrido. Estas técnicas incluyen, pero no se limitan a, mezcla, recubrimiento total (*pan coating*), recubrimiento en lecho fluidizado, co-extrusión, rociado, formación *in situ* del recubrimiento híbrido y encapsulación de disco giratorio. La técnica para aplicar el recubrimiento híbrido a la partícula se selecciona de acuerdo con el costo, eficiencias de producción y tamaño del lote.

[0087] En este método, los pasos de combinar el componente isocianato y la solución de silicato de metal alcalino y recubrir la partícula con el recubrimiento híbrido para formar el agente sustentante se conducen típicamente en forma colectiva en 30 minutos o menos, más típicamente en 20 minutos o menos, aún más típicamente en 10 minutos o menos, y muy típicamente en 4 minutos o

menos. Además, los pasos de combinar el componente isocianato y la solución de silicato de metal alcalino para hacerlos reaccionar y formar el recubrimiento híbrido y recubrir la partícula con el recubrimiento híbrido para formar el agente sustentante se conducen típicamente a una temperatura de desde alrededor de -10 a alrededor de 50, más típicamente desde alrededor de 0 a alrededor de 45, y muy típicamente desde alrededor de 10 a alrededor de 40 °C.

[0088] En una modalidad, el recubrimiento híbrido se dispone sobre la partícula mezclándola en un recipiente, v.gr., un reactor. En particular, los componentes individuales del agente sustentante, v.gr., el componente isocianato, la solución de silicato de metal alcalino y la partícula 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 se agita típicamente a una velocidad del agitador equiparable con las viscosidades de los componentes. Además, la mezcla de reacción se calienta típicamente a una temperatura equiparable con la tecnología de recubrimiento híbrido y el tamaño del lote. Hay que entender que la técnica de mezclar puede incluir agregar componentes al recipiente secuencial o concurrentemente. Asimismo, los componentes pueden agregarse al recipiente en varios intervalos de tiempo y/o temperaturas.

[0089] En otra modalidad, el recubrimiento híbrido se dispone sobre la partícula mediante rociado. En particular, los componentes individuales del recubrimiento híbrido se contactan en un dispositivo rociador para formar una mezcla de recubrimiento. La mezcla de recubrimiento se rocía entonces sobre la partícula para formar el agente sustentante. Rociar el recubrimiento híbrido sobre la partícula puede tener como resultado un recubrimiento híbrido uniforme, completo y libre de defectos, dispuesto sobre la partícula. Por ejemplo, el recubrimiento híbrido es típicamente uniforme e intacto. El recubrimiento híbrido tiene además típicamente un espesor adecuado y una integridad aceptable, lo cual permite aplicaciones que requieren liberación controlada del agente sustentante en la

fractura. El rociado se traduce también típicamente en un recubrimiento híbrido más delgado y más consistente, dispuesto sobre la partícula, comparado con otras técnicas y, por consiguiente, el agente sustentante se recubre económicamente. Rociar la partícula permite incluso un proceso de fabricación continuo. La temperatura de rociado se selecciona típicamente por una persona experta en el arte de acuerdo con la tecnología de recubrimiento híbrido y condiciones de humedad ambiente. La partícula puede calentarse también para inducir el entrecruzamiento del recubrimiento híbrido. Por lo demás, una persona experta en el arte rocía típicamente los componentes del recubrimiento híbrido con una viscosidad equiparable con la viscosidad de los componentes.

[0090] En otra modalidad, el recubrimiento híbrido se dispone sobre la partícula *in situ*, es decir, en una mezcla de reacción que comprende los componentes del recubrimiento híbrido y la partícula. En esta modalidad, el recubrimiento híbrido se forma o se forma parcialmente a medida que el recubrimiento híbrido se dispone sobre la partícula. Los pasos de formación del recubrimiento híbrido *in situ* incluyen típicamente proporcionar cada componente del recubrimiento híbrido, proporcionar la partícula, combinar los componentes del recubrimiento híbrido y la partícula, y disponer el recubrimiento híbrido sobre la partícula. La formación *in situ* del recubrimiento híbrido permite típicamente costos de producción reducidos mediante menos pasos de procesamiento, comparados con los métodos existentes para formar un agente sustentante.

[0091] El agente sustentante formado se prepara típicamente de acuerdo con el método como se expone más arriba y se almacena en otro lugar antes de bombearse en la formación subterránea y el yacimiento del subsuelo. Como tal, el recubrimiento ocurre típicamente en un lugar distinto de la formación subterránea y el yacimiento del subsuelo. Sin embargo, hay que entender que el agente sustentante puede prepararse asimismo justo antes de bombearse en la formación subterránea y el yacimiento del subsuelo. En este escenario, el agente sustentante

puede prepararse con un aparato de recubrimiento portátil en una ubicación en el sitio de formación subterránea y el yacimiento del subsuelo.

[0092] Se divulga igualmente un método de fracturar hidráulicamente una formación subterránea, que define un yacimiento del subsuelo, con una mezcla que comprende un fluido transportador y el agente sustentante. Es decir, el agente sustentante es útil para el fraccionamiento hidráulico de la formación subterránea para mejorar la recuperación de petróleo y similares. En una operación típica de fraccionamiento hidráulico, se prepara una composición de fraccionamiento hidráulico, es decir, una mezcla que comprende el fluido transportador, el agente sustentante y, opcionalmente, varios otros componentes. El fluido transportador se selecciona de acuerdo con las condiciones del pozo y se mezcla con el agente sustentante para formar la mezcla que es la composición de fraccionamiento hidráulico. El fluido transportador puede ser una amplia variedad de fluidos incluyendo, pero no limitados a, queroseno y agua. Típicamente, el fluido transportador es agua. Varios otros componentes que pueden agregarse a la mezcla incluyen, pero no se limitan a, goma de guar, polisacáridos y otros componentes conocidos por los expertos en el arte.

[0093] La mezcla se bombea en el yacimiento del subsuelo, que puede ser un pozo, para hacer que la formación subterránea se fracture. Más específicamente, se aplica presión hidráulica para introducir la composición de fraccionamiento hidráulico bajo presión en el yacimiento del subsuelo para crear o ampliar fracturas en la formación subterránea. Cuando se libera la presión hidráulica, el agente sustentante mantiene las fracturas abiertas, mejorando así la capacidad de las fracturas para extraer petróleos u otros fluidos sub-superficiales del yacimiento del subsuelo al pozo.

[0094] Para el método de filtrar un fluido, el agente sustentante de la presente invención se provee de acuerdo con el método de formar el agente sustentante

como se expone más arriba. En una modalidad, el fluido sub-superficial puede ser petróleo sin refinar o similares. No obstante, hay que entender que el método de la presente invención puede incluir la filtración de otros fluidos sub-superficiales no recitados específicamente aquí, por ejemplo, aire, agua, o gas natural.

[0095] Para filtrar el fluido sub-superficial, la fractura en el yacimiento del subsuelo que contiene el petróleo sin refinar, v.gr., petróleo crudo sin filtrar, se identifica por métodos conocidos en el arte de la extracción de petróleo. El petróleo sin refinar se obtiene típicamente mediante un yacimiento del subsuelo, tal como un pozo, y se suministra como material de alimentación a refinerías para la producción de productos refinados tales como gas de petróleo, nafta, gasolina, queroseno, gasóleo, aceite lubricante, gas pesado y coque. No obstante, el petróleo crudo que reside en yacimientos del subsuelo incluye impurezas tales como azufre, iones de metal indeseables, alquitrán e hidrocarburos de alto peso molecular. Tales impurezas ensucian el equipo de refinería y prolongan los ciclos de producción de las refinerías, y es deseable minimizar tales impurezas para evitar la avería del equipo de refinería, minimizar el tiempo de inactividad del equipo de refinería para mantenimiento y limpieza, y maximizar la eficiencia de los procesos de refinería. En consecuencia, la filtración es deseable.

[0096] Para el método de filtrar, la composición de fraccionamiento hidráulico se bombea en el yacimiento del subsuelo, de manera que la composición de fraccionamiento hidráulico contacte el petróleo crudo sin filtrar. La composición de fraccionamiento hidráulico se bombea típicamente en el yacimiento del subsuelo a una velocidad y presión tales que se formen una o más fracturas en la formación subterránea. La presión en 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 en el interior de la fractura es típicamente mayor que 70°F y puede ser tan elevada como 375°F, dependiendo de la formación subterránea particular y/o el yacimiento del subsuelo.

