

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

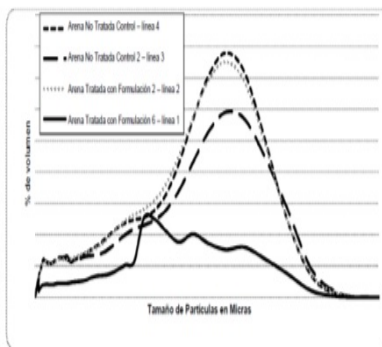


FIG. 1

1	Título de la Invención (200 caracteres o espacios máximos)		
AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO			
2	Datos del Solicitante		
	Nombre:	DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC	Dirección Electrónica: notificaciones.patentes@roclaw.co
	Dirección:	2040 Dow Center, Midland, Michigan 48674	Domicilio/País de constitución: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA - MICHIGAN - MIDLAND
	Identificación: ☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☒ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE		
	Número:	1044040-	
3	Solicitantes		

Apellidos - Nombres o Razón Social		Tipo	Identificación
1.	DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC	EE	1044040
2.	ROHM AND HAAS COMPANY	EE	119779
4	Datos del Inventor		
Nombre:		Bruce D. HOOK	Dirección Electrónica: notificaciones.patentes@roclaw.co
Dirección:		107 Banyan Drive, Lake Jackson, TX 77566 (US)	Domicilio/País de constitución: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA - TEXAS - LAKE JACKSON
Identificación: ☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE ☒ No Aplica Número: -			
5	Inventor(es)		
Apellidos - Nombres		Domicilio	
1.	HOOK Bruce D.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
2.	MARTINS Paulo	BRASIL	
3.	MEDINA Juan Carlos	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
4.	SANTOS Daniele	BRASIL	
5.	TYSAK Theodore	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
6.	CYNECKI William A.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
7.	KEENAN Andrea C.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
6	Datos Inventor(es)		

	País de Residencia	Departamento/Estado	Ciudad	Dirección
1.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	LAKE JACKSON	107 Banyan Drive, Lake Jackson, TX 77566 (US)
2.	BRASIL	SAO PAULO	SAO PAULO	Av. Jurubatuba, Bloco C1, 04583-100 Sao Paulo (BR)
3.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	LAKE JACKSON	51 Sago Court, Lake Jackson, TX 77566 (US)
4.	BRASIL	SAO PAULO	SÃO JOSE DOS CAMPOS	Rua Carlos Sattelmayer, 12, 12242-450 Sao Jose Dos Campos (BR)
5.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	PENNSYLVANIA	AMBLER	542 Vestry Drive, Ambler, PA 19002 (US)
6.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	MICHIGAN	MIDLAND	221 Sylvan Lane, Midland, MI 48640 (US)
7.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	PENNSYLVANIA	PLYMOUTH MEETING	4027 Schoolhouse Lane, Plymouth Meeting, PA 19462 (US)
7	Datos del Representante Legal / Apoderado			
Nombre:		J. IAN RAISBECK	Dirección Electrónica:	notificaciones.patentes@roclaw.co
Dirección:		Calle 90 No. 19-41, Oficina 404	Domicilio/País de constitución:	COLOMBIA - CUNDINAMARCA - BOGOTA D.C.
Identificación:				
☒ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ PASAPORTE ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ NIT				

Número: 79376996-			
Presentación de Poder			
Año de Radicación			
Número de Radicación			
8	Datos Solicitud: PCT / WO		
Número Solicitud:	PCT/US2014/064286	Fecha Solicitud:	06/11/2014
Número Publicacion:	WO2015/073292	Fecha Publicacion:	21/05/2015
9	Declaraciones de prioridad	☒ SI ☐ NO	
	(33) País de origen	Codigo del país	(31) No. Solicitud
1.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	US	61/904,619
			(32) Fecha
2.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	US	62/021,350
			15/11/2013
			07/07/2014
10	Reivindicaciones		
Número reivindicaciones:		15	Pago Reivindicaciones:
			No
11	Reducción de tasas.		
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente. ☐ 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			
12	Documentos Anexos		
☒ Reivindicaciones ☒ Descripción ☒ Dibujos y/o Figuras ☒ Resumen ☐ Certificado Depósito Material Biológico ☐ Uso de Conocimiento tradicional ☐ Listado de secuencias ☒ Artes finales 12 x 12 cm ☒ Poderes, si fuere el caso			

- ☐ Copia de la primera solicitud si se reivindica prioridad
- ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☒ Otros Anexos

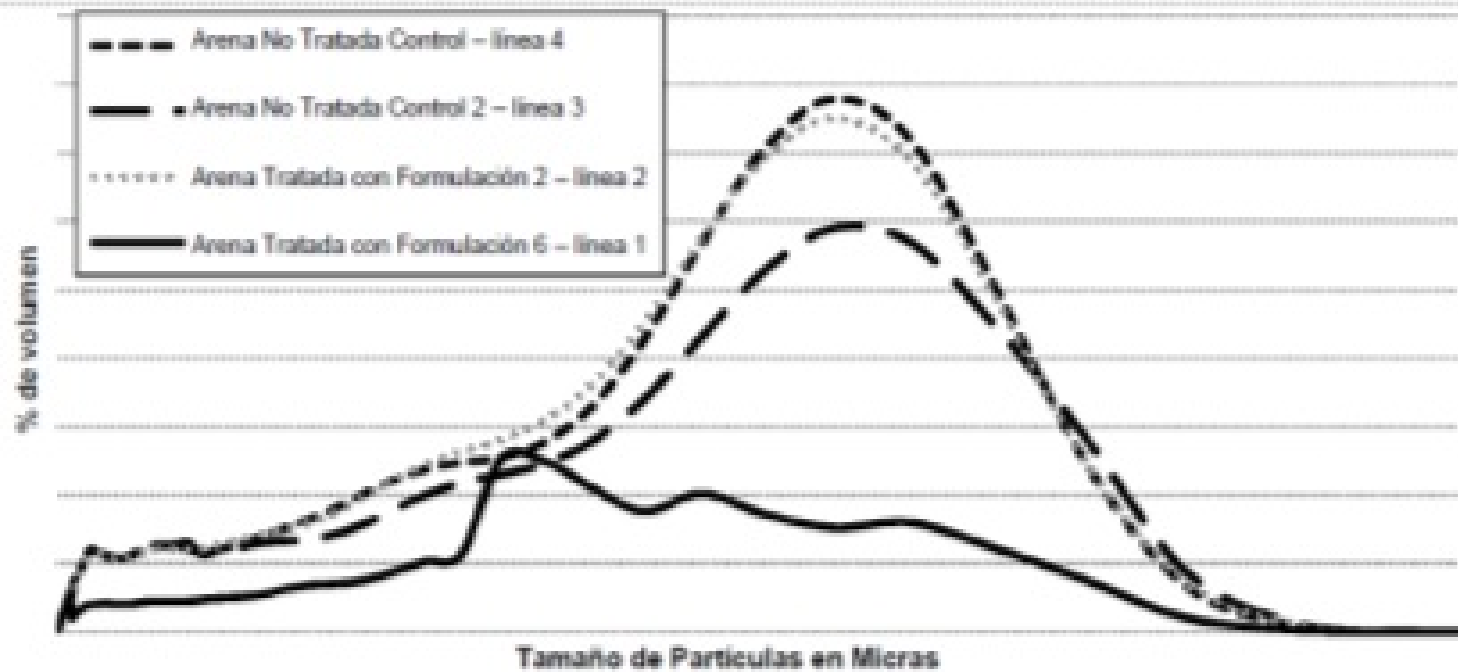


FIG. 1

AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO**REFERENCIA CRUZADA A LAS SOLICITUDES RELACIONADAS**

Esta solicitud reivindica la prioridad de la
5 solicitud provisional de Estados Unidos número de serie
61/904,619, presentada el 15 de noviembre de 2013, y de la
solicitud provisional de Estados Unidos número de serie
62/021,350, presentada el 7 de julio de 2014, cada una de las
cuales se incorpora en la presente como referencia en su
10 totalidad.

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere en general a agentes de
sostén para uso en operaciones de fracturación hidráulica.
15 Más específicamente, la invención se refiere a agentes de
sostén revestidos con un polímero como se describe en la
presente y métodos de su preparación y uso. Los agentes de
sostén revestidos proporcionan un control de polvo mejorado.

20 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

La fracturación hidráulica es un término que se ha
aplicado a una variedad de métodos utilizados para estimular
la producción de fluidos (por ejemplo, petróleo, gas natural,
salmueras, etc.) de formaciones subterráneas. En la
25 fracturación hidráulica, un fluido de fracturación se inyecta

a un pozo y contra la cara de la formación a una presión y velocidad de flujo al menos suficiente para superar la presión de sobrecarga y para iniciar y/o extender unas fracturas en la formación. El fluido de fracturación por lo
5 general porta un agente de sostén (por ejemplo, arena de 20-40 mesh, bauxita, perlas de vidrio, etc.) en una fractura que impide que la formación se cierre de nuevo sobre sí misma cuando se libera la presión. Las fracturas rellenas con agente de sostén proporcionan canales permeables a través de
10 los cuales los fluidos de la formación pueden fluir al pozo y después retirarse.

Cuando se prepara, transporta y/o maneja el agente de sostén para uso en la fracturación hidráulica, grandes cantidades de polvo, tal como polvo de sílice y otros polvos
15 de agente de sostén, se pueden crear por el movimiento de los agentes de sostén. Este polvo puede producir efectos potencialmente perjudiciales, tal como daño al equipo en el sitio de la fracturación hidráulica.

Las soluciones alternativas que minimizan el polvo
20 durante el manejo, tal como la pulverización del agente de sostén con humedad, un aceite o un revestimiento, típicamente requieren altos niveles de uso de tales materiales, que perjudicialmente pueden causar que las partículas de agente de sostén se adhieran entre sí o se comporten de manera
25 cohesiva, lo que resulta en problemas de fluidez.

El problema abordado por esta invención es la provisión de nuevas tecnologías que limitan la generación de polvo de agentes de sostén.

5

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Se ha encontrado ahora que el revestimiento de las partículas de agente de sostén con un aglutinante polimérico como se describe en la presente es eficaz en la reducción significativa de la generación de polvo de agentes de sostén, por ejemplo el polvo formado durante el transporte, trasbordo y descarga del agente de sostén en una sitio del pozo y en los puntos de envío y traslado intermedios. Por ejemplo, los agentes de sostén de la invención pueden dar lugar a 70 por ciento en volumen o menos, preferiblemente 50 por ciento en volumen o menos, más preferiblemente 30 por ciento en volumen o menos, incluso más preferiblemente 10 por ciento en volumen o menos, de polvo en el aire en comparación con las partículas no revestidas.

En un aspecto, por lo tanto, se proporciona un agente de sostén para uso en fracturación hidráulica, que comprende: una partícula; y un revestimiento colocado sobre la partícula que se forma de una composición de revestimiento acuosa, la composición de revestimiento comprende desde 2 a 65 por ciento en peso de un tensioactivo, y desde 1 a 35 por ciento en peso de un aglutinante polimérico, y el resto es

agua, con base en el peso total de la composición de revestimiento acuosa.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5 La FIG. 1 es una gráfica que compara el tamaño de partícula contra los volúmenes de diversas partículas de agente de sostén no tratadas y tratadas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10 A menos que se indique lo contrario, los rangos numéricos, por ejemplo, como en "desde 2 a 10," son incluyentes de los números que definen el rango (por ejemplo, 2 y 10).

 A menos que se indique lo contrario, las
15 relaciones, porcentajes, partes, y similares, están en peso.

 Etilenoxi (C_2H_4O) se refiere a $-CH_2-CH_2-O-$, propilenoxi (C_3H_6O) se refiere a $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ o $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, y butilenoxi (C_4H_8O) se refiere a $-CH_2-CH(CH_2CH_3)-O-$ o $-CH(CH_2CH_3)-CH_2-O-$.

20 "(Met)acrilato" como se utiliza en la presente significa acrilato, metacrilato, o mezclas de los mismos, "(met)acrílico" significa acrílico, metacrílico, o mezclas de los mismos, y el término "(met)acrilamida" significa acrilamida, metacrilamida, o mezclas de las mismas.

25 Polvo significa partículas como se describe en la

presente que son menores de 125 micras, o que pasan a través de un tamiz de 120 mesh.

La invención proporciona un agente de sostén para uso en operaciones de fracturación hidráulica (incluyendo en la manufactura, almacenamiento, transporte y actividades de uso asociadas con la fracturación hidráulica). El agente de sostén comprende una partícula y un revestimiento colocado sobre la partícula.

La partícula puede ser cualquier material que sea adecuado para uso en una fracturación hidráulica o procesos similares. Los ejemplos de partículas adecuadas incluyen, sin limitación, minerales, arena de sílice, cuarzo, cerámica tales como partículas de cerámica sintética, o combinaciones de los mismos.

Una partícula preferida que se utiliza comúnmente como un agente de sostén es arena de sílice o arena de dióxido de silicio (SiO_2), conocida coloquialmente en la industria como "arena frac". Preferiblemente, las arenas frac son las de alto contenido de areniscas de sílice (cuarzo) o depósitos no consolidados. Las partículas pueden contener impurezas no de sílice, tales como calcio, magnesio, hierro, mezclas de los mismos, etc. Las partículas a ser revestidas pueden ser de cualquier forma, aunque preferiblemente son más o menos esféricas.

La partícula puede ser en general de cualquier

tamaño de grano adecuado. En algunas modalidades, la partícula puede tener un tamaño de grano que varía desde 12 a 140 mesh, alternativamente 20 a 70 mesh, y puede incluir tamaños estándares, tales como 12 a 20 mesh, 16 a 30 mesh, 20 a 40 mesh, 30 a 50 mesh y 40 a 70 mesh, por lo cual 90% del producto cae entre los tamaños de tamiz designados. Algunos ejemplos específicos son 8/12, 10/20, 20/40, y 70/140. El tamaño de malla de las partículas se puede determinar del porcentaje de partículas que son retenidas por una serie de tamices de malla que tienen aberturas de cierto tamaño. En un número de tamaño de malla, el número de malla designa el número nominal de agujeros en un área de unidad estándar. Así, el número pequeño es el tamaño de partícula más grande, mientras que el número mayor es el tamaño de partícula pequeño en esa categoría. Cuanto menor sea el número, más grueso es el grano. El tamaño de grano también se puede medir utilizando las mediciones de longitud estándar, tales como milímetros o micras, con algunos ejemplos siendo los rangos de tamaño de grano de 2.38-1.68 mm, 2.00-0.84 mm, 0.84-0.42 mm, y 210-105 micras. Mientras que cualquier muestra de tamaño de partícula puede ser predominantemente dimensionada en los rangos indicados anteriormente, las porciones pequeñas (por ejemplo, menos de 5%) de la distribución de tamaño de partícula de cualquier muestra pueden ser ya sea más grandes o más pequeñas que los rangos indicados, ya sea debido a las

irregularidades de la forma o afinidad física de partículas pequeñas que se aferran a las partículas más grandes debido a la electrostática o por otras razones.

De acuerdo con la invención, la partícula tiene un
5 revestimiento colocado sobre esta que se forma de una
composición de revestimiento acuosa como se describe a
continuación. El término "colocado" significa que el
revestimiento cubre el exterior de la partícula e incluye la
cobertura tanto parcial como completa de la partícula por el
10 revestimiento. La partícula en la que está colocado el
revestimiento de la invención opcionalmente se puede pre-
revestir (tal como con una resina) o pre-tratar, tal como se
describe, por ejemplo, en la Publicación Pre-Concedida de
Estados Unidos 2010/0179077 y Patente de Estados Unidos
15 7,270,879, cada una de las cuales se incorpora en la presente
como referencia. En tales casos, el revestimiento de la
invención se coloca sobre la partícula pre-revestida o pre-
tratada.

En algunas modalidades, el revestimiento cubre
20 menos de 50 por ciento de la partícula, alternativamente
menos de 40 por ciento, alternativamente menos de 30 por
ciento, alternativamente menos de 20 por ciento, o
alternativamente menos de 10 por ciento de la partícula.
Incluso con estas coberturas incompletas, la naturaleza
25 adhesiva del revestimiento atrae el polvo a las áreas

revestidas seleccionadas sobre la partícula y las une a la partícula. El nivel de cobertura se puede determinar por diversas técnicas, tales como microscopía electrónica de barrido y mapeo atómica.

5 La composición de revestimiento acuosa utilizada para el revestimiento de la partícula en la invención comprende un tensioactivo, un aglutinante polimérico, y agua.

 El tensioactivo puede ser un material no iónico, catiónico, o aniónico, y puede ser una mezcla de
10 tensioactivos. Los ejemplos no limitantes de tensioactivos conocidos en la técnica que se pueden utilizar adecuadamente incluyen los descritos en la Publicación Pre-Concedida de Estados Unidos 2002/0045559 que se incorpora en la presente como referencia.

15 Los tensioactivos aniónicos adecuados pueden incluir, por ejemplo, un tensioactivo de ácido sulfónico, tal como un ácido alquil bencensulfónico lineal, o sal del mismo. Los tensioactivos de sulfonato aniónico o ácido sulfónico adecuados para uso en la presente incluyen las formas de
20 ácido y sal de bencensulfonatos de alquilo de C_5 - C_{20} , más preferiblemente C_{10} - C_{16} , más preferiblemente C_{11} - C_{13} , éstersulfonatos de alquilo, alcansulfonatos primarios o secundarios de C_6 - C_{22} , ácidos policarboxílicos sulfonados, y cualquier mezcla de los mismos, pero preferiblemente
25 bencensulfonatos de alquilo de C_{11} - C_{13} . Los tensioactivos de

sales o ácidos de sulfato aniónico incluyen los sulfatos de alquilo primarios y secundarios, que tienen una porción alquilo o alquenilo lineal o ramificado que tiene desde 9 a 22 átomos de carbono o más preferiblemente alquilo de C₁₂ a C₁₈.

Los tensioactivos aniónicos que se pueden utilizar también incluyen tensioactivos de sulfato de alquilo ramificadas en beta o mezclas de materiales comercialmente disponibles, que tienen un grado de ramificación promedio en peso (del tensioactivo o la mezcla) de al menos 50% o incluso al menos 60% o incluso al menos 80% o incluso al menos 95%. Los sulfatos o sulfonatos de alquilo ramificados de cadena media también son tensioactivos aniónicos adecuados para uso en la invención. Los preferidos son los sulfatos de alquilo ramificados de cadena media.

Los sulfatos de alquilo primarios ramificados de mono-metilo adecuados que se pueden utilizar en la invención incluyen los seleccionados del grupo que consiste de: sulfato de 3-metil pentadecanol, sulfato de 4-metil pentadecanol, sulfato de 5-metil pentadecanol, sulfato de 6-metil pentadecanol, sulfato de 7-metil pentadecanol, sulfato de 8-metil pentadecanol, sulfato de 9-metil pentadecanol, sulfato de 10-metil pentadecanol, sulfato de 11-metil pentadecanol, sulfato de 12-metil pentadecanol, sulfato de 13-metil pentadecanol, sulfato de 3-metil hexadecanol, sulfato 4-metil

hexadecanol, sulfato de 5-metil hexadecanol, sulfato de 6-metil hexadecanol, sulfato de 7-metil hexadecanol, sulfato de 8-metil hexadecanol, sulfato de 9-metil hexadecanol, sulfato de 10-metil hexadecanol, sulfato de 11-metil hexadecanol, sulfato de 12-metil hexadecanol, sulfato de 13-metil hexadecanol, sulfato de 14-metil hexadecanol, y mezclas de los mismos.