[0097] Aunque no se requiere para la filtración, es particularmente deseable que el agente sustentante sea un agente sustentante de liberación controlada. Con un agente sustentante de liberación controlada, mientras la composición de fraccionamiento hidráulico está dentro de la fractura, el recubrimiento híbrido del agente sustentante se disuelve típicamente en una manera controlada debido a la presión, temperatura, variación del pH y/o disolución en el fluido transportador en una manera controlada, es decir, una liberación controlada. La disolución completa del recubrimiento híbrido depende del espesor del recubrimiento híbrido y la temperatura y la presión en el interior de la fractura, pero típicamente ocurre en un término de 1 a 4 horas. Hay que entender que la terminología "disolución completa" significa generalmente que menos que 1% del recubrimiento permanece dispuesto sobre o alrededor de la partícula. La liberación controlada permite una exposición retardada de la partícula al petróleo crudo en la fractura. En la modalidad donde la partícula incluye el agente activo, tal como el microorganismo o catalizador, la partícula típicamente cuenta con sitios reactivos que tienen que contactar el fluido, v.gr., el petróleo crudo, en una manera controlada para filtrar o limpiar de otra forma el fluido. Si se implementa, la liberación controlada proporciona una exposición gradual de los sitios reactivos al petróleo crudo para proteger los sitios activos de la saturación. Análogamente, el agente activo es típicamente sensible al contacto inmediato con oxígeno libre. La liberación controlada facilita la exposición gradual del agente activo al petróleo crudo para proteger el agente activo de la saturación por oxígeno libre, especialmente cuando el agente activo es un microorganismo o catalizador.

[0098] Para filtrar el fluido, la partícula, que está sustancialmente libre del recubrimiento híbrido después de la liberación controlada, contacta el fluido sub-superficial, v.gr., el petróleo crudo. Hay que entender que la terminología "sustancialmente libre" significa que ha ocurrido la disolución completa del recubrimiento híbrido y, como se define más arriba, menos que 1% del

recubrimiento híbrido permanece dispuesto sobre o alrededor de la partícula. Esta terminología es comúnmente intercambiable con la terminología "disolución completa" como se describe más arriba. En una modalidad donde se utiliza un agente activo, luego del contacto con el fluido, la partícula típicamente filtra impurezas tales como azufre, iones de metal indeseados, alquitrán e hidrocarburos de alto peso molecular del petróleo crudo mediante digestión biológica. Como ya se anotó, una combinación de arenas/partículas cerámicas sinterizadas y microorganismos/catalizadores es particularmente útil para filtrar petróleo crudo para proporcionar un soporte/sustento adecuado y filtrar además, es decir, eliminar impurezas. En consecuencia, el agente sustentante filtra típicamente el petróleo crudo permitiendo la exposición prolongada de la partícula al petróleo crudo en la fractura.

[0099] El petróleo crudo filtrado se extrae típicamente del yacimiento del subsuelo mediante la fractura, o fracturas, en la formación subterránea por métodos conocidos en el arte de la extracción de petróleo. El petróleo crudo filtrado se abastece típicamente a refinerías de petróleo como material de alimentación, y la partícula permanece típicamente en la fractura.

[00100] Alternativamente, en una fractura que está aproximándose al fin de su vida, v.gr., una fractura que contiene petróleo crudo que no puede extraerse económicamente por métodos corrientes de extracción de petróleo, la partícula puede usarse asimismo para extraer gas natural como el fluido de la fractura. La partícula, particularmente donde se emplea un agente activo, digiere hidrocarburos contactando 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 se recolecta entonces típicamente de la fractura en el yacimiento del subsuelo por métodos bien conocidos en el arte de la extracción de gas natural.

[00101] Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención y no tienen que considerarse en ningún modo como limitantes del ámbito de la invención.

EJEMPLOS

[00102] Ejemplos 1-5 son agentes sustentantes formados de acuerdo con la presente invención que comprenden el recubrimiento híbrido dispuesto sobre la partícula. Ejemplos 1-5 se forman con los componentes divulgados en la Tabla 1. Las cantidades en la Tabla 1 son en gramos, a menos que se especifique lo contrario.

Tabla 1

Ejemplo / Componente	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
Componente Isocianato A	4,7	---	---	---	---
Componente Isocianato B	---	3,2	2,7	---	---
Componente Isocianato C	---	---	---	2,9	2,7
Solución de Silicato de Metal Alcalino A	6,6	---	---	---	---
Solución de Silicato de Metal Alcalino B	---	4,3	---	4,6	---
Solución de Silicato de Metal Alcalino C	---	---	4,8	---	4,8
Partícula A	300,0	---	---	---	---
Partícula B	---	200,0	200,0	200,0	200,0
Total Agente Sustentante	311,3	207,5	207,5	207,5	207,5
Por Ciento en Peso Recubrimiento Híbrido, Basado en el Peso Total de la Partícula	3,8%	3,8%	3,8%	3,8%	3,8%
Por Ciento en Peso Recubrimiento Híbrido Basado en el Peso Total del Agente Sustentante	3,6%	3,6%	3,6%	3,6%	3,6%

Por Ciento en Peso Partícula, Basado en el Peso Total del Agente Sustentante	96,4%	96,4%	96,4%	96,4%	96,4%
--	-------	-------	-------	-------	-------

[00103] El Componente Isocianato A es un prepolímero de isocianato formado mezclando alrededor de 80 partes en peso de LUPRANATE[®] M20 y alrededor de 20 partes en peso de PLURACOL[®] P2010, basado en el peso total de todos los componentes usados para formar el prepolímero de isocianato. LUPRANATE[®] M20 y PLURACOL[®] P2010 se obtienen ambos comercialmente de BASF Corporation de Florham Park, NJ.

[00104] El Componente Isocianato B comprende 40 partes en peso de LUPRANATE[®] M y 60 partes en peso de LUPRANATE[®] M20, basado en el peso total del componente isocianato B. LUPRANATE[®] M se obtiene comercialmente de BASF Corporation de Florham Park, NJ.

[00105] El Componente Isocianato C es LUPRANATE[®] M20.

[00106] La Solución de Silicato de Metal Alcalino A es MEYCO[®] MP 364 Parte A, obtenible comercialmente de BASF Corporation de Florham Park, NJ. La Solución de Silicato de Metal Alcalino A es una solución que incluye silicato de sodio, agua y otros solventes que comprende de desde alrededor de 15 a alrededor de 40 partes en peso de silicato de sodio, basado en 100 partes en peso de la Solución de Silicato de Metal Alcalino A.

[00107] La Solución de Silicato de Metal Alcalino B comprende 86,5 partes en peso de MEYCO[®] MP 364 Parte A y 13,5 partes en peso de UNILINK[™] 4200, basado en el peso total de la Solución de Silicato de Metal Alcalino B. UNILINK[™] 4200 es obtenible comercialmente de UOP de Des Plaines, IL.

[00108] La Solución de Silicato de Metal Alcalino C comprende 78,7 partes en peso de MEYCO® MP 364 Parte A y 21,3 partes en peso de UNILINK™ 4200, basado en el peso total de la Solución de Silicato de Metal Alcalino C.

[00109] La Partícula A es arena Ottawa que tiene un tamaño de tamiz de 40/70, obtenible comercialmente de U.S. Silica Company de Berkeley Springs, WV, la cual se trata previamente con 400 ppm en peso de SILQUEST™ A1100, que se obtiene comercialmente de Momentive Performance Materials de Albany, NY.

[00110] La Partícula B es arena Northern White que tiene un tamaño de tamiz de 40/70, la cual es obtenible comercialmente de Preferred Sands de Radnor, PA.

[00111] Los Ejemplos 6-9 son también agentes sustentantes formados de acuerdo con la presente invención que comprenden el recubrimiento híbrido dispuesto sobre la partícula. Los Ejemplos 6-9 se forman con los componentes divulgados en la Tabla 2. Las cantidades en la Tabla 2 son en gramos, a menos que se especifique lo contrario.

Tabla 2

Ejemplo / Componente	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
Componente Isocianato D	2,0	---	---	---
Componente Isocianato E	---	3,6	3,5	3,4
Aditivo A	---	3 gotas, (aprox. 0,15g)	3 gotas, (aprox. 0,15g)	3 gotas, (aprox. 0,15g)
Solución de Silicato de Metal Alcalino A	1,8	3,4	3,5	3,6
Partícula B	100,0	200,0	200,0	200,0
Total Agente Sustentante	103,8	207,0	207,0	207,0
Por Ciento en Peso Recubrimiento				

Híbrido, Basado en el Peso Total de la Partícula	3,8%	3,5%	3,5%	3,5%
Por Ciento en Peso Recubrimiento Híbrido, Basado en el Peso Total del Agente Sustentante	3,6%	3,4%	3,4%	3,4%
Por ciento en Peso Partícula, Basado en el Peso Total del Agente Sustentante	96,4%	96,6%	96,6%	96,6%

[00112] El Componente Isocianato D es un prepolímero de policarbodiimida formado calentando LUPRANATE® L5120 a una temperatura de alrededor de 150°C durante alrededor de 2 horas.

[00113] El Componente Isocianato E es un prepolímero de policarbodiimida formado calentando una mezcla que comprende 59,8 partes en peso de LUPRANATE® M20, 39,87 partes en peso de LUPRANATE® M, 0,21 partes en peso de óxido de 3-metil-1-fenil-2-fosfoleno, 0,10 partes en peso de trietilamina y 0,04 partes en peso de ANTIFOAM A, basado en 100 partes en peso de la mezcla hasta que el por ciento de NCO en peso alcanza 18,6%.

[00114] El ANTIFOAM A es un aditivo antiespumante obtenible comercialmente de Dow Corning Corporation de Midland, MI.

[00115] El Aditivo A es MAFO® CAB, un tensioactivo de cocaminopropil amino betaína obtenible comercialmente de BASF Corporation de Florham Park, NJ.

[00116] El Componente Isocianato C es LUPRANATE® M20.

Ejemplo 1:

[00117] Para formar Ejemplo 1 como se expone en la Tabla 1 más arriba, el

Componente Isocianato A y la Solución de Silicato de Metal Alcalino A se mezclan en un vaso de pico de 400 mL durante 10 segundos con una cuchilla mezcladora instantánea de 3,5 pulgadas a 400 RPM. Después de mezclar 10 segundos, la Partícula A se agrega al vaso de pico de 400 mL y se mezcla durante 2 minutos para formar el agente sustentante de Ejemplo 1, el cual comprende la partícula A con el recubrimiento híbrido dispuesto sobre ella. La formación de Ejemplo 1 se completa después de mezclar durante alrededor de 1 minuto y 45, es decir, el agente sustentante es de flujo libre y particulado en su forma. El agente sustentante de Ejemplo 1 se forma a alrededor de 20°C.

[00118] Ejemplo 1 se ensaya con respecto a la resistencia al aplastamiento, los resultados del ensayo se exponen en la Tabla 3 más adelante. La fórmula apropiada para determinar el porcentaje de finos se expone en API RP60. Antes de ensayar la resistencia al aplastamiento, Ejemplo 1 se tamiza para garantizar que una muestra de agente sustentante comprende partículas del agente sustentante individuales, que son mayores que un tamaño de tamiz 35. La resistencia al aplastamiento de Ejemplo 1 se ensaya comprimiendo una muestra de agente sustentante (tamizada a > tamaño de tamiz 35) en un cilindro de ensayo (que tiene un diámetro de 1,5 pulgadas como se especifica en API RP60) a 8.000 psi. Luego de la compresión, se determinan el porcentaje de finos y la aglomeración.

[00119] La aglomeración es una observación objetiva de una muestra de agente sustentante, es decir, un Ejemplo particular, después de las pruebas de resistencia al aplastamiento como se describe más arriba. A la muestra de agente sustentante se le asigna una escala numérica entre 1 y 10. Si la muestra de agente sustentante se aglomera completamente, se califica con 10. Si la muestra de agente sustentante no se aglomera, es decir, cae fuera del cilindro después de la resistencia al aplastamiento, se califica con 1.

Tabla 3

Muestra	Tiempo después de la Reacción	Peso de Ensayo (g)	Temp. de Ensayo (°C)	Tiempo de Ensayo (min)	% Finos (<100)	% Finos (<70)	Aglomeración
Ej. 1a	15 min.	23,78	21-24	2	4,6	12,4	6
Ej. 1b	60 min.	23,78	21-24	2	4,5	12,2	6
Ej. 1c	120 min.	23,78	21-24	2	3,2	10,7	6
Ej. 1d	1 día	23,78	21-24	2	2,0	5,0	---
Ej. 1e	1 día (en H ₂ O)	22,59	21-24	2	0,7	3,9	---
Ej. 1f	1 día (a 100°C)	23,78	21-24	2	2,0	5,0	---
Ej. 1g	1 día	23,78	121	60	2,1	4,8	8
Ej. 1h	1 día (a 100°C)	23,78	121	60	1,9	4,4	5

[00120] Las propiedades térmicas de Ejemplo 1 se ensayan igualmente mediante análisis gravimétrico térmico (TGA - *thermal gravimetric analysis*) en un intervalo de temperatura de 35 a 750°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min usando un TGA de TA Instruments Q5000. Los resultados del análisis se exponen en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4

Muestra	Temperatura de Iniciación para Degradación Térmica (°C)	% en Peso a 750°C
Ej. 1i (Ensayo 1)	235	98,20
Ej. 1j (Ensayo 2)	231	98,71

[00121] Con referencia ahora a las Tablas 3 y 4, Ejemplo 1 demuestra una resistencia al aplastamiento, aglomeración y estabilidad térmica excelentes. Notablemente, Ejemplo 1 tiene un peso de recubrimiento de 3,8 por ciento en peso, basado en el peso total de la partícula, y demuestra todavía una resistencia al aplastamiento, aglomeración y estabilidad térmica excelentes.

Ejemplos 2-5:

[00122] Los componentes isocianato y las soluciones de silicato de metal alcalino de Ejemplos 2-5 permiten la formación de un prepolímero de isocianato *in situ* y la subsiguiente formación del recubrimiento híbrido. Para formar Ejemplos 2-5, como se expone en la Tabla 1 más arriba, el Componente Isocianato B o C, dependiendo del ejemplo particular, y la Solución de Silicato de Metal Alcalino B o C, nuevamente dependiendo del ejemplo, se mezclan durante 5 segundos en un vaso de pico de 400 mL con una cuchilla mezcladora instantánea de 3,5 pulgadas a 480 RPM. Después de mezclar durante 5 segundos, la Partícula B se agrega al vaso de pico de 400 mL y se mezcla para formar el agente sustentante de Ejemplos 2-5, el cual es de flujo libre y particulado en su forma y comprende la partícula B con el recubrimiento híbrido dispuesto sobre ella. El agente sustentante de Ejemplos 2-5 se forma a alrededor de 20°C.

[00123] Ejemplos 2-5 se ensayan con respecto a la resistencia al aplastamiento, los resultados del ensayo se exponen en la Tabla 5 más adelante. La fórmula apropiada para determinar el porcentaje de finos se expone en API RP60. Antes de ensayar la resistencia al aplastamiento, Ejemplos 2-5 se tamizan para garantizar que una muestra de agente sustentante comprende partículas de agente sustentante individuales que son mayores que un tamaño de tamiz 35. La resistencia al aplastamiento de Ejemplos 2-5 se ensaya comprimiendo una muestra de agente sustentante (tamizado a > tamaño de tamiz 35) en un cilindro

de ensayo (que tiene un diámetro de 1,5 pulgadas como se especifica en API RP60) a 10.000 psi. Después de la compresión, se determinan el porcentaje de finos y la aglomeración.

Tabla 5

Muestra	Peso de Ensayo (g)	Temp. de Ensayo (°C)	Tiempo de Ensayo (min)	% de Finos (<100)	% de Finos (<70)	Aglomeración
Ej. 2	23,78	21-24	2	5,7	10,2	4
Ej. 3	23,78	21-24	2	5,2	9,4	4
Ej. 4	23,78	21-24	2	4,7	9,0	2
Ej. 5	23,78	21-24	2	6,6	11,7	1-2

[00124] Las propiedades térmicas de Ejemplos 2-4 se ensayan igualmente mediante un análisis gravimétrico térmico (TGA) en un intervalo de temperatura de 35 a 750°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min usando un TGA de TA Instruments Q5000. Los resultados del análisis se exponen en la Tabla 6 más adelante.