Los sulfatos de alquilo primarios ramificados de di-metilo adecuados pueden incluir materiales seleccionados del grupo que consiste de: sulfato de 2,3-metil tetradecanol, sulfato de 2,4-metil tetradecanol, sulfato de 2,5-metil tetradecanol, sulfato de 2,6-metil tetradecanol, sulfato de 2,7-metil tetradecanol, sulfato de 2,8-metil tetradecanol, sulfato de 2,9-metil tetradecanol, sulfato de 2,10-metil tetradecanol, sulfato de 2,1-metil tetradecanol, sulfato de 2,12-metil tetradecanol, sulfato de 2,3-metil pentadecanol, sulfato de 2,4-metil pentadecanol, sulfato de 2,5-metil pentadecanol, sulfato de 2,6-metil pentadecanol, sulfato de 2,7-metil pentadecanol, sulfato de 2,8-metil pentadecanol, sulfato de 2,9-metil pentadecanol, sulfato de 2,10-metil pentadecanol, sulfato de 2,11-metil pentadecanol, sulfato de 2,12-metil pentadecanol, sulfato de 2,13-metil pentadecanol, y mezclas de los mismos.

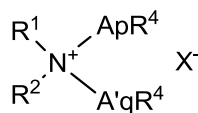
Los ejemplos de tensioactivos catiónicos que se pueden utilizar en la invención incluyen tensioactivos de

amina cuaternaria mono-alcoxilados y bis-alcoxilados catiónicos con una cadena de N-alquilo de C6-C18, tal como de la fórmula general:



en donde R1 es una porción alquilo o alquenilo que contiene desde aproximadamente 6 a aproximadamente 18 átomos de carbono, preferiblemente 6 a aproximadamente 16 átomos de carbono, muy preferiblemente desde aproximadamente 6 a aproximadamente 14 átomos de carbono; R2 y R3 son cada uno independientemente grupos alquilo que contienen desde uno a aproximadamente tres átomos de carbono, preferiblemente metilo, muy preferiblemente tanto R2 como R3 son grupos metilo; R4 se selecciona de hidrógeno (preferido), metilo y etilo; X- es un anión tal como cloruro, bromuro, metilsulfato, sulfato o similares, para proporcionar neutralidad eléctrica; A es un grupo alcoxi, especialmente un grupo etilenoxi, propilenoxi o butilenoxi; y p es desde 0 a aproximadamente 30, preferiblemente de 2 a aproximadamente 15, muy preferiblemente 2 a aproximadamente 8.

El tensioactivo de amina bis-alcoxilado catiónico preferiblemente tiene la fórmula general:



25 en donde R1 es una porción alquilo o alquenilo que contiene

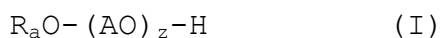
desde aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, preferiblemente 10 a aproximadamente 16 átomos de carbono, muy preferiblemente desde aproximadamente 10 a aproximadamente 14 átomos de carbono; R2 es un grupo alquilo
5 que contiene desde uno a tres átomos de carbono, preferiblemente metilo; R3 y R4 pueden variar independientemente y se seleccionan de hidrógeno (preferido), metilo y etilo, X- es un anión tal como cloruro, bromuro, metilsulfato, sulfato o similares, suficiente para
10 proporcionar neutralidad eléctrica. A y A' pueden variar independientemente y cada uno se selecciona de alcoxi de C1-C4, especialmente etilenoxi, propilenoxi, butilenoxi y mezclas de los mismos; p es desde 1 a aproximadamente 30, preferiblemente 1 a aproximadamente 4 y q es desde 1 a
15 aproximadamente 30, preferiblemente 1 a aproximadamente 4, y muy preferiblemente tanto p como q son 1.

Otro grupo adecuado de tensioactivos catiónicos que se pueden utilizar en la invención son tensioactivos de éster catiónicos. Los tensioactivos de éster catiónicos adecuados,
20 incluyendo tensioactivos de éster de colina, se han descrito por ejemplo en las Patentes de Estados Unidos 4,228,042, 4,239,660 y 4,260,529.

En la invención, se prefieren los tensioactivos no iónicos (incluyendo mezclas de los mismos). Los tensioactivos
25 no iónicos adecuados incluyen, por ejemplo, materiales de

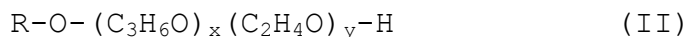
alcoxilato incluidos los que se derivan de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. Los ejemplos se describen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos 7,906,474 y Publicación Pre-Concedida de Estados Unidos 2011/0098492, cada una de las cuales se incorpora en la presente como referencia.

En algunas modalidades, el tensioactivo para uso en la invención es un alcoxilato no iónico de la fórmula I:



en donde R_a es arilo (por ejemplo, fenilo), o alquilo de C_6 - C_{24} lineal o ramificado. AO en cada aparición es independientemente etilenoxi, propilenoxi, butilenoxi, o mezclas aleatorias o de bloque de los mismos, y z es desde 1 a 50.

En algunas modalidades, un tensioactivo no iónico preferido para uso en la composición de revestimiento acuosa es un alcoxilato representado por la siguiente fórmula II:



en donde x es un número real dentro de un rango desde 0.5 a 10; y es un número real dentro de un rango desde 2 a 20, y R representa una mezcla de dos o más porciones alquilo lineales cada una contiene uno o más grupos alquilo lineal con un número par de átomos de carbono desde 4 a 20. Una de las ventajas de los tensioactivos de la fórmula I, en particular los que son derivados de fuente natural, como se describe a

continuación, es su biodegradabilidad general y baja toxicidad.

Los tensioactivos de fórmula II se preparan preferiblemente de una manera secuencial que incluye
5 propoxilación (la adición de PO o poli(oxipropileno)) de porciones a un alcohol o mezcla de alcoholes para formar un bloque de PO seguido de etoxilación (la adición de EO o poli(oxietileno) de porciones para formar un bloque de EO unido al bloque de PO, pero separado de R que representa
10 porciones alquilo del alcohol o mezcla de alcoholes. Se puede ya sea comenzar con una mezcla de alcoholes que proporciona una distribución de porciones alquilo y luego secuencialmente propoxilar y etoxilar la mezcla o separadamente propoxilar y etoxilar los alcoholes seleccionados y luego combinar tales
15 alcóxilatos (alcoholes propoxilados y etoxilados) en proporciones suficientes para proporcionar una distribución, por ejemplo, como se muestra en la Tabla A a continuación.

Preferiblemente, R representa una mezcla de porciones alquilo lineales que son las porciones alquilo de
20 los alcoholes derivados de aceite de semilla. En algunas modalidades, R tiene una distribución de porción alquilo como en la Tabla A:

5

<u>Cantidad</u>	<u>Porciones Alquilero</u>
0% en peso a 40% en peso	C_6
20% en peso-40% en peso	C_8
20% en peso-45% en peso	C_{10}
10% en peso-45% en peso	C_{12}
0% en peso a 40% en peso	C_{14}
0% en peso a 15% en peso	C_{16-18}

Una o más porciones alquilero de C_6 , C_{14} , y C_{16-18} pueden, pero no tienen que, estar presentes en la presente invención. Cuando están presentes, las cantidades de porciones alquilero de C_6 , C_{14} , y C_{16-18} pueden satisfacer cualquiera de sus respectivos rangos como se muestra en la Tabla A, siempre y cuando todos los porcentajes en peso sumen 100% en peso. En algunas modalidades, uno o más porciones alquilero de C_6 , C_{14} , y C_{16-18} están presentes en una cantidad mayor de cero. En algunas modalidades, C_6 y C_{14} están presentes cada una en una cantidad mayor de cero, y también hay una cantidad mayor de cero de C_{16-18} .

En algunas modalidades, R tiene una distribución de porción alquilero como en la Tabla B.

Tabla B

<u>Cantidad</u>	<u>Porciones Alquilero</u>
0% en peso a 36% en peso	C_6
22% en peso-40% en peso	C_8

25

27% en peso-44% en peso	C ₁₀
14% en peso-35% en peso	C ₁₂
5% en peso a 13% en peso	C ₁₄
0% en peso a 5% en peso	C ₁₆₋₁₈

5 La mezcla de tensioactivos como en la Tabla B incluye una mezcla de al menos cuatro porciones alquilo: C₈, C₁₀, C₁₂ y C₁₄. Una o más porciones alquilo de C₆ y C₁₆₋₁₈ pueden, pero no es necesario, estar presentes en las composiciones de tensioactivo de este subconjunto preferido de los tensioactivos preferidos. Cuando están presentes, las cantidades de porciones alquilo de C₆ y C₁₆₋₁₈ pueden satisfacer cualquiera de sus respectivos rangos como se muestra en la Tabla A, siempre y cuando todos los porcentajes en peso sumen 100% en peso.

15 En algunas modalidades, la cantidad de C₆ en R es cero. Independientemente, en algunas modalidades, la cantidad de C₁₆₋₁₈ en R no es cero.

20 La Fórmula II anterior incluye variables "X" e "Y" que, en conjunto, establecen un grado de alcoxilación en una distribución de oligómeros. Individualmente, "x" e "y" representan grados promedios de, respectivamente, propoxilación y etoxilación. En algunas modalidades, el grado de propoxilación o "x" cae dentro de un rango desde 0.5 a 7, preferiblemente dentro de un rango de 0.5 a menos de 4, más
25 preferiblemente dentro de un rango desde 0.5 a 3, aún más

preferiblemente dentro de un rango desde 2 a 3, e incluso más preferiblemente dentro de un rango desde 2.5 a 3. El grado de etoxilación o "y" preferiblemente cae dentro de un rango desde 2 a 10, más preferiblemente dentro de un rango desde 2 a 8, aún más preferiblemente dentro de un rango desde 4 a 8 e incluso más preferiblemente dentro de un rango desde 6 a 8.

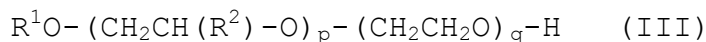
En algunas modalidades, la suma de x e y es 1 a 15. En algunas modalidades, la suma de x e y es 1 a 7. Independientemente, en algunas modalidades, y es mayor de x. En algunas modalidades, y es mayor de o igual a 2 veces x. En algunas modalidades, x está dentro de un rango desde 2.5 a 3, y está dentro de un rango desde 2 a 10, y R tiene una distribución de porción alquilo como en la Tabla B. En algunas modalidades, la cantidad de C_6 en R es cero, la cantidad de C_{16-18} en R no es cero, y la suma de x e y es 1 a 7.

En algunas modalidades, el tensioactivo de fórmula II es $C_{8-16}O(PO)_{2.5}(EO)_5H$ (con base en las alimentaciones de materia prima derivado de una corriente de alcohol que proporciona distribución de porcentaje en peso de porción alquilo como sigue: $C_8 = 22.5\%$, $C_{10} = 27.5\%$, $C_{12} = 35\%$, $C_{14} = 12.5$ y $C_{16} = 2.5\%$).

En algunas modalidades, el tensioactivo de fórmula II es una mezcla de $C_{8-10}(PO)_{2.5}(EO)_{5.8}H$ (derivado de una mezcla de alcohol que consiste de aproximadamente 55% de n-decanol y

aproximadamente 45% de n-octanol) y $C_{12-16}O(PO)_{2.5}(EO)_8H$ (derivado de una mezcla de alcohol que consiste de aproximadamente 70% de n-dodecanol, 25% de n-tetradecanol y 5% de n-hexadecanol), preferiblemente en una relación de los
 5 dos materiales de fórmula II de 65:35.

En algunas modalidades, el tensioactivo para uso en la composición de revestimiento acuosa de la invención es un alcoxilato de la fórmula III:



10 en donde R^1 es alquilo de C_4-C_{18} lineal o ramificado; R^2 es CH_3 o CH_3CH_2 ; p es un número real desde 0 a 11; y q es un número real desde 1 a 20. En algunas modalidades, R^1 en la fórmula III es alquilo de C_6-C_{16} lineal o ramificado, alternativamente, alquilo de C_8-C_{14} lineal o ramificado, alternativamente,
 15 alquilo de C_6-C_{12} lineal o ramificado, alternativamente, alquilo de C_6-C_{10} lineal o ramificado, alternativamente, alquilo de C_8-C_{10} lineal o ramificado. En algunas modalidades, R^1 es alquilo de C_8 lineal o ramificado. En algunas modalidades, R^1 es 2-etilhexilo ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2-$). En
 20 algunas modalidades, R^1 es 2-propilheptilo ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH(CH_2CH_2CH_3)CH_2-$). En algunas modalidades, R^2 en la fórmula III es CH_3 . En algunas modalidades, R^2 es CH_3CH_2 . En algunas modalidades, p en la fórmula III es desde 3 a 10, alternativamente desde 4 a 6. En algunas modalidades, q en la
 25 fórmula III es desde 1 a 11, alternativamente desde 3 a 11.

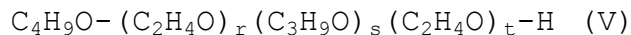
En algunas modalidades, el tensioactivo de fórmula III es $C_8-C_{14}O-(PO)_{2-5}(EO)_{5-9}-H$, donde el grupo C_8-C_{14} es lineal o ramificado, preferiblemente ramificado. En algunas modalidades, el tensioactivo de fórmula III es $2EH(PO)_2(EO)_4-H$,
 5 H , $2EH(PO)_3(EO)_{6.8}-H$, $2EH(PO)_{5.5}(EO)_8-H$, $2EH(PO)_9(EO)_9-H$,
 $2EH(PO)_{11}(EO)_{11}H$, $2EH(PO)_5(EO)_3-H$, o $2EH(PO)_5(EO)_6-H$ ($2EH= 2$ -etilhexilo).

En algunas modalidades, el tensioactivo para uso en la composición de revestimiento acuosa es un alcoxilato de la
 10 fórmula IV:



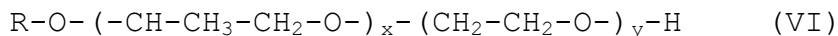
en donde R_a es independientemente uno o más grupos alquénilo o grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tienen 3-22 átomos de carbono, m es desde 1 a 12, y n es desde 1 a 8. En
 15 algunas modalidades, m puede ser desde 2 a 12, o desde 2 a 10, o incluso desde 5-12. En algunas modalidades, n puede ser desde 2 a 8, o incluso desde 3-8, o incluso desde 5 a 8.

En algunas modalidades, el tensioactivo para uso en la composición de revestimiento acuosa es un alcoxilato de la
 20 fórmula V:



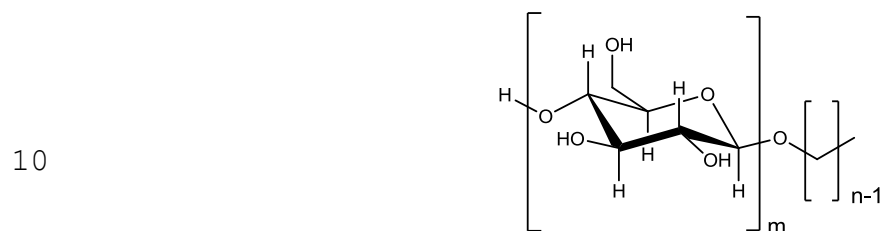
en donde r es desde 3-10, s es desde 3 a 40, y t es desde 10 a 45.

En algunas modalidades, el tensioactivo es un
 25 alcoxilato de la fórmula VI:



en donde x es desde 0.5 a 10, y es desde 2 a 20 y R es una mezcla de dos o más porciones alquilo lineales que tienen un número par de átomos de carbono entre 4 y 20.

5 En algunas modalidades, el tensioactivo para uso en la composición de revestimiento acuosa es poliglucósido de alquilo de la fórmula:



en donde m es desde 1 a 10 y n es desde 3 a 20.

En algunas modalidades, el tensioactivo está presente en la composición de revestimiento acuosa de la invención a una concentración desde 2 a 65 por ciento en peso, preferiblemente desde 5 a 50 por ciento en peso, con base en el peso total de la composición acuosa.

La composición de revestimiento acuosa utilizada en la invención puede, opcionalmente, comprender un floculante. Los floculantes adecuados incluyen, sin limitación, una resina de poli(óxido de etileno) soluble en agua o una resina de acrilamida (por ejemplo, Poli-acrilamida Hidrolizada, "HPAM") u otro agente de floculación.

Las resinas de poli(óxido de etileno) ("PEO"), opcionalmente utilizadas en la invención, comprenden unidades

polimerizadas derivadas de óxido de etileno. También pueden comprender unidades derivadas de otros monómeros tales como óxido de propileno, además de óxido de etileno. Las resinas de poli(óxido de etileno) son generalmente solubles en agua y
5 proporcionan composiciones esencialmente transparentes, homogéneas cuando se dispersan en agua.

En algunas modalidades, las resinas de poli(óxido de etileno) solubles en agua adecuadas para uso en la invención tienen la fórmula general $\text{HO}[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{-H}$, donde n
10 es desde 1,000 a 200,000, por ejemplo, 1,000-100,000, o incluso 1,000 a 50,000. Las resinas de poli(óxido de etileno) pueden tener una solubilidad en agua desde 0.01% a 100%, preferiblemente 0.02% a 5%, a 20°C y presión atmosférica. Además, en algunas modalidades, las resinas de poli(óxido de
15 etileno) solubles en agua adecuadas tienen un peso molecular promedio en peso, MW_w , de 50,000 a 8,000,0000 gramos por mol (g/mol), tal como 75,000 a 4,000,000 g/mol, o incluso 100,000 a 1,000,000 g/mol. Los floculantes opcionales, tales como resinas de poli(óxido de etileno), se pueden preparar
20 fácilmente utilizando métodos conocidos. Además, también están comercialmente disponibles.

En algunas modalidades, el floculante, si se utiliza, está presente en la composición de revestimiento acuosa de la invención a una concentración desde 0.01 a 5 por
25 ciento en peso, preferiblemente desde 0.02 a 2, con base en

el peso total de la composición acuosa.

Las composiciones de revestimiento acuosas de acuerdo con la invención también comprenden un polímero formador de película o aglutinante (incluyendo mezclas de los mismos), generalmente en la forma de una dispersión o emulsión acuosa. Los aglutinantes poliméricos adecuados para uso en la invención típicamente tienen temperaturas de transición vítrea, T_g , desde -40 a 120°C , tal como desde -20°C a 90°C , o desde -15°C a 80°C , o incluso desde -10°C a 75°C . La "temperatura de transición vítrea", o " T_g ", como se utiliza en la presente, significa la temperatura a o por encima de la que un polímero vítreo experimentará movimiento segmental de la cadena de polímero. Las temperaturas de transición vítrea de un polímero se pueden estimar por la ecuación de Fox (Bulletin of American Physics Society, 1 (3), p 123, 1956), como sigue:

$$1/T_g = w_1/T_{g,1} + w_2/T_{g,2}$$

Para un copolímero que comprende dos tipos de monómeros, w_1 y w_2 se refieren a la fracción en peso de los dos monómeros, y $T_{g,1}$ y $T_{g,2}$ se refieren a las temperaturas de transición vítrea de los dos homopolímeros correspondientes hechos de los monómeros. Para los polímeros que contienen tres o más monómeros, se añaden los términos adicionales ($w_n/T_{g,n}$). La T_g de un polímero también se puede medir por diversas técnicas que incluyen, por ejemplo, calorimetría de

barrido diferencial (DSC).

Los aglutinantes poliméricos adecuados para uso en las composiciones de revestimiento acuosas son preferiblemente polímeros de emulsión insolubles en agua
5 derivados de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, típicamente en la forma de una dispersión acuosa. Los monómeros etilénicamente insaturados adecuados incluyen ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, tales como ácido (met)acrílico, derivados del mismo, tales como ésteres
10 de (met)acrilato de alquilo de (C_1 - C_{20}) y (met)acrilamida, monómeros aromáticos de vinilo, monómeros de vinil alquilo, alfa olefinas, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos adicionales de monómeros adecuados incluyen, sin limitación, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo,
15 acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de butilo secundario, acrilato de butilo terciario, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de ciclopropilo, metacrilato de butilo y
20 metacrilato de isobutilo, metacrilato de hexilo y ciclohexilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de 2-etilhexilo (EHA), metacrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de undecilo,
25 (met)acrilato de dodecilo (también conocido como

(met)acrilato de laurilo), (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de tetradecilo (también conocido como (met)acrilato de miristilo), (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de hexadecilo (también conocido como (met)acrilato de cetilo), (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de octadecilo (también conocido como (met)acrilato de estearilo), (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de eicosilo, metacrilato de hidroxietilo, estireno, alfa-metil estireno y estirenos sustituidos, tales como vinil tolueno, 2-bromoestireno, 4-cloroestireno, 2-metoxiestireno, 4-metoxiestireno, alfa-cianoestireno, éter alil fenílico y éter alil tolílico, etileno, propileno, buteno, hexeno, octano, deceno, acetato de vinilo (opcionalmente copolimerizado con un acrilato, tal como acrilato de butilo, o con etileno), y combinaciones de los mismos. Los monómeros preferidos incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo, opcionalmente en combinación con un monómero aromático de vinilo, preferiblemente estireno. Más preferido es acrilato de butilo opcionalmente en combinación con un monómero aromático de vinilo, preferiblemente estireno.

Otros ejemplos incluyen, sin limitación, monómeros de ácido carboxílico etilénicamente insaturados (C_3 - C_9), tales como monómeros de ácido monocarboxílico y dicarboxílico insaturados. Por ejemplo, los ácidos monocarboxílicos

insaturados incluyen ácido acrílico (AA), ácido metacrílico (MAA), ácido alfa-etacrílico, ácido beta-dimetilacrílico, ácido vinilacético, ácido alilacético, ácido etilidinaacético, ácido propilidinaacético, ácido crotonico, ácido acriloxipropiónico y las sales alcalinas y metálicas de los mismos. Los monómeros de ácido dicarboxílico insaturados adecuados incluyen, por ejemplo, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, o ácido metilenmalónico. El ácido metacrílico (MAA) es un ácido carboxílico etilénicamente insaturado preferido.

Otros monómeros insaturados que, cuando se utilizan, se copolimerizan preferiblemente con uno o más de los grupos (met)acrilatos de alquilo anteriores incluyendo, sin limitación, butadieno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, crotononitrilo, alfa-cloroacrilonitrilo, éter etil vinílico, éter isopropil vinílico, éter isobutil vinílico, éter butil vinílico, éter dietilenglicol vinílico, éter decil vinílico, etileno, tioéter metil vinílico y tioéter propil vinílico, ésteres de alcohol vinílico, y combinaciones de los mismos.

En algunas modalidades, el aglutinante polimérico es una dispersión acuosa de unidades poliméricas derivadas de, con base en el peso del polímero: i) desde 90 a 99.9 por ciento en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado que no incluye el componente ii; y ii) desde 0.1 a

10 por ciento en peso de (met)acrilamida. En algunas modalidades, el monómero de i) comprende un éster de (met)acrilato de alquilo de (C_1 - C_{20}) en combinación con un monómero aromático de vinilo. En algunas modalidades, i) es
5 acrilato de butilo en combinación con estireno. Preferiblemente, la cantidad de acrilato de butilo en tal combinación puede ser desde 5 a 90 por ciento en peso y la cantidad de estireno puede ser desde 95 a 10 por ciento en peso con base en el peso total del acrilato de butilo y
10 estireno.

En algunas modalidades de la invención, el aglutinante polimérico es una dispersión acuosa de unidades poliméricas derivadas de: acrilato de butilo, estireno y acrilamida. Preferiblemente, las cantidades, con base en el
15 peso del polímero son: desde 65 a 75 por ciento en peso de acrilato de butilo; desde 23 a 33 por ciento en peso de estireno; y desde 0.5 a 6 por ciento en peso de acrilamida. Más preferiblemente, las cantidades, con base en el peso del polímero son: desde 69 a 71 por ciento en peso de acrilato de
20 butilo; desde 27 a 29 por ciento en peso de estireno; y desde 1 a 3 por ciento en peso de acrilamida.

En algunas modalidades de la invención, el aglutinante polimérico es una dispersión acuosa de unidades poliméricas derivadas de: acrilato de butilo, estireno,
25 metacrilato de hidroxietilo, y acrilamida. Preferiblemente,

las cantidades, con base en el peso del polímero son: desde 65 a 75 por ciento en peso de acrilato de butilo; desde 24 a 32 por ciento en peso de estireno; desde 0.25 a 2 por ciento en peso de metacrilato de hidroxietilo; y desde 0.5 a 6 por ciento en peso de acrilamida. Más preferiblemente, las cantidades, con base en el peso del polímero son: desde 69 a 71 por ciento en peso de acrilato de butilo; desde 26 a 28 por ciento en peso de estireno; desde 0.25 a 0.75 por ciento en peso de metacrilato de hidroxietilo; y desde 1 a 3 por ciento en peso de acrilamida.

En algunas modalidades, el aglutinante polimérico es una dispersión acuosa de unidades poliméricas derivadas de, con base en el peso del polímero: i) desde 80 a 99.9 por ciento en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado que no incluye el componente ii); y ii) desde 0.1 a 20 por ciento en peso de un monómero de ácido carboxílico. Los monómeros de ácido carboxílico adecuados incluyen los descritos anteriormente. Se prefiere el ácido metacrílico (MAA).

En algunas modalidades, el aglutinante polimérico utilizado en la composición de la invención es un copolímero de emulsión reticulado con metal, tales como los descritos en las Patentes de Estados Unidos 4,150,005, 4,517,330, y Publicaciones Pre-Concedidas de Estados Unidos 2011/0118409, 2011/0230612 y, cada una de las cuales se incorpora en la

presente como referencia. Los (co)polímeros de emulsión formadores de película reticulados con metal adecuados comprenden unidades poliméricas derivadas de uno o más monómeros etilénicamente insaturados y uno o más monómeros con funcionalidad ácida que se hacen reaccionar con un compuesto de metal polivalente a una temperatura por encima o por debajo de la T_g del polímero con funcionalidad ácida para producir un polímero reticulado.

En algunas modalidades, el copolímero reticulado con metal se deriva, con base en el peso del copolímero: i) desde 75 a 99 por ciento en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado que no incluye el componente ii; y ii) desde 1 a 25 por ciento en peso de un monómero de ácido carboxílico etilénicamente insaturado estabilizado con un metal polivalente. En algunas modalidades, el monómero de i) comprende uno o más ésteres de (met)acrilato de alquilo de (C_1 - C_{20}). En algunas modalidades, el monómero de i) comprende uno o más ésteres de (met)acrilato de alquilo de (C_1 - C_{20}), opcionalmente en combinación con un monómero aromático de vinilo. En algunas modalidades, i) es acrilato de butilo, metacrilato de metilo, y estireno. Preferiblemente, la cantidad de acrilato de butilo en tal combinación es desde 1 a 80, la cantidad de metacrilato de metilo es desde 5 a 70, y la cantidad de estireno es desde 0 a 70 por ciento en peso con base en el peso total del acrilato de butilo, metacrilato

de metilo y estireno.

Los monómeros de ácido carboxílico adecuados para la modalidad anterior incluyen, sin limitación, los descritos anteriormente. Se prefiere el ácido metacrílico (MAA).

5 El reticulante de metal polivalente empleado en las modalidades anteriores generalmente está en la forma de un complejo de metal polivalente que contiene la porción de metal polivalente, una porción de ligando orgánico y, si se añade el reticulante como un quelato a la formulación en
10 forma solubilizada, una porción alcalina. El ion de metal polivalente puede ser aquel de berilio, cadmio, cobre, calcio, magnesio, zinc, circonio, bario, aluminio, bismuto, antimonio, plomo, cobalto, hierro, níquel o cualquier otro metal polivalente que se puede añadir a la composición por
15 medio de un óxido de hidróxido, o sal básica, ácida o neutra, que tiene una solubilidad en agua apreciable, tal como al menos aproximadamente 1% en peso en esta. La porción alcalina se puede proporcionar por amoníaco o una amina. El ligando orgánico puede ser amoníaco o una amina o un aminoácido
20 bidentado orgánico. El ligando bidentado de aminoácido es preferiblemente un aminoácido alifático, pero también puede ser un aminoácido heterocíclico. Los complejos de metal polivalente preferidos incluyen los iones de diamonio zinc (II) y tetra-amonio zinc (II), glicinato de cadmio, glicinato
25 de níquel, glicinato de zinc, glicinato de circonio, alanato

de zinc, beta-alanato de cobre, beta-alanato de zinc, valanato de zinc, bisdimetilamino acetato de cobre.

La cantidad de compuesto de metal polivalente añadida es preferiblemente desde aproximadamente 15% a 100%
5 del equivalente de los residuos ácidos de la emulsión de copolímero, y puede ser al menos aproximadamente 15%. Más preferiblemente, la cantidad del agente reticulante iónico de metal polivalente es desde aproximadamente 35% a 80% del
equivalente de los residuos ácido de la emulsión de
10 copolímero. Aún más preferiblemente, la cantidad del agente reticulante de metal polivalente es desde aproximadamente 40% a 70% del equivalente de los residuos ácidos.

En algunas modalidades de la invención, el copolímero reticulado con metal se deriva de acrilato de
15 butilo, metacrilato de metilo, estireno, metacrilato de hidroxietilo, ácido acrílico y ácido metacrílico, reticulado con iones zinc. Preferiblemente, las cantidades, con base en el peso del copolímero, son: desde 28 a 40 por ciento en peso de acrilato de butilo, desde 5 a 20 por ciento en peso de
20 metacrilato de metilo, desde 35 a 45 por ciento en peso de estireno, desde 1 a 10 por ciento en peso de metacrilato de hidroxietilo, desde 1 a 10 por ciento en peso de ácido acrílico y desde 1 a 10 por ciento en peso de ácido metacrílico, reticulado con iones zinc. Más preferiblemente,
25 las cantidades, con base en el peso del copolímero, son:

desde 29 a 31 por ciento en peso de acrilato de butilo, desde 15 a 17 por ciento en peso de metacrilato de metilo, desde 39 a 41 por ciento en peso de estireno, desde 4 a 6 por ciento en peso de metacrilato de hidroxietilo, desde 4 a 6 por
5 ciento en peso de ácido acrílico y desde 4 a 6 por ciento en peso de ácido metacrílico, reticulado con iones zinc (aproximadamente 0.9 equivalentes).

En modalidades adicionales, el aglutinante polimérico es un copolímero de un monómero aromático de
10 vinilo tal como estireno, o-metil estireno, p-metil estireno, o t-butil-estireno y un monómero de dieno, tal como butadieno o isopreno. Los aglutinantes preferidos son los copolímeros de estireno y butadieno. En algunas modalidades, la relación en peso de estireno a butadieno en los rangos de copolímero
15 desde 70:30 a 30:70.

Los métodos para la preparación de aglutinantes poliméricos insolubles en agua adecuados para uso en la composición de la invención son conocidos en la técnica y no son especialmente limitados. El método de preparación se
20 puede seleccionar de los procesos de solución, dispersión y polimerización en emulsión. La polimerización en emulsión es especialmente útil para la preparación de aglutinantes poliméricos adecuados. La práctica de la polimerización en emulsión es bien conocida y se discute en detalle en la
25 bibliografía, por ejemplo, en D. C. Blackley, *Emulsion*

Polymerization (Wiley, 1975). La temperatura de polimerización es típicamente desde temperatura ambiente hasta 90°C y también puede implicar el uso de agentes dispersantes, iniciadores, aceleradores, emulsionantes, 5 agentes de transferencia de cadena. Como se comprenderá fácilmente por las personas de experiencia ordinaria, los agentes dispersantes pueden incluir agentes dispersantes aniónicos o no iónicos, los iniciadores de polimerización pueden ser del tipo de radicales libres, tal como persulfato de amonio o potasio. Los iniciadores se pueden utilizar solos 10 o con un acelerador, tal como metabisulfito de potasio o tiosulfato de sodio. Los ejemplos de emulsionantes adecuados incluyen, por ejemplo, sales de metal alcalino y de amonio de sulfonatos, sulfatos, poliéter sulfatos de alquilo, arilo, alcarilo y aralquilo, y derivados alcoxilados de ácidos 15 grasos, ésteres, alcoholes, aminas, amidas y alquilfenoles. Los agentes de transferencia de cadena, incluyendo mercaptanos, polimercaptanos y compuestos polihalogenados se pueden utilizar en la mezcla de polimerización para controlar 20 el peso molecular del polímero.

En algunas modalidades, el aglutinante polimérico está presente en la composición de revestimiento acuosa de la invención a una concentración desde 1 a 35 por ciento en peso, preferiblemente desde 5 a 20 por ciento en peso, con 25 base en el peso total de la composición acuosa (incluyendo

ingredientes opcionales como se describe a continuación).

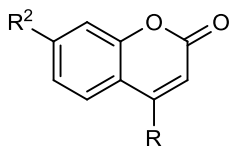
Las composiciones de revestimiento acuosas para uso en la invención pueden contener ingredientes opcionales adicionales, tales como, sin limitación, uno o más solventes, 5 conservadores, auxiliares de humectación, auxiliares de nivelación, emulsiones de cera, antiespumantes y modificadores de viscosidad, biocidas, entre otras cosas.

En algunas modalidades, las composiciones de revestimiento acuosas de la invención contienen opcionalmente 10 un tinte fluorescente como un abrillantador óptico. Los tintes fluorescentes se pueden utilizar para determinar la uniformidad de revestimiento y peso de revestimiento. Tal uso es beneficioso, ya que es una técnica no destructiva que puede dar lecturas rápidas de la calidad del revestimiento 15 sin menoscabo de la apariencia del producto.

Sorprendentemente, se ha descubierto que en algunas modalidades, incluir los abrillantadores ópticos descritos en la presente en las composiciones de revestimiento proporciona el beneficio añadido de suprimir adicionalmente el polvo de 20 partículas finas. Así, el abrillantador no sólo proporciona una manera fácil para determinar la presencia de un revestimiento sobre la partícula, sino también en algunas modalidades mejora adicionalmente la supresión de polvo.

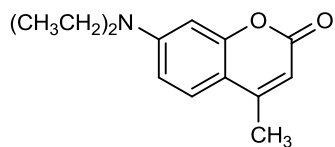
En algunas modalidades, los abrillantadores ópticos 25 para uso en la invención son cumarina o derivados de cumarina

de la siguiente estructura general:



5 en donde R es H, alquilo de C1-C12, un grupo cicloalifático de C3-C12, un grupo haluro de alquilo de C1-C12, o un grupo carboxi; y R² es H, hidroxí (-OH), amina (-NH2), mono- o di- alquilamina de C1-C12, o un grupo amina mono- o di- cicloalifática.

10 Preferiblemente, la cumarina o derivado de cumarina se seleccionan del grupo que consiste de cumarina, 7-dietilamino-4-metilcumarina, 7-hidroxí-4-metilcumarina, 7-amino-4-metilcumarina, {7-(dimetilamino)-2,3-dihidrociclopenta-[c][1]benzopiran-4(1H)-ona}, {7-(dimetilamino)-4-(trifluorometil)cumarina}{, {{2,3,6,7-tetrahidro-9-(trifluorometil)-1H,5H,11H-[1]benzopirano[6,7,8-il]quinolizin-11-ona}, ácido cumarin-3-carboxílico, 3-[2-(dietilamino)etil]-7-hidroxí-4-metilcumarina, y dihidrocumarina. Un derivado de cumarina particularmente
20 preferido útil en la presente invención es 7-(dietilamino)-4-metilcumarina, que se puede representar por la siguiente estructura:



25 Otros abrillantadores ópticos que se pueden

utilizar en la invención incluyen, por ejemplo, compuestos de bis-estilbeno tales como los descritos en la Patente de Estados Unidos 3,984,399, compuestos de bis(benzoxazolil)tiofeno tales como los descritos en la Patente de Estados Unidos 3,135,762, y compuestos de 4,4'-bis(2-benzoxazolil)estilbeno, tal como se describe en BE 651310, cada una de las cuales se incorpora en la presente como referencia en la presente.

Los ejemplos más específicos de abrillantadores ópticos adecuados incluyen, de nuevo sin limitación, sal disódica del ácido 2,2'-[(1,1'-bifenil)-4,4'-diildi-2,1-etenodiil]bis-bencensulfónico, 2,5-bis(5-terc-butil-benzoxazol-2-il)tiofeno, o 4,4'-bis(2-benzoxazolil)estilbeno.

En algunas modalidades, se prefiere disolver o dispersar el abrillantador óptico en un solvente antes de la adición a la composición de revestimiento. Se prefieren los solventes hidrófobos. Los ejemplos de solventes adecuados incluyen, sin limitación, mono(2-metilpropanoato) de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, éster dibutílico del ácido 1,2-bencenodicarboxílico, o hexil cellosolve.

Cuando se utiliza, el abrillantador óptico, en algunas modalidades, típicamente está presente en la composición de revestimiento acuosa de la invención a una concentración desde 0.001 a 5 por ciento en peso, preferiblemente desde 0.05 a 0.2 por ciento en peso, más

preferiblemente desde 0.01 a 0.1 por ciento en peso, con base en el peso total de la composición acuosa.

El resto de las composiciones acuosas, que contienen tensioactivos, agua, aglutinante polimérico, poli(óxido de etileno) opcional, y cualquiera de los ingredientes o co-solventes opcionales, es agua. En algunas modalidades, la cantidad de agua en la composición de revestimiento acuosa es 20 por ciento en peso o menos, alternativamente 18 por ciento en peso o menos, o alternativamente 16 por ciento en peso o menos, con base en el peso total de la composición de revestimiento. En algunas modalidades, la cantidad de agua en la composición de revestimiento acuosa es 5 por ciento en peso o más, alternativamente 10 por ciento en peso o más, o alternativamente 15 por ciento en peso o más, con base en el peso total de la composición de revestimiento.