Tabla 6

Muestra	Temperatura de Iniciación, para Degradación Térmica (°C)	% en Peso a 750°C
Ej. 2 (Ensayo 1)	242, 433	98,20
Ej. 2 (Ensayo 2)	240, ND	98,71

Ej. 3 (Ensayo 1)	224, 407	98,22
Ej. 3 (Ensayo 2)	227, 430	97,07
Ej. 4 (Ensayo 1)	256, 406	98,29
Ej. 4 (Ensayo 2)	256, 432	96,80

[00125] Ventajosamente, los componentes isocianato y las soluciones de metal alcalino de Ejemplos 2-5 posibilitan la formación de un prepolímero de isocianato *in situ* y la subsiguiente formación del recubrimiento híbrido. Con referencia ahora a las Tablas 5 y 6, los agentes sustentantes de Ejemplos 2-5, que tienen el recubrimiento híbrido dispuesto sobre ellos, demuestran una resistencia al aplastamiento, aglomeración y estabilidad térmica excelentes. Notablemente, Ejemplos 2-5 tienen un peso de recubrimiento de 3,8 por ciento en peso, basado en el peso total de la partícula, y todavía demuestran una resistencia al aplastamiento, aglomeración y estabilidad térmica excelentes.

Ejemplos 6-9:

[00126] Para formar Ejemplos 6-9, como se expone en la Tabla 2 más arriba, el Componente Isocianato D o E, dependiendo del ejemplo particular, y la Solución de Silicato de Metal Alcalino A se mezclan en un vaso de pico de 400 mL con una cuchilla mezcladora instantánea de 3,5 pulgadas durante 5 segundos a 480 RPM. Después de mezclar durante 5 segundos, la partícula B se agrega al vaso de pico de 400 mL y se mezcla durante 1 minuto. Después de mezclar durante 1 minuto, se agregan 3 gotas de Aditivo A al vaso de pico de 400 mL y se mezcla durante 1 minuto adicional para formar el agente sustentante de Ejemplos 6-9, los cuales son de flujo libre y particulados en su forma. Los agentes sustentantes de Ejemplos 6-9 se forman a alrededor de 20°C.

[00127] Ejemplos 6-9 se ensayan con respecto a la resistencia al aplastamiento, los resultados del ensayo se exponen en la Tabla 7 más adelante. La fórmula

apropiada para determinar el porcentaje de finos se expone en API RP60. Antes de ensayar la resistencia al aplastamiento, Ejemplos 6-9 se tamizan para garantizar que una muestra de agente sustentante comprenda partículas de agente sustentante individuales que son mayores que un tamaño de tamiz 70. La resistencia al aplastamiento de Ejemplos 6-9 se ensaya comprimiendo una muestra de agente sustentante (tamizada a > tamaño de tamiz 70) en un cilindro de ensayo (que tiene un diámetro de 1,5 pulgadas como se especifica en API RP60) a 10.000 psi. Después de la compresión, se determinan el porcentaje de finos y la aglomeración.

Tabla 7

Muestra	Peso de Ensayo (g)	Temp. de Ensayo (°C)	Tiempo de Ensayo (min)	% de Finos (<100)	% de Finos (<70)
Ej. 6	23,78	21-24	2	4,8	7,3
Ej. 7	23,78	21-24	2	7,4	11,2
Ej. 8	23,78	21-24	2	9,3	17,4
Ej. 9	23,78	21-24	2	11,3	20,2

[00128] Ventajosamente, los componentes isocianato, que comprenden prepolímeros de carbodiimida, con funcionalidad isocianato, y las soluciones de silicato de metal alcalino de Ejemplos 6-9 permiten la formación del recubrimiento híbrido, el cual es durable. Con referencia a la Tabla 7, los agentes sustentantes de Ejemplos 6-9 demuestran una excelente resistencia al aplastamiento. Notablemente, el agente sustentante de Ejemplo 6 tiene un peso de recubrimiento de 3,8 por ciento en peso y los agentes sustentantes de Ejemplos 7, 8 y 9 tienen un peso de recubrimiento de 3,5 por ciento en peso, basado en el peso total de la partícula y aún demuestran una resistencia al aplastamiento excelente.

[00129] Hay que entender que las reivindicaciones anexas no se limitan a compuestos expresos y particulares, composiciones, o métodos descritos en la descripción detallada, que pueden variar entre modalidades particulares que caen dentro del ámbito de las reivindicaciones anexas. Con respecto a cualesquiera grupos Markush utilizados aquí para describir características o aspectos particulares de varias modalidades, hay que entender que pueden obtenerse resultados diferentes, especiales y/o inesperados de cada miembro del respectivo grupo Markush independientes de todos los demás miembros Markush. Cada miembro de un grupo Markush puede utilizarse individualmente y/o en combinación y ofrece un respaldo adecuado para modalidades específicas dentro del ámbito de las reivindicaciones anexas.

[00130] Hay que entender asimismo que cualesquiera intervalos y sub-intervalos utilizados en describir varias modalidades de la presente invención caen independiente y colectivamente dentro del ámbito de las reivindicaciones anexas, y se entiende que describen y contemplan todos los intervalos que incluyen valores enteros y/o fraccionarios dentro de ellos, incluso si tales valores no se escriben expresamente aquí. Una persona experta en el arte reconoce fácilmente que los intervalos y sub-intervalos enumerados describen suficientemente y posibilitan varias modalidades de la presente invención, y tales intervalos y sub-intervalos pueden delimitarse aún más en medios, tercios, cuartos, quintos relevantes, etc. Solo como un ejemplo, un intervalo "de desde 0,1 a 0,9" puede delimitarse aún más en un tercio menor, es decir, desde 0,1 a 0,3, un tercio intermedio, es decir, desde 0,4 a 0,6, y un tercio superior, es decir, desde 0,7 a 0,9, los cuales individual y colectivamente se encuentran dentro del ámbito de las reivindicaciones anexas, y pueden utilizarse individual y/o colectivamente y constituyen un respaldo adecuado para modalidades específicas dentro del ámbito de las reivindicaciones anexas. Adicionalmente, con respecto al lenguaje que define o modifica un intervalo, tal como "por lo menos," "mayor que," "menor que,"

"no más que," y similares, hay que entender que tal lenguaje incluye sub-intervalos y/o un límite superior o inferior. Como otro ejemplo, un intervalo de "por lo menos 10" incluye inherentemente un sub-intervalo de desde por lo menos 10 a 35, un sub-intervalo de desde por lo menos 10 a 25, un sub-intervalo de desde 25 a 35, y así sucesivamente, y cada sub-intervalo puede utilizarse individual y/o colectivamente y constituye un respaldo adecuado para modalidades específicas dentro del ámbito de las reivindicaciones anexas. Finalmente, puede utilizarse un número individual dentro de un intervalo divulgado y ofrecer un respaldo adecuado para modalidades específicas dentro del ámbito de las reivindicaciones anexas. Por ejemplo, un intervalo "de desde 1 a 9" incluye varios enteros individuales, tales como 3, así como números individuales que incluyen un punto decimal (o fracción), tales como 4,1, que pueden utilizarse y ofrecen un respaldo adecuado para modalidades específicas dentro del ámbito de las reivindicaciones anexas.

[00131] La presente invención se ha descrito en una manera ilustrativa, y hay que entender que la terminología que se ha usado tiene como finalidad permanecer dentro de la naturaleza de las palabras de descripción y no de limitación. Obviamente, son posibles muchas modificaciones y variaciones de la presente invención a la luz de las enseñanzas anteriores. Hay que entender, por consiguiente, que dentro del ámbito de las reivindicaciones anexas, la presente invención puede ponerse en práctica en otra forma a la específicamente descrita.

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Un agente sustentante para fracturar hidráulicamente una formación subterránea, comprendiendo el citado agente sustentante:

A. una partícula presente en una cantidad de desde alrededor de 90 a alrededor de 99,5 por ciento en peso, basado en el peso total del citado agente sustentante; y

B. un recubrimiento híbrido dispuesto alrededor de la citada partícula y presente en una cantidad de desde alrededor de 0,5 a alrededor de 10 por ciento en peso, basado en el peso total del citado agente sustentante, conteniendo el citado recubrimiento híbrido el producto de reacción de:

- (i) un componente isocianato; y
- (ii) una solución de silicato de metal alcalino que comprende agua y un silicato de metal alcalino.