La composición de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención se puede revestir sobre las partículas de agente de sostén utilizando técnicas bien conocidas por los expertos en la técnica. A modo de ejemplo no limitativo, la partícula y la composición de revestimiento acuosa se pueden mezclar en un mezclador con agitación mecánica. O la composición de revestimiento acuosa se puede pulverizar sobre un lecho móvil o una corriente descendente de las partículas. O se puede utilizar alguna combinación de pulverización de la

composición de revestimiento sobre las partículas, seguida del mezclado con agitación mecánica.

Las partículas se pueden calentar o no. Algunas composiciones de revestimiento se pueden beneficiar de mayores temperaturas para inducir un cierto nivel de reticulación. Otras composiciones de revestimiento simplemente se benefician de la evaporación más rápida del agua de emulsión del revestimiento.

No hay limitación particular sobre la cantidad de revestimiento que se debe aplicar a una partícula. En algunas modalidades, puede ser preferido que el peso total del agente de sostén comprenda entre aproximadamente 100 ppm y aproximadamente 10,000 ppm del revestimiento, sobre una base seca. En una modalidad preferida, la cantidad de revestimiento sobre el agente de sostén, sobre una base seca, es menos de 10,000 ppm de peso de partículas, alternativamente menos de 5,000 ppm de peso de partículas, alternativamente menos de 2,000 ppm de peso de partículas, o, alternativamente, menos de 1,000 ppm de peso de partículas. En otra modalidad preferida, la cantidad de revestimiento sobre la partícula, sobre una base seca, está entre 300 ppm y 700 ppm de peso de partículas.

Como se indicó anteriormente, las partículas de agente de sostén como se describe en la presente pueden exhibir una generación de polvo significativamente reducida,

por ejemplo durante el trasbordo y descarga del agente de sostén en un sitio del pozo y/o en los puntos de envío y trasbordo intermedios. Cabe señalar que, para lograr este efecto beneficioso, no es necesario que todas las partículas dentro de un lote (por ejemplo, un camión de carga) sean revestidas con la composición de revestimiento como se describe en la presente. Más bien, en algunas modalidades, puede ser deseable solamente revestir una fracción de las partículas, por ejemplo, para reducir los costos. A modo de ejemplo, puede ser deseable revestir 90 por ciento en peso o menos de las partículas, alternativamente 70 por ciento en peso o menos, o alternativamente 50 por ciento en peso o menos. En algunas modalidades, puede ser deseable que al menos 20 por ciento en peso, alternativamente al menos 30 por ciento en peso, o alternativamente al menos 40% de las partículas en un lote de agente de sostén sean revestidas. Las partículas revestidas, sin embargo se deben mezclar con las partículas no revestidas antes de que el transporte y manejo posterior induzcan que se forme polvo.

En algunas modalidades útiles en ambientes de sub-congelación, un solvente anti-congelante puede ser parcialmente sustituido por el agua en las formulaciones de revestimiento. El efecto de esta sustitución es disminuir el punto de congelación de la emulsión pulverizada sobre la partícula de agente de sostén y también reducir la tendencia

de las partículas de agente de sostén a congelarse durante el transporte en las regiones donde la temperatura diaria promedio significativamente está por debajo de 0°C y el agente de sostén tiene la posibilidad de congelarse en
5 conjunto.

El solvente anticongelante puede incluir etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, 1,2-butanodiol, metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, éteres que contienen 2
10 a 14 átomos de carbono, o cetonas que contienen 2 a 14 átomos de carbono.

En algunas modalidades, la cantidad de solvente anticongelante utilizado en la formulación de revestimiento puede ser de hasta 10% en peso, alternativamente hasta 20% en
15 peso, alternativamente hasta 30% en peso, alternativamente hasta 40% en peso, alternativamente hasta 60% en peso, o alternativamente, hasta 80% en peso, con base en la sustitución de agua.

Algunas modalidades de la invención se describirán
20 ahora en detalle en los siguientes Ejemplos.

EJEMPLOS

Preparación de Polímero

Los aglutinantes poliméricos adecuados para uso en
25 los ejemplos se pueden preparar, por ejemplo, como se muestra

en la Publicación Pre-Concedida de los Estados Unidos 2009/0155474, en la Patente de Estados Unidos 6,214,328 y/o pueden estar comercialmente disponibles.

Un procedimiento típico para producir el polímero es como sigue. A un matraz de fondo redondo con cuatro
5 cuellos de tres litros equipado con agitador superior, condensador, adaptador de nitrógeno y un termopar se añadieron 430 partes de agua, 10.9 partes de ácido benzoico y 19.2 partes de Rhodafac RS-610A (disponible de Rhodia). Por
10 separado, una emulsión de monómero de etapa 1 se preparó mezclando 183 partes de agua, 6.4 partes de Rhodafac RS-610A, 80 partes de acrilato de butilo (BA), 200 partes de acrilato de etilo (EA), 60 partes de metacrilato de hidroxietilo (HEMA), 60 partes de ácido metacrílico (MAA), y 4 partes de
15 n-dodecil mercaptano (n-DDM). Con el nitrógeno activado, el reactor y contenido a 85 C, se cargaron 42 partes de la emulsión de monómero de etapa 1 anterior con agitación, seguido de una solución de iniciador de 1 parte de persulfato de sodio disuelto en 15 partes de agua. La emulsión de
20 monómero restante luego se alimentó durante 48 minutos, mientras se mantuvo una temperatura de 85 C. Una solución de iniciador de co-alimentación que contiene 1 parte de persulfato de sodio y 73 partes de agua se añadió gradualmente al mismo tiempo con esta alimentación de
25 monómero, así como la alimentación de monómero de etapa 2

como se describe más adelante. Después que el monómero de etapa 1 se alimentó completamente, el monómero de etapa 2 se preparó mezclando 270 partes de agua, 9.6 partes de Rhodafac RS-610A, 150 partes de acrilato de butilo (BA), 282 partes de metacrilato de metilo (MMA), 60 partes de metacrilato de hidroxietilo (HEMA), 108 partes de ácido metacrílico (MAA), y 1.8 partes de n-dodecil mercaptano (n-DDM). La emulsión de monómero de etapa 2 se alimentó durante 72 minutos, mientras se mantuvo una temperatura de 85 C.

Después de que las alimentaciones de la emulsión de monómero e iniciador se completaron, las mezclas de reacción se "siguieron" con un sulfato ferroso, hidroperóxido de t-butilo, persulfato de amonio, combinación de ácido D-isoascórbico para reducir los niveles de monómero residuales. La mezcla de reacción luego se enfrió a temperatura ambiente y se filtró. El polímero de emulsión preparado tiene sólidos de 47%.

Un procedimiento típico para preparar las composiciones de revestimiento acuosas de los ejemplos, que contiene el aglutinante polimérico, tensioactivo, agua, y diversos ingredientes opcionales, es como sigue.

1. Cargue el agua desionizada a la caldera. Caliente a 60°C.
2. Mezcle el agua para establecer y mantener un vórtice durante todo el proceso y añada el floculante a una velocidad lenta. Continúe la agitación durante 60-120

minutos hasta que la solución parece homogénea. 3. Deje enfriar a una temperatura por debajo del punto de enturbiamiento del tensioactivo. 4. Añade el tensioactivo y agite durante 10 minutos. 5. Añade el aglutinante y agite durante 10 minutos. 6. Añada los ingredientes opcionales juntos o secuencialmente con agitación intermedia entre las adiciones.

Las composiciones de revestimiento ejemplares (formulaciones) que se pueden preparar de acuerdo con los protocolos descritos anteriormente se muestran en las Tablas 1-8.

Tabla 1.

Formulación	1	2	3
15 $C_8-C_{14}O-(CH_2CH(CH_3)-O)_{2-5}(CH_2CH_2O)_{5-9}-H$ tensioactivo a 100% sólidos	30	30	0
$C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-O-(CH_2CH(CH_3)-O)_{4-6}-(CH_2CH_2O)_{5-7}-H$ tensioactivo a 100% sólidos	0	0	30
Emulsión de aglutinante polimérico derivada de 69 a 71 por ciento en peso de acrilato de butilo; desde 27 a 29 por ciento en peso de estireno ; y desde 1 a 3 por ciento en peso de acrilamida a 56% sólidos en agua	15	0	0
20 Emulsión de aglutinante polimérico derivada de 69 a 71 por ciento en peso de acrilato de butilo; desde 27 a 29 por ciento en peso de estireno ; desde 0.25 a 0.75 por ciento en peso de metacrilato de hidroxietilo; y desde 1 - 3 por ciento en peso de acrilamida a 56% sólidos en agua	0	15	15
Floculante: $HO-[-CH_2CH_2O-]_n-H$, donde n promedia aproximadamente 80,000 a 95,000 a 100% sólidos	0.02	0.02	0.02
25 Desespumante a Base de Silicona Foamaster MO 2111,	1.5	1.5	1.5

suministrado por BASF Corp a 100% sólidos.			
Diluyente: Agua	53.17	53.17	53.17
Conservador: Kathon CG ICP, suministrado por La Dow Chemical Company a 1.5% sólidos en agua	0.31	0.31	0.31
<u>Total</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

5 Tabla 2.

	Formulación	4	5	6	7	8	9
	$C_8-C_{14}O-(CH_2CH(CH_3)-O)_{2-5}(CH_2CH_2O)_{5-9}-H$ tensioactivo a 100% sólidos	30	30	30	30	0	30
	$C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-O-(CH_2CH(CH_3)-O)_{4-6}-$ $(CH_2CH_2O)_{5-7}-H$ tensioactivo a 100% sólidos	0	0	0	0	30	0
10	Emulsión de aglutinante polimérico derivada de 69 a 71 por ciento en peso de acrilato de butilo; desde 26 a 28 por ciento en peso de estireno ; desde 0.25 a 0.75 por ciento en peso de metacrilato de hidroxietilo; y desde 1 - 3 por ciento en peso de acrilamida a 56% sólidos en agua	15	15	15	15	15	15
15	Floculante: $HO-[-CH_2CH_2O-]_n-H$, donde n promedia aproximadamente 80,000 a 95,000 a 100% sólidos	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	Desespumante a Base de Silicona: Foamaster MO 2111, suministrado por BASF Corp a 100% sólidos	1.5	1.5	1.5	3.0	1.5	1.5
	Premezcla						
	Paquete de Abrillantador Óptico						
20	Añadir con agitación						
	Solvente: mono(2-metilpropanoato) de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	Abrillantador Óptico: 7-dietilamino-4- metil cumarina a 100% sólidos	0.084	0.0008	0.042	0.042	0.017	0.017
	Añadir						
	Diluyente: Agua	53.17	53.17	53.17	51.6	53.17	53.17

Conservador: Kathon CG ICP, suministrado por la Dow Chemical Company a 1.5% sólidos en agua	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
<u>Total</u>	<u>100.88</u>	<u>100.80</u>	<u>100.84</u>	<u>100.77</u>	<u>100.82</u>	<u>100.82</u>

Tabla 3.

5	Formulación	10	11	12	13
	$C_8-C_{14}O-(CH_2CH(CH_3)-O)_{2-5}(CH_2CH_2O)_{5-9}-H$ tensioactivo a 100% sólidos	30	30	30	30
	$C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-O-(CH_2CH(CH_3)-O)_{4-6}-(CH_2CH_2O)_{5-7}-H$ tensioactivo a 100% sólidos	0	0	0	0
10	Emulsión de aglutinante polimérico derivada de 69 a 71 por ciento en peso de acrilato de butilo; desde 27 a 29 por ciento en peso de estireno ; desde 0.25 a 0.75 por ciento en peso de metacrilato de hidroxietilo; y desde 1 - 3 por ciento en peso de acrilamida a 56% sólidos en agua	15	15	15	15
	Floculante: $HO-[-CH_2CH_2O-]_n-H$, donde n promedia aproximadamente 80,000 a 95,000 a 100% sólidos	0.02	0.02	0.02	0.02
15	Desespumante de Silicona: Foamaster MO 2111, suministrado por BASF Corp a 100% sólidos	1.5	1.5	3.0	1.5
	Premezcla				
	Paquete de Abrillantador Óptico				
	Añadir con agitación				
	Solvente: Diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	0.8			
	Solvente: Éster dibutílico del ácido 1,2 - bencendicarboxílico		0.8		0.8
20	Solvente: Mono(2-metilpropanoato) de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol			0.8	
	Abrillantador Óptico: 7-dietilamino-4-metil cumarina a 100% sólidos	0.084	0.008	0.042	0.042
	Añadir				
	Diluyente: Agua	53.17	53.17	53.17	51.6
	Conservador: Kathon CG ICP, suministrado por la Dow Chemical Company a 1.5% sólidos en agua	0.31	0.31	0.31	0.31
25	<u>Total</u>	<u>100.88</u>	<u>100.81</u>	<u>102.34</u>	<u>99.27</u>

Tabla 4.

	Formulación	14	15	16	17	18	19	20
	$C_8-C_{14}O-(CH_2CH(CH_3)-O)_{2-5}(CH_2CH_2O)_{5-9}-H$ tensioactivo a 100% sólidos	0	0	0	0	0	30	30
	$C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-O-(CH_2CH(CH_3)-O)_{4-6}-$ $(CH_2CH_2O)_{5-7}-H$ tensioactivo a 100% sólidos	30	30	30	30	30	0	0
5	Emulsión de aglutinante polimérico derivada de 2 etapas. Etapa 1 19-21 por ciento en peso de acrilato de butilo; 49-51 por ciento en peso de acrilato de etilo; 14-16 por ciento en peso de metacrilato de hidroxietilo y 14-16 por ciento en peso de ácido metacrílico. Etapa 2 24-26 por ciento en peso de acrilato de butilo; 46-48 por ciento en peso de metacrilato de metilo; 9-11 por ciento en peso de metacrilato de hidroxietilo y 17-19 por ciento en peso de ácido metacrílico a 46% sólidos en agua.	15						
10								
15	Emulsión de aglutinante polimérico derivada de 27 a 29 por ciento en peso de acrilato de butilo; desde 61 a 63 por ciento en peso de metacrilato de metilo; y desde 9 a 11 por ciento en peso de ácido metacrílico, reticulado con ion zinc (aproximadamente 0.5 equivalentes) a 38% sólidos en agua.		15					
	Emulsión de aglutinante polimérico derivada de 59-61 por ciento en peso de etireno, 39-41 por ciento en peso de butadieno a 48% sólidos en agua.					15		
20								
25	Emulsión de aglutinante polimérico derivada de 39 a 41 por ciento en peso de estireno ; desde 29 a 31 por ciento en peso de acrilato de butilo; desde 15 a 17 por ciento en peso de metacrilato de metilo; desde 4 a 6 por ciento en peso de metacrilato de hidroxietilo; desde 4 a 6 por ciento en peso de ácido acrílico; y desde 4 a 6 por ciento en peso de ácido						15	15

5	metacrílico, reticulado con ion zinc (aproximadamente 0.9 equivalentes) a 38% sólidos en agua.						
	Emulsión de aglutinante polimérico derivada de 69 a 71 por ciento en peso de acrilato de butilo; desde 27 a 29 por ciento en peso de estireno ; desde 0.25 a 0.75 por ciento en peso de metacrilato de hidroxietilo; y desde 1 - 3 por ciento en peso de acrilamida a 56% sólidos en agua			15	15		
	Floculante: $\text{HO} - [-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n - \text{H}$, donde n promedia aproximadamente 80,000 a 95,000 a 100% sólidos	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
10	Desespumante de Silicona: Foamaster MO 2111, suministrado por BASF Corp a 100% sólidos	3	3	3	3		
	Premezcla						
	Paquete de Abrillantador Óptico						
	Añadir con agitación						
15	Solvente: Mono(2-metilpropanoato) de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	Abrillantador Óptico: 7-dietilamino-4-metil cumarina a 100% sólidos	0.042	0.042			0.042	
	Abrillantador Óptico SAL DISÓDICA DEL ÁCIDO 2,2'-[(1,1'-BIFENIL)-4,4'-DIILDI-2,1-ETENDIIL]-BIS-BENCENSULFÓNICO			0.042			
	Abrillantador Óptico 2,5-Bis(5-terc-butyl-benzoxazol-2-il)tiofeno				0.042		
	Añadir						
20	Diluyente: Agua	51.17	51.17	51.17	51.17	51.17	51.17
	Conservador: Kathon CG ICP, suministrado por la Dow Chemical Company a 1.5% sólidos en agua	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
	<u>Total</u>	<u>100.34</u>	<u>100.34</u>	<u>100.34</u>	<u>100.34</u>	<u>100.34</u>	<u>100.30</u>

Tabla 5.

25	Formulación	21	22	23
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{2-4}\text{OSO}_3\text{Na}$. tensioactivo a 30% sólidos	30	0	0
	$\text{NaSO}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{-O-C}_6\text{H}_4(\text{C}_{12}\text{H}_{26})\text{SO}_3\text{Na}$ tensioactivo a 45%	0	30	0

	sólidos			
	[C ₅ H ₅ O(OH) ₄] 1 - 3-O-C ₈ H ₁₇ -C ₁₄ H ₂₉ tensioactivo a 51% sólidos			30
5	Emulsión de aglutinante polimérico derivada de 69 a 71 por ciento en peso de acrilato de butilo; desde 27 a 29 por ciento en peso de estireno ; y desde 1 a 3 por ciento en peso de acrilamida a 56% sólidos en agua	15	0	0
	Emulsión de aglutinante polimérico derivada de 69 a 71 por ciento en peso de acrilato de butilo; desde 27 a 29 por ciento en peso de estireno ; desde 0.25 a 0.75 por ciento en peso de metacrilato de hidroxietilo; y desde 1 - 3 por ciento en peso de acrilamida a 56% sólidos en agua	0	15	15
10	Floculante: HO -[-CH ₂ CH ₂ O-] _n -H, donde n promedia aproximadamente 80,000 a 95,000 a 100% sólidos	0.02	0.02	0.02
	Desespumante a Base de Silicona Foamaster MO 2111, suministrado por BASF Corp a 100% sólidos.	1.5	1.5	1.5
	Diluyente: Agua	53.17	53.17	53.17
	Conservador: Kathon CG ICP, suministrado por La Dow Chemical Company a 1.5% sólidos en agua	0.31	0.31	0.31
15	Total (gramos)	100.00	100.00	100.00

Tabla 6.

	Formulación	24	25
	C ₈ -C ₁₄ O-(CH ₂ CH (CH ₃)-O) ₂₋₅ (CH ₂ CH ₂ O) ₅₋₉ -H tensioactivo a 100% sólidos	4	0
20	Emulsión de aglutinante polimérico derivada de 69 a 71 por ciento en peso de acrilato de butilo; desde 27 a 29 por ciento en peso de estireno ; desde 0.25 a 0.75 por ciento en peso de metacrilato de hidroxietilo; y desde 1 - 3 por ciento en peso de acrilamida a 56% sólidos en agua	0	7.14
	Diluyente: Agua	16	12.86
	Total (gramos)	20	20

Tabla 7.