2. Un agente sustentante como se divulga en la reivindicación 1 en donde el citado componente isocianato comprende un isocianato polimérico que tiene un contenido NCO de alrededor de 31,5 por ciento en peso.

3. Un agente sustentante como se divulga en la reivindicación 1 o 2 en donde el citado componente isocianato comprende un prepolímero isocianato que comprende el producto de reacción de un isocianato y un poliol.

4. Un agente sustentante como se divulga en cualquier reivindicación precedente en donde el citado componente isocianato comprende un prepolímero

de policarbodiimida que tiene funcionalidad isocianato y un contenido NCO de desde alrededor de 15 a alrededor de 50 por ciento en peso.

5. Un agente sustentante como se divulga en la reivindicación 4 en donde el citado prepolímero de policarbodiimida comprende el producto de reacción de un isocianato que se hace reaccionar en la presencia de un catalizador y en donde el citado isocianato se define además como un primer isocianato que comprende diisocianato de difenilmetano polimérico y que tiene un contenido NCO de alrededor de 31,5 por ciento en peso y un segundo isocianato que comprende diisocianato de 4,4'-difenilmetano y que tiene un contenido NCO de alrededor de 33,5 por ciento en peso y el citado prepolímero de policarbodiimida comprende el producto de reacción de los citados isocianatos primero y segundo.

6. Un agente sustentante como se divulga en la reivindicación 4 o 5 en donde el citado prepolímero de policarbodiimida comprende el producto de reacción de un diisocianato de 4,4'-difenilmetano modificado con carbodiimida, calentado a una temperatura de reacción mayor que alrededor de 150 °C.

7. Un agente sustentante como se divulga en cualquier reivindicación precedente en donde el citado silicato de metal alcalino es silicato de sodio y en donde el citado silicato de sodio está presente en una cantidad de desde alrededor de 15 a alrededor de 40 por ciento en peso, basado en el peso total de la citada solución de silicato de metal alcalino.

8. Un agente sustentante como se divulga en cualquier reivindicación precedente en donde el citado recubrimiento híbrido contiene además el producto de reacción de un poliol y/o una amina además del citado componente isocianato y la citada solución de silicato de metal alcalino.

9. Un agente sustentante como se divulga en cualquier reivindicación precedente en donde la citada partícula se selecciona del grupo de minerales,

cerámica, arenas, cáscaras de nuez, gravillas, desechos de minería, cenizas de carbón, rocas, escoria de hornos de fundición, tierra de diatomeas, carbones vegetales triturados, micas, aserrín, virutas de madera, partículas resinosas, partículas poliméricas y combinaciones de los anteriores.

10. Un agente sustentante como se divulga en cualquier reivindicación precedente en donde la citada partícula está presente en una cantidad de desde alrededor de 94 a alrededor de 99 por ciento en peso, basado en el peso total del citado agente sustentante, y el citado recubrimiento híbrido está presente en una cantidad de desde alrededor de 1 a alrededor de 6 por ciento, basado en el peso total del citado agente sustentante.

11. Un agente sustentante como se divulga en cualquier reivindicación precedente que es térmicamente estable a temperaturas mayores que 200°C.

12. Un agente sustentante como se divulga en cualquier reivindicación precedente que tiene un resistencia al aplastamiento de 5% o menos de finos máximos menores que un tamaño de tamiz 70, medidos comprimiendo una muestra de 23,78 g del citado agente sustentante en un cilindro de ensayo que tiene un diámetro de 1,5 pulgadas durante una hora a 10.000 psi y 121°C.

13. Un método de formar un agente sustentante para fracturar hidráulicamente una formación subterránea, en donde el agente sustentante contiene una partícula y un recubrimiento híbrido dispuesto alrededor de la partícula, comprendiendo el citado método los pasos de:

- A. proporcionar la partícula;
- B. proporcionar un componente isocianato;
- C. proporcionar una solución de silicato de metal alcalino que comprende agua y un silicato de metal alcalino;
- D. combinar el componente isocianato y la solución de silicato de metal alcalino para hacer reaccionar y formar el recubrimiento híbrido; y

E. recubrir la partícula con el recubrimiento híbrido para formar el agente sustentante;

en donde la partícula está presente en una cantidad de desde alrededor de 90 a alrededor de 99,5 por ciento, basado en el peso total del agente sustentante, y el recubrimiento híbrido está presente en una cantidad de desde alrededor de 0,5 a alrededor de 10 por ciento en peso, basado en el peso del agente sustentante.

14. Un método como se divulga en la reivindicación 13 en donde el paso de combinar el componente isocianato y la solución de silicato de metal alcalino para hacer reaccionar y formar el recubrimiento híbrido se conduce simultáneamente con el paso de recubrir la partícula con el recubrimiento híbrido para formar el agente sustentante a una temperatura de desde alrededor de -10 a alrededor de 50 °C y se conduce igualmente en 10 minutos o menos.

15. Un método de fracturar hidráulicamente una formación subterránea, que define un yacimiento del subsuelo, con una mezcla que comprende un líquido transportador y un agente sustentante que comprende:

A. una partícula presente en una cantidad de desde alrededor de 90 a alrededor del 99,5 por ciento en peso, basado en el peso total del agente sustentante; y

B. un recubrimiento híbrido dispuesto alrededor de la partícula y presente en una cantidad de desde alrededor de 0,5 a alrededor de 10 por ciento en peso, basado en el peso total del agente sustentante, comprendiendo el recubrimiento híbrido el producto de reacción de:

- (i) un componente isocianato; y
- (ii) una solución de silicato de metal alcalino que comprende agua

y silicato de sodio;

comprendiendo el citado método el paso de bombear la mezcla en el yacimiento del subsuelo para fracturar la formación subterránea.

Resumen:

Un agente sustentante incluye una partícula y un recubrimiento híbrido dispuesto alrededor de la partícula. La partícula está presente en una cantidad de desde alrededor de 90 a alrededor de 99,5 por ciento en peso, basado en el peso total del agente sustentante, y el recubrimiento híbrido está presente en una cantidad de desde alrededor de 0,5 a alrededor de 10 por ciento en peso, basado en el peso total del agente sustentante. El recubrimiento híbrido comprende el producto de reacción de un componente isocianato y una solución de silicato de metal alcalino que incluye agua y un silicato de metal alcalino. Un método de formar el agente sustentante incluye los pasos de proporcionar la partícula, la composición de isocianato y la solución de silicato de metal alcalino. El método incluye asimismo los pasos de combinar la composición de isocianato y la solución de silicato de metal alcalino para hacer reaccionar y formar el recubrimiento híbrido y recubrir la partícula con el recubrimiento híbrido para formar el agente sustentante.

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:

see form PCT/ISA/220

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

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/US2012/034999

International filing date (day/month/year)
25.04.2012

Priority date (day/month/year)
05.05.2011

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. C09K8/70 C09K8/80

Applicant
BASF SE

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step and industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☒ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. **FURTHER ACTION**

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. +49 89 2399 - 0
Fax: +49 89 2399 - 4465

Date of completion of
this opinion

see form
PCT/ISA/210

Authorized Officer

Zimpfer, Emmanuel

Telephone No. +49 89 2399-0



WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US2012/034999

Box No. I Basis of the opinion

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

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

1. Statement
- | | | |
|-------------------------------|-------------|-------------|
| Novelty (N) | Yes: Claims | <u>1-15</u> |
| | No: Claims | |
| Inventive step (IS) | Yes: Claims | <u>1-15</u> |
| | No: Claims | |
| Industrial applicability (IA) | Yes: Claims | <u>1-15</u> |
| | No: Claims | |

2. Citations and explanations
- see separate sheet

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2012/034999

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

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

International application No.

PCT/US2012/034999

Re Item V

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

Reference is made to the following documents:

- D1 WO 2010/049467 A1 (BASF SE [DE]; TANGUAY CHRISTOPHER M [US]; ERICKSON JOHN [US]; MANEA VI) 6 May 2010 (2010-05-06)
- D2 EP 1 621 564 A1 (HUNTSMAN INT LLC [US]) 1 February 2006 (2006-02-01)
- D3 US 6 552 121 B2 (GRIGSBY ROBERT ALLISON [US] GRIGSBY JR ROBERT ALLISON [US]) 22 April 2003 (2003-04-22)

1 Novelty :

- 1.1 Since none of the documents cited in the search report disclose all the features of independent claim 1, it is considered that said claim as well as dependent claims 2-12, 13-15 are novel over said prior art documents.