	Formulación	26	27	28	29
25	Emulsión de aglutinante polimérico derivada de 69 a	15	15	15	15

5	71 por ciento en peso de acrilato de butilo; desde 27 a 29 por ciento en peso de estireno ; desde 0.25 a 0.75 por ciento en peso de metacrilato de hidroxietilo; y desde 1 - 3 por ciento en peso de acrilamida a 56% sólidos en agua				
	C ₈ -C ₁₄ O-(CH ₂ CH (CH ₃)-O) ₂₋₅ (CH ₂ CH ₂ O) ₅₋₉ -H tensioactivo a 100% sólidos	0	0	0	0
	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₂ -N-(CH ₃) ₃ Cl tensioactivo a 25% sólidos	60	0	0	0
	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₂₋₄ OSO ₃ Na. tensioactivo a 30% sólidos	0	50	0	0
	NaSO ₃ -C ₆ H ₅ -O-C ₆ H ₄ (C ₁₂ H ₂₆)SO ₃ Na tensioactivo a 45% sólidos	0	0	50	0
10	[C ₅ H ₅ O(OH) ₄] ₁₋₃ -O-C ₈ H ₁₇ -C ₁₄ H ₂₉ Tensioactivo a 51% sólidos	0	0	0	29.41
	Desespumante a Base de Silicona Foamaster MO 2111, suministrado por BASF Corp a 100% sólidos.	1.5	1.5	1.5	1.5
	Agua	23.5	33.5	33.5	54.09
	Total (gramos)	100.0	100.0	100.0	100.0

Tabla 8.

15	Formulación	30	31
	Emulsión de aglutinante polimérico derivada de 69 a 71 por ciento en peso de acrilato de butilo; desde 27 a 29 por ciento en peso de estireno ; desde 0.25 a 0.75 por ciento en peso de metacrilato de hidroxietilo; y desde 1 - 3 por ciento en peso de acrilamida a 56% sólidos en agua	15	15
	C ₃ H ₇ CHO(C ₂ H ₄ O) ₄₋₆ C ₂ H ₄ (CH ₂) ₄₋₆ CH ₃ tensioactivo a 100% sólidos	15	0
	C ₄ H ₉ -CH(C ₂ H ₅)-CH ₂ -O-(CH ₂ CH(CH ₃)-O) ₄₋₆ -(CH ₂ CH ₂ O) ₈₋₁₀ -H tensioactivo a 100% sólidos	15	0
	C ₃ H ₇ CHO(C ₂ H ₄ O) ₆₋₈ C ₂ H ₄ (CH ₂) ₄₋₆ CH ₃ tensioactivo a 100% sólidos	0	15
20	C ₄ H ₉ -CH(C ₂ H ₅)-CH ₂ -O-(CH ₂ CH(CH ₃)-O) ₄₋₆ -(CH ₂ CH ₂ O) ₅₋₇ -H tensioactivo a 100% sólidos	0	15
	Premezcla Paquete de Abrillantador Óptico		
	Abrillantador Óptico: 7-dietilamino-4-metil cumarina a 100% sólidos	0.042	0.042
25	Solvente: Mono(2-metilpropanoato) de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	0.8	0.8
	Añadir		
	Desespumante a Base de Silicona Foamaster MO 2111, suministrado por BASF Corp a 100% sólidos.	1.5	1.5

Solvente: propilenglicol	5	31.33
Agua	47.66	21.33
Total (gramos)	100.00	100.00

5 Varias de las composiciones acuosas que se muestran en las Tablas anteriores se aplicaron a las partículas de arena y sus propiedades se evaluaron bajo diferentes condiciones de ensayo. Las comparaciones se hacen a las partículas de arena no tratada (ejemplos comparativos).

10 Procedimiento para el Análisis del tamaño de partículas:
Analizador de Tamaño de Partículas por Difracción Láser LS 13
320

El Beckman Coulter LS 320 13 medirá la distribución de tamaño de partículas en suspensión, ya sea en la forma
15 líquida o en la forma de polvo seco mediante el uso de los principios de la dispersión de la luz. Este instrumento está compuesto del banco óptico LS 13 320 y un Módulo de Líquido Acuoso (ALM). Este instrumento utiliza PIDS (Dispersión Diferencial de Intensidad de Polarización) que permite un
20 rango de medición dinámica de 0.04 a 2000 micras. El método implica el análisis (deconvolución) de los patrones de luz dispersada producidos cuando las partículas de diferentes tamaños se exponen a un haz de luz. La serie LS 13 320 de instrumentos toma ventaja de estos principios para
25 proporcionar rápidamente distribuciones de tamaño de

partículas precisas y reproducibles.

El Sistema de Polvo Seco Tornado está destinado para uso con el Banco Óptico LS 13 320. Es capaz de alimentar y medir muestras de polvo seco en el rango de tamaño de 0.4
5 μm a 2000 μm . El Tornado DPS mide la muestra completa presentada al instrumento, con un volumen de muestra que permite a un análisis que proporcionará resultados estadísticamente precisos. El rango de volúmenes de muestra del instrumento que puede aceptar proporciona una corrida de
10 mínimo 10 segundos a oscurecimiento controlado. La muestra se coloca en un soporte de muestras y se suministra a la zona de detección en el banco óptico por un vacío. El Tornado DPS proporciona un control de velocidad de alimentación automática (oscurecimiento). El punto de ajuste para el
15 oscurecimiento es seleccionable por el usuario entre 4% y 8%. La precisión del control de oscurecimiento promedio es mejor de $\pm 2\%$ del punto de ajuste.

El sistema dispersa los polvos cohesivos sin fresar materiales frágiles. La dispersión de los polvos secos es
20 comparable a la dispersión lograda cuando las muestras se corren en húmedo con adecuada pre-dispersión manual. La muestra a medir está contenida en el sistema para evitar la contaminación del aire del área de trabajo en todo momento. Esto se realiza manteniendo un sistema de presión negativa
25 (vacío) para la trayectoria de la muestra y capturando la

muestra a través de un sistema de filtración en el vacío.

En un procedimiento ejemplar, arena de agente de sostén (20/40 mesh) se molió en una mezcladora de 14 velocidades Osterizer ajustada en "Licuar" (vajuste más alto) durante 2 minutos para producir partículas finas, 5 alternativamente, la arena de agente de sostén (20/40 mesh) se colocó en un frasco de cerámica con bolas de cerámica de una pulgada de diámetro (2.54 cm) y se colocó en un molino de rodillos durante la noche para producir partículas finas para 10 imitar las partículas finas o polvo que se producen durante el transporte neumático de la arena durante las operaciones de trasbordo en un sitio de transporte de agente de sostén.

La arena pre-pesada se colocó en una pila de Serie de Tamices Estándar de Estados Unidos con tapa y bandeja. 15 Malla de tamiz serie No. 20, 40, 100, correspondientes a 840, 420 y 150 micras. El juego de tamices se colocó en el agitador de tamiz durante 15 minutos para separar los tamaños de arena. De cada tamiz, la arena resultante se volvió a pesar y las fracciones se recolectaron por separado. 20 Dependiendo del rango de tamaño de partícula de interés, la arena como está contenida puede variar desde 150-840 micras o más grandes, la arena tamizada puede ser de rangos distintos. La arena se pre-pesó en frascos, iniciando en 65 gramos. Para obtener una lectura en la arena no tratada, se removieron 5 25 gramos y la fracción de distribución de tamaño de partícula y

fracción de volumen se determinaron utilizando el accesorio Beckman LS 13 320 Tornando. A los 60 gramos restantes de arena, 0.15 gramos de formulación se pulverizaron o dispensaron sobre la arena, con el tratamiento resultante de 0.05%. Una válvula de bomba Sequest Perfect Euromist Optima (160 microlitros) de 0.014" x 0.010" (0.035 cm x 0.25 cm) de profundidad, 0.060' (0.15 cm) de diámetro interno de tubería de Aptar Group, II, EUA se utilizó como el dispositivo de pulverización. El dispositivo de pulverización se montó a un recipiente de plástico de polietileno de 60 ml diseñado para adaptarse al dispositivo. Las formulaciones a ser analizadas se cargaron al recipiente de 60 ml para dispensar por el pulverizador sobre la arena. Si se requieren otras velocidades de aplicación, la cantidad de formulación se ajustó para lograr la cantidad deseada depositada en la arena. Además, los sólidos de la formulación se tomaron en cuenta para depositar la cantidad objetivo de revestimiento a la arena. Las formulaciones se aplicaron con base en una base de sólidos. El frasco se tapó y la arena con la formulación se agitó vigorosamente durante 2 minutos. Las alícuotas de la arena tratada con fórmula se analizaron en el Beckman LS 13320 Tornado, con un máximo de 10 repeticiones.

Rango de tamaño de partícula desde 150 a 420 micras
(formulación 6 vs no tratada)

Arena suministrada a 20/40 mesh (840 a 420 micras)
se tensionó o se fracturó en el molino de rodillos o
5 mezcladora para producir partículas finas o de polvo para
imitar el polvo producido durante el transporte de agente de
sostén. El rango de tamices 100/40 produce un rango de micras
150 a 420 utilizado en este estudio.

Un procedimiento común para definir la anchura de
10 distribución del analizador de tamaño de partículas Beckman
Coulter es mencionar cinco valores en el eje x; $D < 10\%$, $D < 25\%$, $D < 50\%$, $D < 75\%$ y $D < 90\%$ como se representa en las
siguientes tablas. La $D_{50\%}$, conocida como la mediana, se ha
definido como el diámetro donde la mitad de la población de
15 partículas se sitúa por debajo de este valor. Del mismo modo,
 $D < 90\%$ define la distribución que se sitúa por debajo de
este diámetro y $D < 10\%$ es indicativo de 10% de la población
por debajo de ese diámetro. La comparación de los datos de
arena revestida con formulación de la invención 6 contra la
20 arena no tratada (comparativa) está en la Tabla 9.

Tabla 9.

Micras					
Formulación/Tratamiento	< 10%	< 25%	< 50%	< 75%	<90%
6	292	360	3663	457	533

Sin Tratamiento	192	246	338	440	523
-----------------	-----	-----	-----	-----	-----

Cambio de tamaño de partícula. Los datos muestran que el tratamiento con la formulación 6 cambia la distribución de tamaño de partículas a tamaños de partículas mayores. Esto corresponde a menos partículas de polvo o partículas finas presentes en operaciones de campo donde se manejan los agentes de sostén.

- 10 Rango de tamaño de partículas desde 150-420 micras (formulación 2 vs sin tratamiento)

Arena suministrada a 20/40 mesh (840 a 420 micras) se tensionó o se fracturó en el molino de rodillos o una mezcladora para producir partículas finas o de polvo para imitar el polvo producido durante el transporte de agente de sostén. El rango de tamices 100/40 produce un rango de micras de 150 a 420 utilizado en este estudio. Los datos que comparan la arena revestida con la formulación de la invención 2 contra la arena no tratada (comparativa) están en la Tabla 10.

Tabla 10

Micras					
Formulación/Tratamiento	< 10%	< 25%	< 50%	< 75%	< 90%
2	212	279	377	468	530
Sin Tratamiento	202	261	357	453	533

Cambio de tamaño de partícula. Los datos muestran que el tratamiento con la formulación 2 cambia la distribución de tamaño de partículas a tamaños mayores. Esto corresponde a menos partículas de polvo o partículas finas presentes en operaciones de campo donde se manejan los agentes de sostén.

500 ppm de revestimiento sobre la arena (pulverizada), arena 20/40. Rango de tamaño de partícula de 150 micras a 850 micras (formulaciones 1, 2 y 3 vs no tratada)

La comparación de los datos de arena revestida con formulaciones de la invención contra arena no tratada (comparativa) está en la Tabla 11.

Tabla 11.

Micras					
Muestra	<10%	<25%	<50%	<75%	<90%
No tratada	493	594	696	803	903
1	514	606	705	805	906
2	502	597	697	804	905
3	529	613	713	824	927

Cambio de tamaño de partícula. Los datos muestran que el tratamiento cambia la distribución de tamaño de partículas a tamaños mayores. Esto corresponde a menos partículas de polvo o partículas finas presentes en operaciones de campo donde se manejan los agentes de sostén.

500 ppm de revestimiento sobre la arena (pulverizada), arena 20/40. Rango de tamaño de partículas de 150 micras a 850 micras (formulaciones 1, 2, 4, y 5 vs no tratada)

5 La comparación de los datos de arena revestida con formulaciones de la invención contra arena no tratada (comparativa) está en la Tabla 12.

Tabla 12.

10

Micras					
Muestra	<10%	<25%	<50%	<75%	<90%
No tratada	514	609	710	813	913
1	528	622	735	883	1026
2	458	571	718	917	1092
4	535	626	727	834	938
5	551	634	734	844	954

15

Los datos de la tabla muestran que los tratamientos que proporcionan partículas mayores, por lo tanto suprimen que se generen partículas durante la molienda de la arena.

20 500 ppm de revestimiento sobre la arena (pulverizada), arena 20/40. Rango de tamaño de partículas de 150 micras a 850 micras (formulaciones 2, 7, 14, 15, 16, 18, 19 y 20 vs no tratada)

25 La comparación de los datos de arena revestida con formulaciones de la invención contra arena no tratada

(comparativa) está en la Tabla 13 y 14.

Tabla 13.

	Muestra	<10% (μm)	<25% (μm)	<50% (μm)	<75% (μm)	<90% (μm)
5	No tratada	481.3	559.8	664.4	812.0	982.7
	2	379.0	554.9	958.4	1354.1	1490.2
	No tratada	457.0	552.2	654.7	779.2	901.5
	7	494.6	579.9	681.0	786.4	1048.3
	No tratada	545.7	620.3	724.4	845.1	950.9
	14	520.8	631.2	727.8	824.6	1107.3
10	No tratada	523.7	596.5	696.7	812.4	920.4
	15	518.3	612.8	709.0	801.3	984.5

Tabla 14.

	Muestra	<10% (μm)	<25% (μm)	<50% (μm)	<75% (μm)	<90% (μm)
15	No tratada	496.0	533.4	675.9	870.4	1185.0
	Formulación #2	504.0	582.5	709.5	989.6	1679.0
	No tratada	515.7	581.4	711.6	899.2	1176.0
	Formulación #7	520.0	570.1	719.8	803.7	1640.7
	No tratada	541.8	593.5	690.6	801.2	902.8
	Formulación #16	515.2	571.3	682.6	768.2	1112.8
	No tratada	465.9	545.5	647.5	816.0	990.5
	Formulación #18	516.9	573.3	667.6	757.8	927.7
20	No tratada	510.1	578.9	706.5	873.6	1047.0
	Formulación #19	469.8	581.6	773.9	883.5	1182.9
	No tratada	477.7	544.2	640.0	794.1	1006.0
	Formulación #20	535.8	589.1	688.8	791.0	887.2

Cambio de tamaño de partícula. Los datos muestran que el
tratamiento cambia la distribución de tamaño de partículas a

tamaños mayores. Esto corresponde a menos partículas de polvo o partículas finas presentes en operaciones de campo donde se manejan los agentes de sostén.

Un procedimiento alternativo para analizar la
 5 supresión de tamaño de partícula es calcular el área bajo la curva y comparar la arena no tratada con la arena tratada con las formulaciones. Una reducción del área bajo la curva corresponde a una reducción de las partículas finas o polvo durante el transporte de agente de sostén. Tales datos se
 10 muestran en la Fig. 1.

500 ppm de revestimiento sobre la arena (pulverizada), arena 20/40. Rango de tamaño de partícula menor de 150 micras.

Para este estudio, la arena originalmente
 15 suministrada a 20/40 mesh (840/420 micras) se tensionó para producir un rango de tamaño de partícula menor de 150 micras para imitar las partículas finas o polvo generado durante el transporte de agente de sostén. Los datos se muestran en la
 Tabla 15.

20

Tabla 15

25

Formulación	Área Bajo la Curva	% Reducción del Área vs No tratada
2	590.1	5.3
13	425.3	31.7
7	92.3	85.2

11	173	72.2
10	117.7	81.1

La supresión de polvo muestra diferentes composiciones de
5 revestimiento de esta invención.

La arena suministrada a 20/40 mesh (840 a 420
micras) se tensionó o se fracturó en el molino de rodillos o
una mezcladora para producir partículas finas o de polvo para
imitar el polvo producido durante el transporte de agente de
10 sostén. El rango de tamices 100/40 produce un rango de micras
150 a 850 utilizado en este estudio. Las formulaciones se
aplicaron mediante aplicación por pulverización para obtener
la cantidad de revestimiento deseada. Los datos se muestran
en la Tabla 16.

15

Tabla 16.

20

Muestra	no tratada	Formulación 21	Formulación 22	Formulación 23
Velocidad de Aplicación del Revestimiento	Sin Aplicación	500 partes por millón	500 partes por millón	500 partes por millón
Área	6882	6598	6632	6771

La velocidad de aplicación designa la cantidad de material
aplicado al revestimiento sobre una base de sólidos.

25

Demostración que los componentes individuales no son tan efectivos como la combinación.

En los siguientes ejemplos, el Beckman Coulter LS 13 320 equipado con el Sistema de Polvo Seco Tornado se
5 utilizó para determinar las características de las partículas de arena revestida con las formulaciones. El área total de la distribución de partículas (0-2000 micras) medida por el Beckman Coulter LS 1320 equipado con el Sistema de Polvo Seco Tornado se determinó por la salida del dispositivo. El área
10 representa una medición integrada de un efecto o fenómeno mensurable del porcentaje de volumen de partículas en los diferentes tamaños de partículas determinados durante la medición. Se utiliza como una medición acumulativa de la distribución de tamaño de partículas. Una reducción general
15 de la medición (área), en este caso el tamaño de partícula bajo un rango de tamaños definido se asocia con una reducción general de las partículas o polvo.

La arena suministrada a 20/40 mesh (840 a 420 micras) se tensionó o se fracturó en el molino de rodillos o
20 una mezcladora para producir partículas finas o de polvo para imitar el polvo producido durante el transporte de agente de sostén. El rango de tamices 100/40 produce un rango de micras de 150 a 850 utilizado en este estudio. Las formulaciones se aplicaron mediante aplicación por pulverización para obtener
25 la cantidad de revestimiento deseada.

Tabla 17.

Muestra	Formulación 2	Formulación 24	Formulación 25
Cantidad (partes por millón)	500	500	500
Área	6162	6802	6759

El valor de área menor de la Formulación 2 en comparación con la Formulación 24 y Formulación 25 muestra que menos partículas se generan en el Sistema de Polvo Seco Tornado. Los valores de área mayores para la Formulación 24 (tensioactivo solamente) y Formulación 25 (polímero solamente) indican que más partículas de polvo se generan en el Sistema de Polvo Seco Tornado. Los datos muestran que la combinación del tensioactivo y el polímero demuestra la supresión de polvo de polvo de agente de sostén de la invención mejor que los componentes individuales, por separado.

Lecturas de turbidez

Aún otro procedimiento para analizar la supresión de partículas proporcionada por las composiciones de la invención es determinar la suspensión de partículas en las extracciones de agua de la arena revestida y no revestida midiendo la turbidez de las extracciones de agua. La turbidez se mide por un instrumento llamado nefelómetro. Las unidades

de turbidez de un nefelómetro son Unidades de Turbidez Nefelométricas (NTU). Los valores de NTU altos indican mayor turbidez y los valores de NTU menores indican menor turbidez. La turbidez en las extracciones de agua de la arena revestida y no revestida se debe a las partículas suspendidas en el agua. Los valores de NTU bajos de la arena revestida indican que menos partículas se extraen de la arena revestida demostrando la supresión de partículas de polvo. La arena no revestida tiene el mayor de NTU más alto indicando que más partículas se extraen de la arena.

Método de Turbidez de la Arena

Preparación de la Muestra:

La información del revestimiento de arena se debe obtener de fuentes de arena o registrar durante la preparación incluyendo el tamaño de tamiz de arena y nivel de revestimiento en ppm experimental (calculado utilizando el peso de la formulación añadida a la arena, peso de la arena, y contenido de sólidos de formulación). A niveles de revestimiento de arena mayores, un pronunciado efecto de la formulación que deja la arena y se disuelve en el agua afectará las lecturas ya que la solución de prueba puede convertirse en un blanco opaco. Para la presente invención, pequeñas alícuotas de arena (~ 20 g cada una) se colocaron en una lata de pesaje. La arena se extendió por la lata de

pesada y se secó a 80 grados Celsius durante la noche para secarse y adherir el revestimiento a la arena para evitar este ruido.

5 Medidor de Turbidez (nefelómetro) Oakton T-100 - Calibración del Instrumento:

El Medidor de turbidez Oakton T-100 se debe encender y calibrar poco antes de su uso. Al pulsar el botón CAL, los estándares se pueden introducir en turbidez
10 descendente. Espere a que el instrumento muestre el estándar actual a ser leído, asegúrese que la salida del vial de prueba sea limpiado con una toallita Kimwipe, coloque el frasco en el soporte con las flechas en el vial y lector alineadas, y pulse comenzar. El orden de lectura debe ser:
15 800 (NTU), 100, 20, y .02. Antes de leer las muestras de prueba se sugiere que el estándar se acerque a los valores de turbidez esperados para que las muestras sean leídas para verificar la exactitud de la calibración.

20 Muestra de Prueba:

Pese 3 gramos $\pm$.03g en la balanza analítica y registre el peso. Utilice micropipeta para añadir 15 ml de agua DI al vial. Agite la muestra utilizando un mezclador de vórtice durante 5 segundos (tiempo de inicio desde cuando la
25 muestra alcanza la velocidad de mezclado, las muestras toman

un momento para acelerar). Remueva inmediatamente 10 ml de la parte superior del vial utilizando la micropipeta y tenga cuidado de no extraer arena en la punta de la pipeta limpia. Dispense en viales de lectura de turbidez. Inmediatamente
5 antes de la lectura, invierta suavemente el vial 3 veces, coloque el vial en el soporte y alinee las flechas, ajuste el cronómetro por 60 segundos y lea al final del periodo de tiempo. Repita para las muestras adicionales utilizando viales y puntas de pipeta limpios. Se sugiere una prueba de
10 muestra antecedentes de agua desionizada para asegurar que cualquier nivel detectable de la turbidez del agua misma o cantidades mínimas de limpieza del vial se anoten y sustraigan de las muestras de prueba.

15 Demostración del rango de pesos de revestimiento aplicados a la arena

Para este estudio, se utilizó arena que tiene 40/70 mesh (420/210 micras) como se suministró y trató con la composición de la Formulación 2 de esta invención para
20 determinar la supresión de partículas finas o polvo que que sería indicativa durante el transporte de agente de sostén. Los revestimientos se aplicaron mediante la aplicación por pulverización como se describe anteriormente y ajuste de la cantidad de revestimiento que se aplica para obtener la
25 velocidad deseada de aplicación de revestimiento sobre una

base de sólidos como se proporciona en la Tabla 18.

Tabla 18.

5	Cantidad de Revestimiento (partes por millón)	0	125	250	500	1000	2000
	NTU	22.1	8.03	4.61	4.11	3.43	2.41

Nota: NTU representa el promedio de tres determinaciones

Para el siguiente estudio, se utilizó arena que tiene 40/70 mesh (420/210 micras) como se suministró y trató con las composiciones de esta invención para determinar la supresión de partículas finas o polvo que sería indicativa durante el transporte de agente de sostén. Los revestimientos se aplicaron mediante aplicación por pulverización como se describe anteriormente con una cantidad de 500 ppm de revestimiento que se aplica sobre una base de sólidos. Los datos se muestran en la Tabla 19 y demuestran valores de turbidez menores para las composiciones de la invención, correspondiente al polvo reducido.

20 Tabla 19.

Muestra	No revestida	Formulación 26	Formulación 27	Formulación 28	Formulación 29
Valor de NTU	24.13	2.77	5.36	5.96	3.96

Supresión de Polvo utilizando Mezclas de Tensioactivos

La arena suministrada a 20/40 mesh (840 a 420 micras) se tensionó o se fracturó en el molino de rodillos o una mezcladora para producir partículas finas o de polvo para imitar el polvo producido durante el transporte de agente de sostén. El rango de tamices 100/40 produce un rango de micras 150 a 850 utilizado en este estudio. 500 partes por millón de revestimiento sobre una base de sólidos se aplicaron a la arena y se midió el área de la distribución de partículas. El Beckman Coulter LS 13 320 equipado con el Sistema de Polvo Seco Tornado se utilizó para medir la distribución de partículas en el rango de 0-2000 micras y obtener las mediciones de área. Los datos se muestran en la Tabla 20.

15

Tabla 20.

Muestra	No tratada	Formulación 30	Formulación 31
Área	7269.55	6618.02	6778.66

La arena no tratada mostró más polvo como se midió por el área más grande determinada del instrumento. La arena tratada con revestimientos de esta invención, Formulación 32 y Formulación 33, mostró un área menor indicando menos polvo. El instrumento detecta menos polvo en la Cámara de Tornado y esto se reflejó en un área menor que se midió para la distribución de partículas detectada por el instrumento.

25

REIVINDICACIONES

1. Un agente de sostén para uso en la fracturación hidráulica, caracterizado porque comprende:

5 una partícula; y

un revestimiento colocado sobre la partícula que se forma de una composición de revestimiento acuosa, la composición de revestimiento acuosa comprende, con base en el peso total de la composición de revestimiento acuosa, desde 2
10 a 65 por ciento en peso de un tensioactivo, desde 1 a 35 por ciento en peso de una aglutinante polimérico, y el resto agua.

2. El agente de sostén de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el aglutinante
15 polimérico comprende una dispersión acuosa de partículas hecha de un copolímero, con base en el peso del copolímero, que comprende:

i) desde 90 a 99.9 por ciento en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado que no incluye el
20 componente ii; y

ii) desde 0.1 a 10 por ciento en peso de (met)acrilamida.

3. El agente de sostén de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el aglutinante
25 polimérico comprende una dispersión acuosa de partículas

hecha de un copolímero, con base en el peso del copolímero, que comprende:

i) desde 80 a 99.9 por ciento en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado que no incluye el
5 componente ii; y

ii) desde 0.1 a 20 por ciento en peso de un monómero de ácido carboxílico.

4. El agente de sostén de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el aglutinante
10 polimérico comprende una dispersión acuosa de partículas hechas de un copolímero, con base en el peso del copolímero, que comprende:

i) desde 75 a 99 por ciento en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado que no incluye el
15 componente ii;

ii) desde 1 a 25 por ciento en peso de un monómero de ácido carboxílico etilénicamente insaturado estabilizado con un metal polivalente.

5. El agente de sostén de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque el monómero de ácido
20 carboxílico etilénicamente insaturado es ácido (met)acrílico.

6. El agente de sostén de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 4-5, caracterizado porque el metal polivalente es zinc o calcio.

25 7. El agente de sostén de conformidad con la

reivindicación 1, caracterizado porque el aglutinante polimérico comprende un copolímero de dieno vinil aromático.

8. El agente de sostén de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque
5 el tensioactivo es un alcoxilato.

9. Un agente de sostén para el uso en la fracturación hidráulica, caracterizado porque comprende:

una partícula; y

un revestimiento colocado sobre la partícula que se
10 forma de una composición de revestimiento acuosa, la composición de revestimiento acuosa comprende, con base en el peso total de la composición de revestimiento acuosa, desde 2 a 65 por ciento en peso de un tensioactivo de alcoxilato no iónico; desde 1 a 35 por ciento en peso de un aglutinante
15 polimérico derivado de acrilato de butilo, estireno, acrilamida y opcionalmente metacrilato de hidroxietilo; y el resto agua.

10. El agente de sostén de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, caracterizado porque
20 el revestimiento comprende además un abrillantador óptico.

11. El agente de sostén de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque el abrillantador óptico es cumarina o un derivado de cumarina, un compuesto de bis-estilbeno, un compuesto de bis(benzoxazolil)tiofeno, un
25 compuesto de 4,4'-bis(2-benzoxazolil)estilbeno, o una mezcla

de dos o más de los mismos.

12. El agente de sostén de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-12, caracterizado porque el revestimiento comprende además un solvente anticongelante.

5 13. Un proceso para producir el agente de sostén de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-12, caracterizado porque comprende mezclar en una mezcladora con agitación mecánica la partícula y la composición de revestimiento acuosa; o pulverizar la composición de
10 revestimiento acuosa sobre un lecho móvil o una corriente descendente de las partículas.

14. Un método para reducir la generación de polvo asociada con las operaciones de fracturación hidráulica, caracterizado porque el método comprende utilizar el agente
15 de sostén de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1-12.

15. El método de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque la operación de fracturación hidráulica es trasbordo, transporte o descarga del agente de
20 sostén en un sitio del pozo y/o en los puntos de envío y trasbordo intermedios.

COPIA FIEL

A TODOS AQUELLOS A QUIENES PUEDA INTERESAR,

El que suscribe, certifica por la presente que los documentos adjuntos son COPIAS FIELES de los documentos originales los cuales he comparado. Los documentos originales contienen las firmas auténticas de los inventores.

en Midland, Michigan 48674, EUA
a los 10 días de marzo de 2016

[firma ilegible]

Abby Davis
Ejecutivo
THE DOW CHEMICAL COMPANY

CERTIFICADO NOTARIAL

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)
ESTADO DE **MICHIGAN**) declaración jurada
Condado/Municipio de **Midland**)

A los 10 días de marzo de 2016, compareció personalmente ante mí,

Abby Davis

conocido o identificado por mí que es la persona quién firmó el documento anterior y reconoció el mismo como un acto libre y voluntario para los usos y propósitos expresados aquí.

SELLO

[firma ilegible]

Notario Público

Susan D. Krotzer
NOTARIO PÚBLICO – ESTADO DE MICHIGAN
CONDADO DE MIDLAND
MI NOMBRAMIENTO VENCE EL07 DE MARZO DE 2022
EJERCIENDO EN EL CONDADO DE MIDLAND

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

FORMA 110 (R 5/97)

CESIÓN INDIVIDUAL Y DECLARACIÓN DEL INVENTOR

(con Derechos de Prioridad)

Yo/nosotros en verdad consideró/consideramos que soy/somos el/los inventor/es original/es, primero/s y único/adjuntos del tema el cual es abarcado y para el cual se busca una patente en la invención titulada: **AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO**

la invención fue realizada e inventada por mí/nosotros fuera y en el curso de mí/nuestro empleo con mis/nuestros empleadores respectivos como es establecido a continuación por mí/nuestros nombre(s). Yo/nosotros reconozco/reconocemos que yo/nosotros mantengo/mantenemos la invención y todos los derechos de patente y poderes y otros obtenibles o ejercitables con respecto a la misma en confianza para nuestros empleadores respectivos. Como fideicomisario(s), y por una buena y onerosa contraprestación y/o la remuneración recibida por mí/nuestro trabajo, yo/nosotros vendo/vendemos, cedo/cedemos y transfiero/transferimos a:

Dow Global Technologies LLC

2040 Dow Center

Midland, Michigan 48674

una empresa constituida y existente bajo las leyes de **Delaware** (más adelante referida como el "Cesionario"); mí/nuestro pleno derecho, título e interés en todo el mundo, en y para la invención y todos los derechos y poderes para realizar solicitudes, incluyendo solicitudes provisionales cuando sean permitidas por la ley, Cartas Patente en su propio nombre, o en nombre de su persona designada (o nominado(s)); y todos los derechos y poderes para presentar algunas solicitudes correspondientes o equivalentes en todos y cada uno de los países, incluyendo todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las leyes nacionales de los Estados Unidos, Convención(es) Internacional(es) y Tratados en el nombre del Cesionario, y por lo cual autorizar al Cesionario o su persona designada a insertar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación, y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
62/021,350	7 de julio de 2014	Estados Unidos de América

de la solicitud, en la cual la reivindicación de prioridad será basada; y en y para cualquiera de las Cartas Patente que se pueden emitir para la invención en todos y cada uno de los países. Yo/nosotros por la presente acuerdo/acordamos ayudar al Cesionario en el procesamiento de la(s) solicitud(es) y en cualquier injerencia, conflicto, oposición o litigación que pueda surgir que implique la invención o la patente o patentes de esta, y ejecutar para todos y cada uno de los países cualquier documento relacionado con las solicitudes derivadas, correspondientes o equivalentes a la solicitud identificada anteriormente como lo pueda solicitar el Cesionario.

Yo/nosotros autorizo/autorizamos al Cesionario o su persona designada a traducir esta Cesión en todos los idiomas necesarios, y solicitamos que cualquiera de tales Cartas Patente sean emitidas al Cesionario; y consentimos la inscripción de esta Cesión, o una Copia Fiel Notarial de la misma, que está bajo convenio no sólo que yo/nosotros tengo/tenemos poder pleno para hacer lo mismo, sino que también tales derechos cedidos no están enumerados por alguna concesión, licencia, u otro derecho dado para esta.

Suscrito y Declarado por mí/nosotros:

En: Freeport, TX
a los 5 días de septiembre, de 2014
En vigor a partir del 7 de julio de 2014

Firma: [firma ilegible]
Nombre Completo: Bruce D. Hook
Residencia: 107 Banyan Drive
Lake Jackson, Texas 77566
País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: The Dow Chemical Company
Del País: Estados Unidos de América

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____
En vigor a partir del 7 de julio de 2014

Firma: _____
Nombre Completo: Juan Carlos Medina
Residencia: 51 Sago Court
Lake Jackson, Texas 77566
País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: The Dow Chemical Company
Del País: Estados Unidos de América

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____
En vigor a partir del 7 de julio de 2014

Firma: _____
Nombre Completo: William A. Cynecki
Residencia: 221 Sylvan Lane
Midland, Michigan 48640
País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: The Dow Chemical Company
Del País: Estados Unidos de América

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____
En vigor a partir del 7 de julio de 2014

Firma: _____
Nombre Completo: _____
Residencia: _____
País: _____
Ciudadanía: _____
Dirección P.O.: _____
Empleado por: _____
Del País: _____

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

FORMA 110 (R 5/97)

CESIÓN INDIVIDUAL Y DECLARACIÓN DEL INVENTOR

(con Derechos de Prioridad)

Yo/nosotros en verdad consideró/consideramos que soy/somos el/los inventor/es original/es, primero/s y único/adjuntos del tema el cual es abarcado y para el cual se busca una patente en la invención titulada: **AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO**

la invención fue realizada e inventada por mí/nosotros fuera y en el curso de mí/nuestro empleo con mis/nuestros empleadores respectivos como es establecido a continuación por mí/nuestros nombre(s). Yo/nosotros reconoczo/reconocemos que yo/nosotros mantengo/mantenemos la invención y todos los derechos de patente y poderes y otros obtenibles o ejercitables con respecto a la misma en confianza para nuestros empleadores respectivos. Como fideicomisario(s), y por una buena y onerosa contraprestación y/o la remuneración recibida por mí/nuestro trabajo, yo/nosotros vendo/vendemos, cedo/cedemos y transfiero/transferimos a:

Dow Global Technologies LLC

2040 Dow Center

Midland, Michigan 48674

una empresa constituida y existente bajo las leyes de **Delaware** (más adelante referida como el "Cesionario"); mí/nuestro pleno derecho, título e interés en todo el mundo, en y para la invención y todos los derechos y poderes para realizar solicitudes, incluyendo solicitudes provisionales cuando sean permitidas por la ley, Cartas Patente en su propio nombre, o en nombre de su persona designada (o nominado(s)); y todos los derechos y poderes para presentar algunas solicitudes correspondientes o equivalentes en todos y cada uno de los países, incluyendo todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las leyes nacionales de los Estados Unidos, Convención(es) Internacional(es) y Tratados en el nombre del Cesionario, y por lo cual autorizar al Cesionario o su persona designada a insertar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación, y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
62/021,350	7 de julio de 2014	Estados Unidos de América

de la solicitud, en la cual la reivindicación de prioridad será basada; y en y para cualquiera de las Cartas Patente que se pueden emitir para la invención en todos y cada uno de los países. Yo/nosotros por la presente acuerdo/acordamos ayudar al Cesionario en el procesamiento de la(s) solicitud(es) y en cualquier injerencia, conflicto, oposición o litigación que pueda surgir que implique la invención o la patente o patentes de esta, y ejecutar para todos y cada uno de los países cualquier documento relacionado con las solicitudes derivadas, correspondientes o equivalentes a la solicitud identificada anteriormente como lo pueda solicitar el Cesionario.

Yo/nosotros autorizo/autorizamos al Cesionario o su persona designada a traducir esta Cesión en todos los idiomas necesarios, y solicitamos que cualquiera de tales Cartas Patente sean emitidas al Cesionario; y consentimos la inscripción de esta Cesión, o una Copia Fiel Notarial de la misma, que está bajo convenio no sólo que yo/nosotros tengo/tenemos poder pleno para hacer lo mismo, sino que también tales derechos cedidos no están enumerados por alguna concesión, licencia, u otro derecho dado para esta.