2 Inventive step :

- 2.1 **Document D1 (WO 2010/049467)** considered as being the closest prior art document discloses a proppant comprising a particle coated with a polycarbodiimide comprising the reaction product of an isocyanate reacted in the presence of a catalyst (see claims).

- 2.2 According to the present application, the problem solved is to provide proppants with excellent crush strength, agglomeration and thermal stability.

As a solution to this problem, the application proposes a proppant wherein :

- the coating is an hybrid coating present in an amount of from 0.5 to 10 wt% based on the total weight of said proppant
- the hybrid coating comprises the reaction product of an isocyanate and an alkali metal silicate solution comprising water and an alkali metal silicate.

- 2.3 Secondly, once the alleged technical problem has been defined, and the solution identified, it has to be examined if the solution is successful in solving the alleged technical problem (it has to be a causal link between the purported

effect and the distinguishing features), and that, over the whole claimed area.

When looking at the examples on file, it appears that the alleged technical effect seems shown over the whole scope of claim 1, since different isocyanate components have been tested, with different alkali metal silicate.

- 2.4 Once a credible solution over the whole claimed area has been identified, the next step is to examine the obviousness of said solution over the cited prior art.

It appears that starting from D1, it is not obvious, for the skilled person, to modify the coating of the proppant, in order to use such a hybrid coating to provide excellent crush strength, agglomeration and thermal stability.

- 2.5 **Document D2 (EP 1 621 564)** discloses a coating made from the reaction product of an isocyanate and an alkali metal silicate (see claims), in particular with a NCO content of from 25 to 34wt% (see §[0026]). However, in said document, it is a different goal that is wanted for the coating : to improve fire-resistance and adhesive properties. Hence, the skilled person would not combine the teaching of D2 with D1 in order to solve the alleged technical problem.

- 2.6 Therefore, and even if there is no comparative example (proppant according to claim 1 vs proppant according to D1) in order to show clearly the improvement, the alleged technical problem is solved, and there is no hint for the skilled person to come to the subject-matter of Claim 1 in an obvious manner starting from D1. Therefore the subject-matter of claim 1, as well as of dependent claims 2-12 and claims 13-15, is considered as being inventive over the cited prior art.

Re Item VII

Certain defects in the international application

- 1 The used expression "incorporation by reference" or "incorporated in its entirety", as mentioned on page 1 in the present description, is not recognised in the PCT and should be deleted.

- 2 The units "psi", "°F", "lb/ft²", "inch" employed on pages 2, 26, 27, 34, 40, 43-45 and in claim 12, are not additionally expressed in terms of the units stipulated by Rule 10.1/(a)/and/(b) PCT. This should be corrected.
- 3 The applicant is requested to delete the sentence of the description on page 46 relating to redefinition of ranges. Indeed, only the explicitly cited end-points of ranges can be used to form a novel range, but not e.g., the middle third, if said value has not been disclosed in the application.
Furthermore, a range of "from at least 10 to 35" cannot be reformulated from a range of "at least 10" if the value 35 has not been explicitly disclosed.

Re Item VIII

Certain observations on the international application

- 1 The term "about" used in **claims 1, 2, 4-7, 10, 12-15** is vague and unclear and leaves the reader in doubt as to the meaning of the technical features to which it refers, thereby rendering the definition of the subject-matter of said claims unclear.
- 2 **Claim 12** does not meet the requirements of Article 6 PCT in that the matter for which protection is sought is not clearly defined.
Indeed, the claims attempt to define the subject-matter in terms of the result to be achieved (thermal stability, crush strength), which merely amounts to a statement of the underlying problem, without providing the technical features necessary for achieving this result.
- 3 It is not clear in dependent **claim 12**, to which size in micro- or nanometer, a sieve size 70 corresponds. Therefore, the maximum fines size is not clearly defined (Art. 6 PCT).

Notaría
Sexta

6

DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C

COPIA NUMERO 5

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: notaria6debgta@etb.net.co



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

* 2 2 2 2 2 2 2 2 2 *

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 SANTA FE 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 SANTA FE DE BOGOTA D.C. AL MUNICIPIO DE TABIO (CUNDINAMARCA).--.

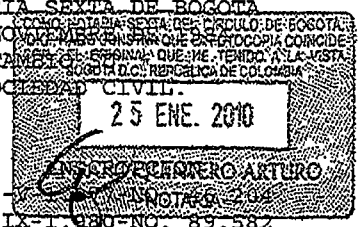
CERTIFICA:

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.	27-V-1.977-NO. 89.582
3.430	1-VII-1.980	6A. BTA.	3-IX-1.980-NO. 91.261
4.844	10-IX-1.980	6A. BTA.	8-X-1.980-NO. 129.337
432	10-II-1.983	6A. BTA.	



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

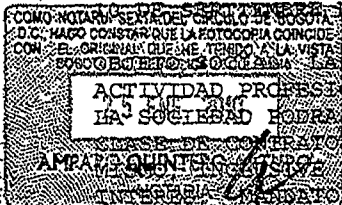
CERTIFICA:

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 30 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 QUENTRO LOS DE ARRENDAMIENTO, HIPOTECA, MUTUO CON O SIN INTERES 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 2 2 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:

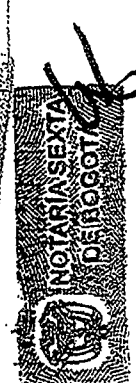
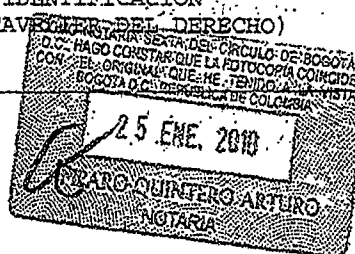
** NOMBRAMIENTOS **

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. 0000000000131100

CERTIFICA:

CERTIFICA:

NOMBRE

IDENTIFICACION

RINCON FANDIÑO MIGUEL ALFONSO

C.C. 000000002877024

CERTIFICA:

COMO NOTARIA SENTA DEL CIRCULO DE BOGOTA
D.C. HAGO CONSTAR EN LA PRESENTE COPIA
CON EL ORIGINAL QUE ME LLEVANDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
* * * ET PRESENT
* 2-5-ENE. 2010 *
* * *
NOTARIO SEÑALADO NOTARIO
* * *
* * *
* * *

ESTE CERTIFICADO NO CONSTITUYE PERMISO DE
FUNCIONAMIENTO EN NINGUN CASO

* * *
 * * *

CAMARA DE COMERCIO.

[illegible]



01



* 8 8 2 2 6 8 6 7 *

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

17 DE DICIEMBRE DE 2009 HORA 11:11:00

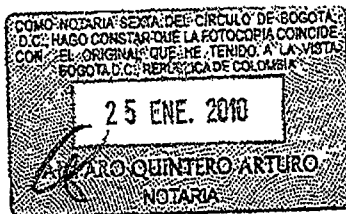
R027136832

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 R



CAVELIER

ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ 8-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 judiciales, tribunales de arbitramento, en asuntos de naturaleza civil, comercial, penal, constitucional, competencia, competencia decenal, 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.

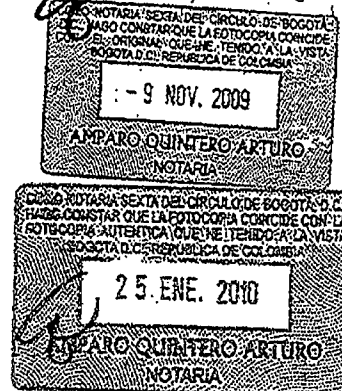
La representante podrá, en nuestro nombre, designar apoderados para actuar ante autoridades administrativas y judiciales, por vía extrajudicial y también procesalmente en nuestro nombre, como demandantes, como demandados, como litisconsortes, como agentes oficiosos, como terceros, por llamamiento en 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 Bogotá Circuit, domiciled in Bogotá D.C., with Mercantile Registration No. 00820237 and Taxpayer Identification Number 860041367-3, domiciled at Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, 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 judicial 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, receive, resign and substitute the power of attorney granted thereto. Likewise, the representative shall have the faculty of revoking the

© CAVELIER ABOGADOS
WPC76652/11.159786



95/28/2009 10:27 FAX 5400850

CAVELIER ABOGADOS

004/005

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.