Suscrito y Declarado por mí/nosotros:

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____
En vigor a partir del 7 de julio de 2014

Firma: _____

Nombre Completo: Bruce D. Hook
Residencia: 107 Banyan Drive
Lake Jackson, Texas 77566

País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: The Dow Chemical Company
Del País: Estados Unidos de América

En: Lake Jackson, TX
a los 18 días de septiembre, de 2014
En vigor a partir del 7 de julio de 2014

Firma: [firma ilegible]

Nombre Completo: Juan Carlos Medina
Residencia: 51 Sago Court
Lake Jackson, Texas 77566

País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: The Dow Chemical Company
Del País: Estados Unidos de América

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____
En vigor a partir del 7 de julio de 2014

Firma: _____

Nombre Completo: William A. Cynecki
Residencia: 221 Sylvan Lane
Midland, Michigan 48640

País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: The Dow Chemical Company
Del País: Estados Unidos de América

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____

Firma: _____

Nombre Completo: _____
Residencia: _____

País: _____
Ciudadanía: _____
Dirección P.O.: _____
Empleado por: _____
Del País: _____

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

FORMA 110 (R 5/97)

CESIÓN INDIVIDUAL Y DECLARACIÓN DEL INVENTOR

(con Derechos de Prioridad)

Yo/nosotros en verdad consideró/consideramos que soy/somos el/los inventor/es original/es, primero/s y único/adjuntos del tema el cual es abarcado y para el cual se busca una patente en la invención titulada: **AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO**

la invención fue realizada e inventada por mí/nosotros fuera y en el curso de mí/nuestro empleo con mis/nuestros empleadores respectivos como es establecido a continuación por mí/nuestros nombre(s). Yo/nosotros reconozco/reconocemos que yo/nosotros mantengo/mantenemos la invención y todos los derechos de patente y poderes y otros obtenibles o ejercitables con respecto a la misma en confianza para nuestros empleadores respectivos. Como fideicomisario(s), y por una buena y onerosa contraprestación y/o la remuneración recibida por mí/nuestro trabajo, yo/nosotros vendo/vendemos, cedo/cedemos y transfiero/transferimos a:

Dow Global Technologies LLC

2040 Dow Center

Midland, Michigan 48674

una empresa constituida y existente bajo las leyes de **Delaware** (más adelante referida como el "Cesionario"); mí/nuestro pleno derecho, título e interés en todo el mundo, en y para la invención y todos los derechos y poderes para realizar solicitudes, incluyendo solicitudes provisionales cuando sean permitidas por la ley, Cartas Patente en su propio nombre, o en nombre de su persona designada (o nominado(s)); y todos los derechos y poderes para presentar algunas solicitudes correspondientes o equivalentes en todos y cada uno de los países, incluyendo todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las leyes nacionales de los Estados Unidos, Convención(es) Internacional(es) y Tratados en el nombre del Cesionario, y por lo cual autorizar al Cesionario o su persona designada a insertar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación, y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
62/021,350	7 de julio de 2014	Estados Unidos de América

de la solicitud, en la cual la reivindicación de prioridad será basada; y en y para cualquiera de las Cartas Patente que se pueden emitir para la invención en todos y cada uno de los países. Yo/nosotros por la presente acuerdo/acordamos ayudar al Cesionario en el procesamiento de la(s) solicitud(es) y en cualquier injerencia, conflicto, oposición o litigación que pueda surgir que implique la invención o la patente o patentes de esta, y ejecutar para todos y cada uno de los países cualquier documento relacionado con las solicitudes derivadas, correspondientes o equivalentes a la solicitud identificada anteriormente como lo pueda solicitar el Cesionario.

Yo/nosotros autorizo/autorizamos al Cesionario o su persona designada a traducir esta Cesión en todos los idiomas necesarios, y solicitamos que cualquiera de tales Cartas Patente sean emitidas al Cesionario; y consentimos la inscripción de esta Cesión, o una Copia Fiel Notarial de la misma, que está bajo convenio no sólo que yo/nosotros tengo/tenemos poder pleno para hacer lo mismo, sino que también tales derechos cedidos no están enumerados por alguna concesión, licencia, u otro derecho dado para esta.

Suscrito y Declarado por mí/nosotros:

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____
En vigor a partir del 7 de julio de 2014

Firma: _____

Nombre Completo: Bruce D. Hook
Residencia: 107 Banyan Drive
Lake Jackson, Texas 77566

País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: The Dow Chemical Company
Del País: Estados Unidos de América

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____
En vigor a partir del 7 de julio de 2014

Firma: _____

Nombre Completo: Juan Carlos Medina
Residencia: 51 Sago Court
Lake Jackson, Texas 77566

País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: The Dow Chemical Company
Del País: Estados Unidos de América

En: Midland, Michigan
a los 5 días de septiembre, de 2014
En vigor a partir del 7 de julio de 2014

Firma: [firma ilegible]

Nombre Completo: William A. Cynecki
Residencia: 221 Sylvan Lane
Midland, Michigan 48640

País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: The Dow Chemical Company
Del País: Estados Unidos de América

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____

Firma: _____

Nombre Completo: _____
Residencia: _____

País: _____
Ciudadanía: _____
Dirección P.O.: _____
Empleado por: _____
Del País: _____

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

FORMA 110 (R 5/97)

CESIÓN INDIVIDUAL Y DECLARACIÓN DEL INVENTOR

(con Derechos de Prioridad)

Yo/nosotros en verdad consideró/consideramos que soy/somos el/los inventor/es original/es, primero/s y único/adjuntos del tema el cual es abarcado y para el cual se busca una patente en la invención titulada: **AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO**

la invención fue realizada e inventada por mí/nosotros fuera y en el curso de mí/nuestro empleo con mis/nuestros empleadores respectivos como es establecido a continuación por mí/nuestros nombre(s). Yo/nosotros reconozco/reconocemos que yo/nosotros mantengo/mantenemos la invención y todos los derechos de patente y poderes y otros obtenibles o ejercitables con respecto a la misma en confianza para nuestros empleadores respectivos. Como fideicomisario(s), y por una buena y onerosa contraprestación y/o la remuneración recibida por mí/nuestro trabajo, yo/nosotros vendo/vendemos, cedo/cedemos y transfiero/transferimos a:

Rohm and Hass Company
100 Independence Mall West
Philadelphia., Pennsylvania 19106

una empresa constituida y existente bajo las leyes de **Delaware** (más adelante referida como el "Cesionario"); mí/nuestro pleno derecho, título e interés en todo el mundo, en y para la invención y todos los derechos y poderes para realizar solicitudes, incluyendo solicitudes provisionales cuando sean permitidas por la ley, Cartas Patente en su propio nombre, o en nombre de su persona designada (o nominado(s)); y todos los derechos y poderes para presentar algunas solicitudes correspondientes o equivalentes en todos y cada uno de los países, incluyendo todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las leyes nacionales de los Estados Unidos, Convención(es) Internacional(es) y Tratados en el nombre del Cesionario, y por lo cual autorizar al Cesionario o su persona designada a insertar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación, y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
62/021,350	7 de julio de 2014	Estados Unidos de América

de la solicitud, en la cual la reivindicación de prioridad será basada; y en y para cualquiera de las Cartas Patente que se pueden emitir para la invención en todos y cada uno de los países. Yo/nosotros por la presente acuerdo/acordamos ayudar al Cesionario en el procesamiento de la(s) solicitud(es) y en cualquier injerencia, conflicto, oposición o litigación que pueda surgir que implique la invención o la patente o patentes de esta, y ejecutar para todos y cada uno de los países cualquier documento relacionado con las solicitudes derivadas, correspondientes o equivalentes a la solicitud identificada anteriormente como lo pueda solicitar el Cesionario.

Yo/nosotros autorizo/autorizamos al Cesionario o su persona designada a traducir esta Cesión en todos los idiomas necesarios, y solicitamos que cualquiera de tales Cartas Patente sean emitidas al Cesionario; y consentimos la inscripción de esta Cesión, o una Copia Fiel Notarial de la misma, que está bajo convenio no sólo que yo/nosotros tengo/tenemos poder pleno para hacer lo mismo, sino que también tales derechos cedidos no están enumerados por alguna concesión, licencia, u otro derecho dado para esta.

Suscrito y Declarado por mí/nosotros:

En: JACAREI, SP, BRASIL
a los 29 días de agosto, de 2014
En vigor a partir del 7 de julio de 2014

Firma: [firma ilegible]
Nombre Completo: Daniele Santos
Residencia: Rua Carlos Sattelmayer, 12
12242-450 Sao Jose Dos Campos
BRASIL

País: Brasil
Ciudadanía: Brasil
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: Rohm and Haas Company
Del País: Estados Unidos de América

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____
En vigor a partir del 7 de julio de 2014

Firma: _____
Nombre Completo: Theodore Tysak
Residencia: 542 Vestry Drive
Ambler, Pennsylvania 19002

País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: Rohm and Haas Company
Del País: Estados Unidos de América

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____

Firma: _____
Nombre Completo: Andrea C. Keenan
Residencia: 4027 Schoolhouse Lane
Plymouth Meeting, Pennsylvania 19462

País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O.: _____
Empleado por: Rohm and Haas Company
Del País: Estados Unidos de América

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____

Firma: _____
Nombre Completo: _____
Residencia: _____

País: _____
Ciudadanía: _____
Dirección P.O.: _____
Empleado por: _____
Del País: _____

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

FORMA 110 (R 5/97)

CESIÓN INDIVIDUAL Y DECLARACIÓN DEL INVENTOR

(con Derechos de Prioridad)

Yo/nosotros en verdad consideró/consideramos que soy/somos el/los inventor/es original/es, primero/s y único/adjuntos del tema el cual es abarcado y para el cual se busca una patente en la invención titulada: **AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO**

la invención fue realizada e inventada por mí/nosotros fuera y en el curso de mí/nuestro empleo con mis/nuestros empleadores respectivos como es establecido a continuación por mí/nuestros nombre(s). Yo/nosotros reconozco/reconocemos que yo/nosotros mantengo/mantenemos la invención y todos los derechos de patente y poderes y otros obtenibles o ejercitables con respecto a la misma en confianza para nuestros empleadores respectivos. Como fideicomisario(s), y por una buena y onerosa contraprestación y/o la remuneración recibida por mí/nuestro trabajo, yo/nosotros vendo/vendemos, cedo/cedemos y transfiero/transferimos a:

Rohm and Hass Company
100 Independence Mall West
Philadelphia., Pennsylvania 19106

una empresa constituida y existente bajo las leyes de **Delaware** (más adelante referida como el “Cesionario”); mí/nuestro pleno derecho, título e interés en todo el mundo, en y para la invención y todos los derechos y poderes para realizar solicitudes, incluyendo solicitudes provisionales cuando sean permitidas por la ley, Cartas Patente en su propio nombre, o en nombre de su persona designada (o nominado(s)); y todos los derechos y poderes para presentar algunas solicitudes correspondientes o equivalentes en todos y cada uno de los países, incluyendo todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las leyes nacionales de los Estados Unidos, Convención(es) Internacional(es) y Tratados en el nombre del Cesionario, y por lo cual autorizar al Cesionario o su persona designada a insertar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación, y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
62/021,350	7 de julio de 2014	Estados Unidos de América

de la solicitud, en la cual la reivindicación de prioridad será basada; y en y para cualquiera de las Cartas Patente que se pueden emitir para la invención en todos y cada uno de los países. Yo/nosotros por la presente acuerdo/acordamos ayudar al Cesionario en el procesamiento de la(s) solicitud(es) y en cualquier injerencia, conflicto, oposición o litigación que pueda surgir que implique la invención o la patente o patentes de esta, y ejecutar para todos y cada uno de los países cualquier documento relacionado con las solicitudes derivadas, correspondientes o equivalentes a la solicitud identificada anteriormente como lo pueda solicitar el Cesionario.

Yo/nosotros autorizo/autorizamos al Cesionario o su persona designada a traducir esta Cesión en todos los idiomas necesarios, y solicitamos que cualquiera de tales Cartas Patente sean emitidas al Cesionario; y consentimos la inscripción de esta Cesión, o una Copia Fiel Notarial de la misma, que está bajo convenio no sólo que yo/nosotros tengo/tenemos poder pleno para hacer lo mismo, sino que también tales derechos cedidos no están enumerados por alguna concesión, licencia, u otro derecho dado para esta.

Suscrito y Declarado por mí/nosotros:

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____
En vigor a partir del 7 de julio de 2014

Firma: _____
Nombre Completo: Daniele Santos
Residencia: Rua Carlos Sattelmayer, 12
12242-450 Sao Jose Dos Campos
BRASIL

País: Brasil
Ciudadanía: Brasil
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: Rohm and Haas Company
Del País: Estados Unidos de América

En: COLLEGEVILLE, PA, EUA
a los 5 días de septiembre, de 2014
En vigor a partir del 7 de julio de 2014

Firma: [firma ilegible]
Nombre Completo: Theodore Tysak
Residencia: 542 Vestry Drive
Ambler, Pennsylvania 19002

País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: Rohm and Haas Company
Del País: Estados Unidos de América

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____

Firma: _____
Nombre Completo: Andrea C. Keenan
Residencia: 4027 Schoolhouse Lane
Plymouth Meeting, Pennsylvania 19462

País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O.:
Empleado por: Rohm and Haas Company
Del País: Estados Unidos de América

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____

Firma: _____
Nombre Completo:
Residencia:

País:
Ciudadanía:
Dirección P.O.:
Empleado por:
Del País:

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

FORMA 110 (R 5/97)

CESIÓN INDIVIDUAL Y DECLARACIÓN DEL INVENTOR

(con Derechos de Prioridad)

Yo/nosotros en verdad consideró/consideramos que soy/somos el/los inventor/es original/es, primero/s y único/adjuntos del tema el cual es abarcado y para el cual se busca una patente en la invención titulada: **AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO**

la invención fue realizada e inventada por mí/nosotros fuera y en el curso de mí/nuestro empleo con mis/nuestros empleadores respectivos como es establecido a continuación por mí/nuestros nombre(s). Yo/nosotros reconozco/reconocemos que yo/nosotros mantengo/mantenemos la invención y todos los derechos de patente y poderes y otros obtenibles o ejercitables con respecto a la misma en confianza para nuestros empleadores respectivos. Como fideicomisario(s), y por una buena y onerosa contraprestación y/o la remuneración recibida por mí/nuestro trabajo, yo/nosotros vendo/vendemos, cedo/cedemos y transfiero/transferimos a:

Rohm and Hass Company
100 Independence Mall West
Philadelphia., Pennsylvania 19106

una empresa constituida y existente bajo las leyes de **Delaware** (más adelante referida como el "Cesionario"); mí/nuestro pleno derecho, título e interés en todo el mundo, en y para la invención y todos los derechos y poderes para realizar solicitudes, incluyendo solicitudes provisionales cuando sean permitidas por la ley, Cartas Patente en su propio nombre, o en nombre de su persona designada (o nominado(s)); y todos los derechos y poderes para presentar algunas solicitudes correspondientes o equivalentes en todos y cada uno de los países, incluyendo todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las leyes nacionales de los Estados Unidos, Convención(es) Internacional(es) y Tratados en el nombre del Cesionario, y por lo cual autorizar al Cesionario o su persona designada a insertar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación, y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
62/021,350	7 de julio de 2014	Estados Unidos de América

de la solicitud, en la cual la reivindicación de prioridad será basada; y en y para cualquiera de las Cartas Patente que se pueden emitir para la invención en todos y cada uno de los países. Yo/nosotros por la presente acuerdo/acordamos ayudar al Cesionario en el procesamiento de la(s) solicitud(es) y en cualquier injerencia, conflicto, oposición o litigación que pueda surgir que implique la invención o la patente o patentes de esta, y ejecutar para todos y cada uno de los países cualquier documento relacionado con las solicitudes derivadas, correspondientes o equivalentes a la solicitud identificada anteriormente como lo pueda solicitar el Cesionario.

Yo/nosotros autorizo/autorizamos al Cesionario o su persona designada a traducir esta Cesión en todos los idiomas necesarios, y solicitamos que cualquiera de tales Cartas Patente sean emitidas al Cesionario; y consentimos la inscripción de esta Cesión, o una Copia Fiel Notarial de la misma, que está bajo convenio no sólo que yo/nosotros tengo/tenemos poder pleno para hacer lo mismo, sino que también tales derechos cedidos no están enumerados por alguna concesión, licencia, u otro derecho dado para esta.

Suscrito y Declarado por mí/nosotros:

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____
En vigor a partir del 7 de julio de 2014

Firma: _____
Nombre Completo: Daniele Santos
Residencia: Rua Carlos Sattelmayer, 12
12242-450 Sao Jose Dos Campos
BRASIL

País: Brasil
Ciudadanía: Brasil
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: Rohm and Haas Company
Del País: Estados Unidos de América

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____
En vigor a partir del 7 de julio de 2014

Firma: _____
Nombre Completo: Theodore Tysak
Residencia: 542 Vestry Drive
Ambler, Pennsylvania 19002

País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: Rohm and Haas Company
Del País: Estados Unidos de América

En: Collegeville, PA
a los 20 días de septiembre, de 2014

Firma: [firma ilegible]
Nombre Completo: Andrea C. Keenan
Residencia: 4027 Schoolhouse Lane
Plymouth Meeting, Pennsylvania 19462

País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O.:
Empleado por: Rohm and Haas Company
Del País: Estados Unidos de América

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____

Firma: _____
Nombre Completo: _____
Residencia: _____

País: _____
Ciudadanía: _____
Dirección P.O.: _____
Empleado por: _____
Del País: _____

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

FORMA 110 (R 5/97)

CESIÓN INDIVIDUAL Y DECLARACIÓN DEL INVENTOR

(con Derechos de Prioridad)

Yo/nosotros en verdad consideró/consideramos que soy/somos el/los inventor/es original/es, primero/s y único/adjuntos del tema el cual es abarcado y para el cual se busca una patente en la invención titulada: **AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO**

la invención fue realizada e inventada por mí/nosotros fuera y en el curso de mí/nuestro empleo con mis/nuestros empleadores respectivos como es establecido a continuación por mí/nuestros nombre(s). Yo/nosotros reconoczo/reconocemos que yo/nosotros mantengo/mantenemos la invención y todos los derechos de patente y poderes y otros obtenibles o ejercitables con respecto a la misma en confianza para nuestros empleadores respectivos. Como fideicomisario(s), y por una buena y onerosa contraprestación y/o la remuneración recibida por mí/nuestro trabajo, yo/nosotros vendo/vendemos, cedo/cedemos y transfiero/transferimos a:

**DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS
QUIMICOS LTDA**

Avenida das Nações Unidas, 14171, Diamond Tower

Santo Amaro

Cep. 04794-000 Sao Paulo – Sp

Brasil

una empresa constituida y existente bajo las leyes de **Brasil** (más adelante referida como el “Cesionario”); mí/nuestro pleno derecho, título e interés en todo el mundo, en y para la invención y todos los derechos y poderes para realizar solicitudes, incluyendo solicitudes provisionales cuando sean permitidas por la ley, Cartas Patente en su propio nombre, o en nombre de su persona designada (o nominado(s)); y todos los derechos y poderes para presentar algunas solicitudes correspondientes o equivalentes en todos y cada uno de los países, incluyendo todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las leyes nacionales de los Estados Unidos, Convención(es) Internacional(es) y Tratados en el nombre del Cesionario, y por lo cual autorizar al Cesionario o su persona designada a insertar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación, y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
62/021,350	7 de julio de 2014	Estados Unidos de América

de la solicitud, en la cual la reivindicación de prioridad será basada; y en y para cualquiera de las Cartas Patente que se pueden emitir para la invención en todos y cada uno de los países. Yo/nosotros por la presente acuerdo/acordamos ayudar al Cesionario en el procesamiento de la(s) solicitud(es) y en cualquier injerencia, conflicto, oposición o litigación que pueda surgir que implique la invención o la patente o patentes de esta, y ejecutar para todos y cada uno de los países cualquier documento relacionado con las solicitudes derivadas, correspondientes o equivalentes a la solicitud identificada anteriormente como lo pueda solicitar el Cesionario.