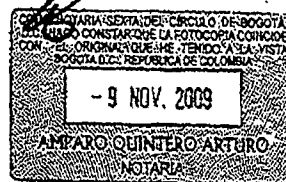
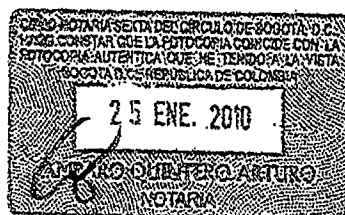
Dado y firmado hoy/Given and signed this 01. Okt. 2009

En/in 67056 Ludwigshafen, Germany

Por/by BASE SE

Firma/Signature

[Handwritten signatures]



© CAVELIER ABOGADOS
WPC16452/2D.155786

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.

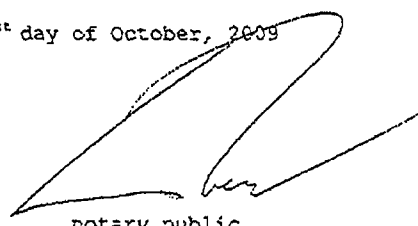
Graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Popp are acting on behalf of BASF SE at Ludwigshafen/Rhine.

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,

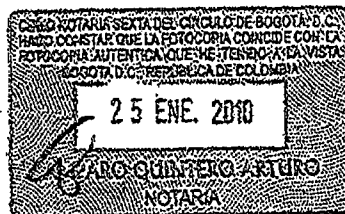
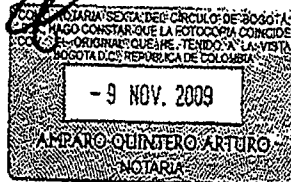
Ludwigshafen/Rhine. I certify that this firm is a legal person duly organized under the laws of the Federal Republic of Germany and under the laws of the EUROPEAN UNION and that it is registered at the District Court of Ludwigshafen/Germany (HR B 6000).

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

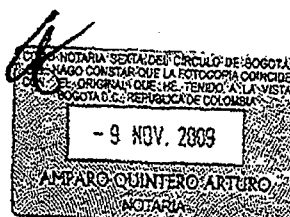
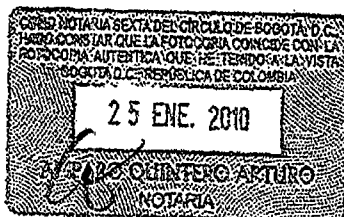
Bestätigt

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

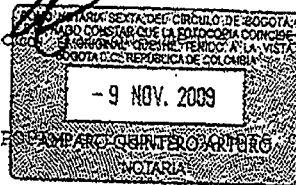
Yo, Ludwig Draxel-Fischer, notario público de Ludwigshafen,
Rhine, República Federal de Alemania, por la presente
testificamos y confirmamos que las firmas precedentes de

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

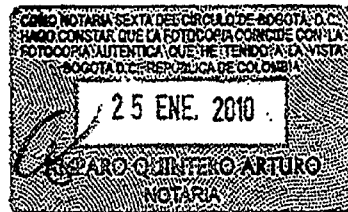
2 del químico graduado Dr. ANDREAS POPP, químico en
Ludwigshafen/Rhine, a quien conozco personalmente y
verídicas y válidas.

Los químicos graduados DRES CIMNIAK Y POPP son directores autorizados para
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 (NR 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

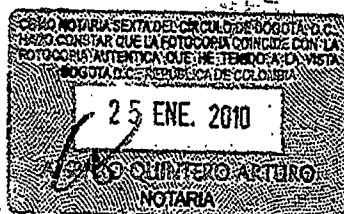
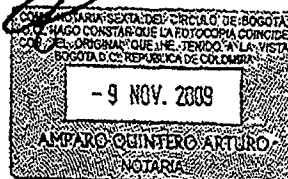
Bogotá, 26 de octubre de 2009.

Edmundo Calado N.

Edmundo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés-Español-Inglés
Ret. 541 Febrero de 1976

2009 OCT 29 A 04:42
DE U. S. DE JUSTICIA
OFICINA U.S.
Bogotá

2009 OCT 29 A 04:42
DE U. S. DE JUSTICIA
OFICINA U.S.
Bogotá



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.

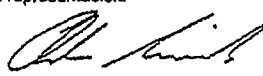
A continuación se traduce una apostilla en alemán, que acompaña a la Certificación Notarial No. 2319/2009 en idioma inglés, en un DOCUMENTO DE REPRESENTACIÓN.

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

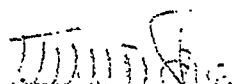
5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 5 de octubre de 2009
7. por la Presidenta del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb - 1026/09
9. Sello y firma
10. Firma
En representación:

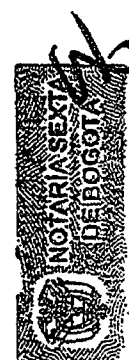
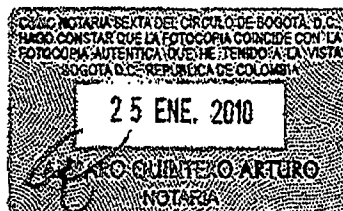
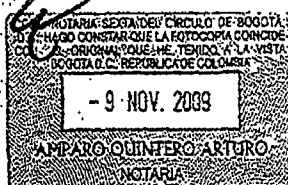

(Christian Koneke)
Juez del Tribunal Regional

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



AA 42874781



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

Carla
CARLOS ALBERTO GALLÓN GIRALDO

C.C. 19036421

TEL. 2116702

Representante Legal de CAVELIER ABOGADOS



AMPARO QUINTA DE BOGOTÁ

NOTARIA SEXTA (6ª) DEL CIRCULO

DE BOGOTÁ D.C.

26

ES FIEL Y QUINTA COPIA { FOTOCOPIA } TOMADA DE LA ESCRITURA PUBLICA
NUMERO 0267 DE FECHA 25 DE ENERO DE 2010.

COPIA QUE EXPIDO CON DESTINO AL INTERESADO 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. ABRIL 08 DE 2010

RESOLUCION 01 DE 2009

LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C.



AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

Notaría
Sexta

6

DEL CÍRCULO DE BOGOTÁ D.C.

COPIA NUMERO 1

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

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



AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA SEXTA

CARRERA 9 No. 69-31 - PBX: 317 01 00 - FAX: 314 56 41
Correo Electrónico: notaria6debgta@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 la 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 Suba (Bogotá, D.E.), **OSCAR FERNANDO CORREA BARBOSA**, T.P.A. No. 71.027, identificado con cédula de ciudadanía número 79.524.6 de Bogotá, **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**, T.P.A. No. 23.555, identifica

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.

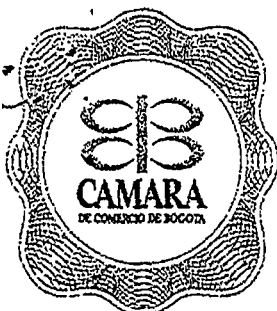
QUINTO.- Que protocoliza con la presente escritura, un certificado expedido por la Cámara de Comercio de Bogotá, que acredita la constitución y personería de la sociedad **CAVELIER ABOGADOS**, igualmente protocoliza copia autenticada del documento de representación otorgado el día primero (1o.)

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 5 4 4 3 0 7 *

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).--.

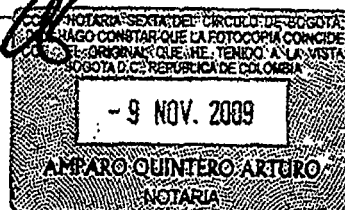
CERTIFICA:

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
0004506	2009/10/21	0006	BOGOTA D.C.	2009/10/21	00012243

CERTIFICA:

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

CERTIFICA:

LA SOCIEDAD TENDRA POR OBJETO : EL EJERCICIO DE LA PROFESION 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 5 5 4 4 3 0 8 *

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 ESTAN AUTORIZADOS PARA EJERCER LA REPRESENTACION DE LA SOCIEDAD EN CUALQUIER TIEMPO, SIN PERJUICIO DE LAS DELEGACIONES CONFERIDAS A LOS ORGANOS CREADOS POR LOS PRESENTES ESTATUTOS

CERTIFICA:

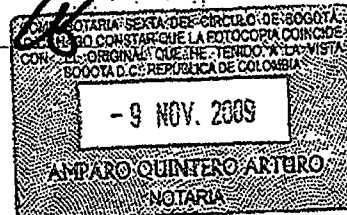
** NOMBRAMIENTOS **

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 ASOCIACION CAVELIER DEL DERECHO)

IDENTIFICACION



C.C. 0000000019066425

NOMBRE	IDENTIFICACION
PRESIDENTE DIRECTOR VITALICIO	

C.C. 000000002877924

C.E. 0000000000131100

CERTIFICA:

NOMBRE		IDENTIFICACION
REVISOR	FISCAL	

C.C. 000000002877024

DE CONFORMIDAD CON LO ESTABLECIDO POR LA LEY 962 DE 2005, LOS ACTOS DE REGISTRO SON CERTIFICADOS QUEDAN EN FIRME CINCO (5) DIAS HABILES DESPUES DE LA FIRMA DE INSCRIPCION, SIEMPRE QUE NO SEAN OBJETO DE RECURSOS QUE SE TENDAN A LA VISTA DE LA SUPLENTE SUBROGATIVA.

AMPARO QUINTERO ARTURO
EL SECRETARIO DE LA CAMARA DE COMERCIO.



01



* 8 5 5 4 4 3 0 9 *

CAMARA DE COMERCIO DE BOGOTA

SEDE CHAPINERO

29 DE OCTUBRE DE 2009 HORA 11:45:41

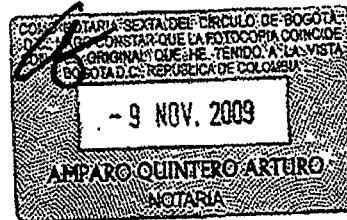
09NEB1029138

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 D



CAVELIER

ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, S. 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.

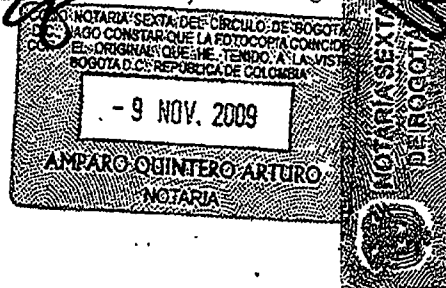
CAVELIER ABOGADOS también podrá representarnos, con las mismas facultades arriba indicadas, ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, autoridades administrativas o jurisdiccionales, tribunales de arbitramento, en asuntos de naturaleza civil, comercial, penal, constitucional, competencia, competencia de calce, 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 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, receive, resign and substitute the power of attorney granted thereto. Likewise, the representative shall have the faculty of revoking the



05/28/2009 10:27 FAX 5400880

CAVELIER ABOGADOS

004/005

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.

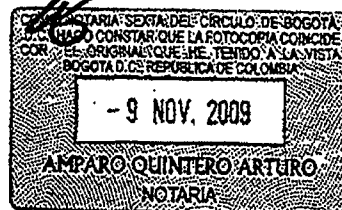
Dado y firmado hoy/Given and signed this 01. Okt. 2009

En/in 67056 Ludwigshafen, Germany

Por/by BASE SE

Firma/Signature

[Handwritten signatures]



© CAVELIER ABOGADOS
WPC19452/ID.158786

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.

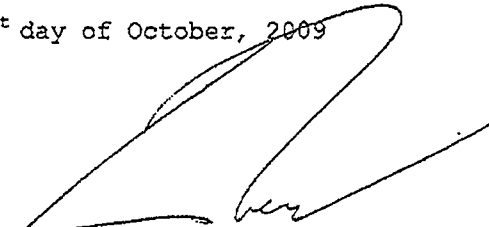
Graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Popp are acting on behalf of BASF SE at Ludwigshafen/Rhine.

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

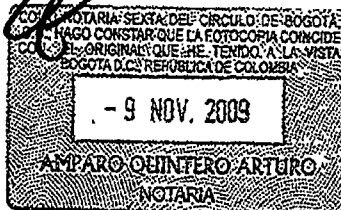
BASF SE,

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

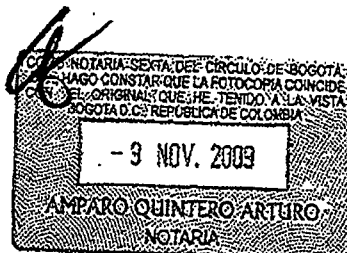
Bestätigt

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

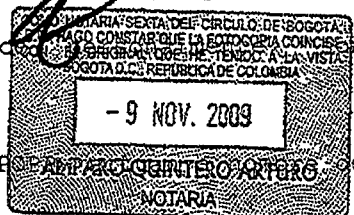
Yo, Ludwig Draxel-Fischer, notario público de Ludwigshafen,
Rhine, República Federal de Alemania, por la presente
testificamos y confirmamos que las firmas precedentes de

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
verídicas y válidas.

Los químicos graduados DRES CIMIAK Y POPP son directores autorizados para
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

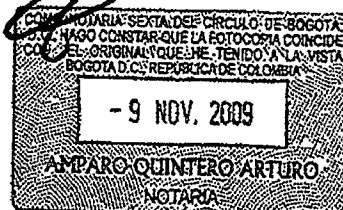
Bogotá, 26 de octubre de 2009.

Eduardo Calzad N.

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

NO ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO
2009 OCT 28 A 8:42
Jefe de LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES
EXTERIORES
144196
Eduardo Calzad
ESTAMPADO EN EL
GOBIERNO DE COLOMBIA
LAS FUENTES AGUZZO



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 el Presidente del Tribunal Regional

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

9. el 28 de octubre

10. Firma

En representación:



(Christian Köneke)

Juez del Tribunal Regional

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

Anotación de Gastos Notariales:
Tasa 12,00 €

Bogotá, D.C., 23 de octubre de 2009


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



Presente el señor **CARLOS ALBERTO GALLÓN 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

EN BLANCO... EN BLANCO

(Signature)
CARLOS ALBERTO GALLÓN GIRALDO
C.C. 19 066 425 PW
TEL. 3477240
DIRECCIÓN. Cr. 4ª 72-3r, PW



AMPARO QUINTERO ARTURO /
NOTARIA SEXTA (6ª) DE BOGOTÁ, D.C.

BRL. POD GEN. CAVELIER 6659/09.-



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

COPIA QUE EXPIDO CON DESTINO AL INTERESADO EN 09 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. NOVIEMBRE 10 DE 2009

RESOLUCION 01 DE 2009

LA NOTARIA SEXTA DE BOGOTA D.C.



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 13 - 121071

Bogotá D.C., Noviembre 26 de 2013 - 17:36:47

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	650544856	26/11/2013	13.215.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	500.000.00	500.000.00
				\$500.000.00

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

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-284953- -00000-0000

Fecha: 2013-12-04 16:41:40 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 89

Código: 16452-841-098-2.

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

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

, Noviembre 26 de 2013 - 17:36:52

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 13 - 124131

Bogotá D.C., Diciembre 03 de 2013 - 11:19:29

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	650544845	03/12/2013	9.786.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
5 50005-01-01	SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	150.000.00
				\$150.000.00

SON: **CIENTO CINCUENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-284953- -00000-0000

Fecha: 2013-12-04 16:41:40 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 89

Colo: 16452-841-0982

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

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

Un agente sustentante incluye una partícula y un recubrimiento híbrido dispuesto alrededor de la partícula. La partícula está presente en una cantidad de desde alrededor de 90 a alrededor de 99,5 por ciento en peso, basado en el peso total del agente sustentante, y el recubrimiento híbrido está presente en una cantidad de desde alrededor de 0,5 a alrededor de 10 por ciento en peso, basado en el peso total del agente sustentante. El recubrimiento híbrido comprende el producto de reacción de un componente isocianato y una solución de silicato de metal alcalino que incluye agua y un silicato de metal alcalino. Un método de formar el agente sustentante incluye los pasos de proporcionar la partícula, la composición de isocianato y la solución de silicato de metal alcalino. El método incluye asimismo los pasos de combinar la composición de isocianato y la solución de silicato de metal alcalino para hacer reaccionar y formar el recubrimiento híbrido y recubrir la partícula con el recubrimiento híbrido para formar el agente sustentante.

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

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

PATENTE DE INVENCION PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

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

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

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

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

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

PI02-F08 (2009-11-18)

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-284953- -00000-0000

Fecha: 2013-12-04 16:41:40 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 89