Yo/nosotros autorizo/autorizamos al Cesionario o su persona designada a traducir esta Cesión en todos los idiomas necesarios, y solicitamos que cualquiera de tales Cartas Patente sean emitidas al Cesionario; y consentimos la inscripción de esta Cesión, o una Copia Fiel Notarial de la misma, que está bajo convenio no sólo que yo/nosotros tengo/tenemos poder pleno para hacer lo mismo, sino que también tales derechos cedidos no están enumerados por alguna concesión, licencia, u otro derecho dado para esta.

Suscrito y Declarado por mí/nosotros:

En: Sao Paulo - SP, Brasil
a los 19 días de septiembre, de 2014
En vigor a partir del 7 de julio de 2014

Firma: [firma ilegible]

Nombre Completo: Paulo Fabricio Queiroz Martins
Residencia: Rua Passaros e Flores Nº 444 apt 64
04704-000 Sao Paulo - SP
BRASIL

País: Brasil
Ciudadanía: Brasil
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: Dow Brasil Industria E Comercio de
Productos Químicos LTDA.
Del País: Estados Unidos de América

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____

Firma: _____

Nombre Completo: _____
Residencia: _____

País: _____
Ciudadanía: _____
Dirección P.O.: _____
Empleado por: _____
Del País: _____

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____

Firma: _____

Nombre Completo: _____
Residencia: _____

País: _____
Ciudadanía: _____
Dirección P.O.: _____
Empleado por: _____
Del País: _____

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____

Firma: _____

Nombre Completo: _____
Residencia: _____

País: _____
Ciudadanía: _____
Dirección P.O.: _____
Empleado por: _____
Del País: _____

[illegible]

Esta Aceptación de Cesionario 660 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 660.
FORMA 660

ACEPTACIÓN DE CESIONARIO

Nosotros, el CESIONARIO:

ROHM AND HASS COMPANY
100 Independence Mail West
Philadelphia, Pennsylvania 19106
Estados Unidos de América

por la presente aceptamos la CESIÓN la cual está fechada el 29 de agosto de 2014, 5 de septiembre de 2014 y 8 de septiembre de 2014

Del CEDENTE: Daniele Santos, Rua Carlos Sattelmayer, 12, 12242-450 Sao Jose Dos Campos, Brasil, Ciudadano de Brasil; Theodore Tysak, 542 542 Vestry Drive, Ambler, Pennsylvania 19002, Estados Unidos de América, Ciudadano de Estados Unidos de América; y Andrea C. Keenan, 4027 Schoolhouse Lane, Plymouth Meeting, Pennsylvania 19462, Estados Unidos de América, Ciudadana de Estados Unidos de América

de la invención titulada:

AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO

sin algunas restricciones y con todos los derechos y obligaciones que se derivan de estas y declaramos que esta confirmación de aceptación debe ser considerada una parte de la CESIÓN.

Firmada en Midland, Michigan 48674, EUA
a los 7 días de noviembre de 2014

SELLO
CORP.

ROHM AND HAAS COMPANY

Por: [firma ilegible]
DARRYL P. FRICKEY
 Secretario Asistente

CERTIFICADO NOTARIAL

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)
ESTADO DE MICHIGAN) declaración jurada
Condado/Municipio de Midland)

A los 7 días de noviembre de 2014, compareció personalmente ante mí, **DARRYL P. FRICKEY, Secretario Asistente**, conocido o identificado por mí que es la persona descrita en esta y quién firmó el documento anterior y reconoció el mismo como un acto libre y voluntario para los usos y propósitos expresados aquí por la autoridad de la empresa constituida y existente bajo las leyes del **Estado de Delaware, Estados Unidos de América**.

El que suscribe certifica que la autoridad, con fecha del **1 de junio de 2009**, se basa en

Una Resolución de Consejo

que he visto, que nombra al Representante Autorizado individual con poder pleno para firmar el documento anterior a nombre de la empresa y que los propósitos para los cuales el documento es otorgado están dentro del alcance de los objetos o actividades de la empresa.

SELLO

[firma ilegible]

Kathy Sue Wertz
NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE MIDLAND, MICHIGAN
MI NOMBRAMIENTO VENCE EL 7 DE ABRIL DE 2018

[illegible]

Esta Aceptación de Cesionario 660 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 660.
FORMA 660

ACEPTACIÓN DE CESIONARIO

Nosotros, el CESIONARIO: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC**
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674
Estados Unidos de América

por la presente aceptamos la CESIÓN la cual está fechada el 5 de septiembre de 2014 y 8 de septiembre de 2014

Del CEDENTE: Bruce D. Hook, 107 Banyan Drive, Lake Jackson, Texas 77566, Estados Unidos de América, Ciudadano de Estados Unidos de América; Juan Carlos Medina, 51 Sago Court, Lake Jackson, Texas 77566, Estados Unidos de América, Ciudadano de Estados Unidos de América; y William A. Cynecki, 221 Sylvan Lane, Midland, Michigan 48640, Estados Unidos de América, Ciudadano de Estados Unidos de América.

de la invención titulada:

AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO

sin algunas restricciones y con todos los derechos y obligaciones que se derivan de estas y declaramos que esta confirmación de aceptación debe ser considerada una parte de la CESIÓN.

Firmada en Midland, Michigan 48674, EUA
a los 6 días de noviembre de 2014

SELLO
CORP.

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES

Por: [firma ilegible]
SUSAN M. ZERULL
Representante Autorizado

CERTIFICADO NOTARIAL

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)
ESTADO DE MICHIGAN) declaración jurada
Condado/Municipio de Midland)

A los 6 días de noviembre de 2014, compareció personalmente ante mí, **SUSAN M. ZERULL, Representante Autorizado,**

conocido o identificado por mí que es la persona descrita en esta y quién firmó el documento anterior y reconoció el mismo como un acto libre y voluntario para los usos y propósitos expresados aquí por la autoridad de la empresa constituida y existente bajo las leyes del **Estado de Delaware, Estados Unidos de América.**

El que suscribe certifica que la autoridad, con fecha del **1 de junio de 2014**, se basa en

Una delegación de autoridad de firma de la Empresa de Responsabilidad Limitada

que he visto, que nombra al Representante Autorizado individual con poder pleno para firmar el documento anterior a nombre de la empresa y que los propósitos para los cuales el documento es otorgado están dentro del alcance de los objetos o actividades de la empresa.

SELLO

[firma ilegible]

Kathy Sue Wertz
NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE MIDLAND, MICHIGAN
MI NOMBRAMIENTO VENCE EL 7 DE ABRIL DE 2018

Esta Aceptación de Cesionario 660 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 660.

[illegible]

Esta Aceptación de Cesionario 660 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 660.
FORMA 660

ACEPTACIÓN DE CESIONARIO

Nosotros, el CESIONARIO:

**DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS
QUIMICOS LTDA**
Avenida das Nações Unidas, 14171, Diamond Tower
Santo Amaro
Cep. 04794-000 Sao Paulo – Sp
Brasil

por la presente aceptamos la CESIÓN la cual está fechada el 19 de septiembre de 2014

Del CEDENTE: Paulo Fabricio Queiroz Martins, Rua Passaros e Flores N° 444 apt 64, 04704-000 Sao Paulo – SP, Brasil, Ciudadano de Brasil

de la invención titulada:

AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO

sin algunas restricciones y con todos los derechos y obligaciones que se derivan de estas y declaramos que esta confirmación de aceptación debe ser considerada una parte de la CESIÓN.

Firmada en Sao Paulo, Brasil
a los 6 días de noviembre de 2014

SELLO
CORP.

DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS QUIMICOS LTDA

Por: [firma ilegible]
Nombre: Fernando Signorini
 Director

Por: _____ [firma ilegible]
Nombre: ELIZABETE CRISTINA DELAZARI
 Directora

[firma ilegible]
VISTO JURÍDICO
Arthur Szterenfeld

TESTIGO DE SUSCRIPCIÓN
DECLARACIÓN JURADA DE EJECUCIÓN

(FUNCIONARIO CORPORATIVO)

El que suscribe, CAROLINA YOKIE IMORI

Cuya dirección completa de oficina postal es:

AVENIDA DAS NAÇÕES UNIDAS, 14.171, CONDOMINIO ROCHAVERÁ – ED, DIAMOND TOWER,
CÓDIGO POSTAL 4794-000, CIUDAD DE SAO PAULO, ESTADO DE SAO PAULO, BRASIL

Hizo juramento y dijo que estuvo presente personalmente y vio a:

FERNANDO FERNANDES SIGNORINI y ELIZABETH CRISTINA DELAZARI

de Dow Brasil Industria e Comercio de Produtos Quimicos Ltda

conocidos o identificados por mí que son las personas descritas y quiénes firmaron el documento anterior y que la persona tiene plena autoridad para firmar el documento a nombre de la sociedad y que los propósitos para los cuales el documento se otorgó están dentro del alcance de los objetivos o actividades de la sociedad y reconoció el mismo como un acto libre y voluntario para los usos y propósitos expresados aquí.

Firmado en SAO PAULO, BRASIL

A los 6 días de noviembre de 2014

[firma ilegible]
Testigo de Suscripción

Esta Cesión 440 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 440.



Esta Cesión 440 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 440.
FORMA 440

CESIÓN

(con Derechos de Prioridad)

y

DECLARACIÓN DEL INVENTOR

Nosotros, CEDENTES, de:

**DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS
QUIMICOS LTDA**
Avenida das Nações UNidas, 14171, Diamond Tower
Santo Amaro
Cep. 04794-000 Sao Paulo – Sp
Brasil

una empresa **constituida y existente bajo las leyes de BRASIL** por la presente afirmamos y declaramos que somos titulares de la invención y todos los derechos de patente y otros y poderes obtenible o ejercitables con respecto a la misma del único, verdadero y primer inventor(es).

Paulo Fabricio Queiroz Martins, Rua Passaros e Flores N° 444 apt 64, 04704-000 Sao Paulo – SP, Brasil, Ciudadano de Brasil

Por una cesión con fecha del: 19 de septiembre de 2014 de una invención relacionada con y titulada

AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO

Por la presente declaramos, por una buena y onerosa contraprestación, recibida, vender, ceder, y transferir a:

Nosotros, los CESIONARIOS:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674
Estados Unidos de América

una empresa **constituida y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América** nuestro pleno derecho, título e interés en todo el mundo, en y para la invención y todos los derechos y poderes para realizar solicitudes de Cartas Patente a su propio nombre, o a nombre de su persona designada; y todos los derechos y poderes para presentar alguna solicitud de reemisión, divisional, de continuación o sustituta y algunas solicitudes correspondientes en todos y cada uno de los países, incluyendo todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las Convenciones y Tratados Internacionales a nombre del Cesionario, y por la presente autorizamos al Cesionario a insertar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación, y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
62/021,350	7 de julio de 2014	Estados Unidos de América

de la solicitud, sobre la cual la reivindicación de prioridad será basada; y en y para cualquiera de las Cartas Patente que se pueden emitir para la invención en todos y cada uno de los países; y nosotros por la presente acordamos ayudar al Cesionario en el procesamiento de las solicitudes y en cualquier injerencia, conflicto, oposición o litigación que pueda surgir que implique la invención o la patente o patentes de esta, y ejecutar cualquier solicitud de reemisión, divisional, de continuación o sustituta y asentar su toma de cualquiera de las solicitudes en otros países correspondientes a la solicitud específicamente identificada antes y posteriormente, como lo pueda solicitar el Cesionario; y por la presente autorizamos al Cesionario a insertar aquí el Número de Solicitud, Fecha de Presentación, y País de Presentación correspondientes

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación

de la solicitud correspondiente en cualquier país donde la propiedad de patente se debe ingresar para el registro de esta Cesión; y por la presente autorizamos y solicitamos que cualquiera de tales Cartas Patente sea emitida al Cesionario de acuerdo con esto, y el consentimiento del registro de esta Cesión sea bajo convenio, no sólo que tengamos pleno poder para hacer lo mismo, sino que también tales derechos cedidos no sean enumerados por alguna concesión, licencia, u otro derecho dado para esta.

Suscrito y Declarado por nosotros en Sao Paulo, Brasil

a los 6 días de noviembre de 2014

**DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS
QUIMICOS LTDA**

SELLO
CORP.

Por: [firma ilegible]

Nombre: Fernando Signorini
Director

Por: [firma ilegible]

Nombre: ELIZABETE CRISTINA DELAZARI
Directora

Adjuntar Certificado Notarial

[firma ilegible]
VISTO JURÍDICO
Arthur Szterenfeld

TESTIGO DE SUSCRIPCIÓN
DECLARACIÓN JURADA DE EJECUCIÓN

(FUNCIONARIO CORPORATIVO)

El que suscribe, CAROLINA YOKIE IMORI

Cuya dirección completa de oficina postal es:

AVENIDA DAS NAÇÕES UNIDAS, 14.171, CONDOMINIO ROCHAVERÁ – ED, DIAMOND TOWER,
CÓDIGO POSTAL 4794-000, CIUDAD DE SAO PAULO, ESTADO DE SAO PAULO, BRASIL

Hizo juramento y dijo que estuvo presente personalmente y vio a:

FERNANDO FERNANDES SIGNORINI

de **DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS QUIMICOS LTDA**

conocido o identificado por mí que es la personas descrita y quién firmó el documento anterior y que la persona tiene plena autoridad para firmar el documento a nombre de la sociedad y que los propósitos para los cuales el documento se otorgó están dentro del alcance de los objetivos o actividades de la sociedad y reconoció el mismo como un acto libre y voluntario para los usos y propósitos expresados aquí.

Firmado en SAO PAULO, BRASIL

A los 6 días de noviembre de 2014

[firma ilegible]
Testigo de Suscripción

Esta Aceptación de Cesionario 660 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 660.

[illegible]

Esta Aceptación de Cesionario 660 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 660.
FORMA 660

ACEPTACIÓN DE CESIONARIO

Nosotros, el CESIONARIO:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674
Estados Unidos de América

por la presente aceptamos la CESIÓN la cual está fechada el: **6 de noviembre de 2014**

del CEDENTE:

**DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS
QUIMICOS LTDA**
Avenida das Nações UNidas, 14171, Diamond Tower
Santo Amaro
Cep. 04794-000 Sao Paulo – Sp
Brasil

de la invención titulada:

AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO

sin algunas restricciones y con todos los derechos y obligaciones que se derivan de estas y declaramos que esta confirmación de aceptación debe ser considerada una parte de la CESIÓN.

Firmada en Midland, Michigan 48674, EUA
a los 6 días de noviembre de 2014

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES

SELLO
CORP.

Por: _____ [firma ilegible]
SUSAN M. ZERULL
Representante Autorizado

CERTIFICADO NOTARIAL

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)
ESTADO DE MICHIGAN) declaración jurada
Condado/Municipio de Midland)

A los 6 días de noviembre de 2014, compareció personalmente ante mí, **SUSAN M. ZERULL, Representante Autorizado**, conocida o identificada por mí que es la persona descrita en esta y quién ejecutó el documento anterior y reconoció el mismo como un acto libre y voluntario para los usos y propósitos expresados aquí por la autoridad de la empresa constituida y existente bajo las leyes del **Estado de Delaware, Estados Unidos de América**.

El que suscribe certifica que la autoridad, con fecha del **1 de junio de 2014**, se basa en

Una delegación de autoridad de la Empresa de Responsabilidad Limitada

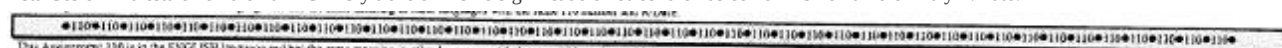
que he visto, que nombra al Representante Autorizado individual con poder pleno para firmar el documento anterior a nombre de la empresa y que los propósitos para los cuales el documento es otorgado están dentro del alcance de los objetos o actividades de la empresa.

SELLO

[firma ilegible]

Kathy Sue Wertz
NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE MIDLAND, MICHIGAN
MI NOMBRAMIENTO VENCE EL 7 DE ABRIL DE 2018

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.



Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

FORMA 110 (R 5/97)

CESIÓN INDIVIDUAL Y DECLARACIÓN DEL INVENTOR

(con Derechos de Prioridad)

Yo/nosotros en verdad consideró/consideramos que soy/somos el/los inventor/es original/es, primero/s y único/adjuntos del tema el cual es abarcado y para el cual se busca una patente en la invención titulada: **AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO**

la invención fue realizada e inventada por mí/nosotros fuera y en el curso de mí/nuestro empleo con mis/nuestros empleadores respectivos como es establecido a continuación por mí/nuestros nombre(s). Yo/nosotros reconozco/reconocemos que yo/nosotros mantengo/mantenemos la invención y todos los derechos de patente y poderes y otros obtenibles o ejercitables con respecto a la misma en confianza para nuestros empleadores respectivos. Como fideicomisario(s), y por una buena y onerosa contraprestación y/o la remuneración recibida por mí/nuestro trabajo, yo/nosotros vendo/vendemos, cedo/cedemos y transfiero/transferimos a:

Dow Global Technologies LLC

2040 Dow Center

Midland, Michigan 48674

una empresa constituida y existente bajo las leyes de **Delaware** (más adelante referida como el "Cesionario"); mí/nuestro pleno derecho, título e interés en todo el mundo, en y para la invención y todos los derechos y poderes para realizar solicitudes, incluyendo solicitudes provisionales cuando sean permitidas por la ley, Cartas Patente en su propio nombre, o en nombre de su persona designada (o nominado(s)); y todos los derechos y poderes para presentar algunas solicitudes correspondientes o equivalentes en todos y cada uno de los países, incluyendo todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las leyes nacionales de los Estados Unidos, Convención(es) Internacional(es) y Tratados en el nombre del Cesionario, y por lo cual autorizar al Cesionario o su persona designada a insertar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación, y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
61/904,619	15 de noviembre de 2013	Estados Unidos de América

de la solicitud, en la cual la reivindicación de prioridad será basada; y en y para cualquiera de las Cartas Patente que se pueden emitir para la invención en todos y cada uno de los países. Yo/nosotros por la presente acuerdo/acordamos ayudar al Cesionario en el procesamiento de la(s) solicitud(es) y en cualquier injerencia, conflicto, oposición o litigación que pueda surgir que implique la invención o la patente o patentes de esta, y ejecutar para todos y cada uno de los países cualquier documento relacionado con las solicitudes derivadas, correspondientes o equivalentes a la solicitud identificada anteriormente como lo pueda solicitar el Cesionario.

Yo/nosotros autorizo/autorizamos al Cesionario o su persona designada a traducir esta Cesión en todos los idiomas necesarios, y solicitamos que cualquiera de tales Cartas Patente sean emitidas al Cesionario; y consentimos la inscripción de esta Cesión, o una Copia Fiel Notarial de la misma, que está bajo convenio no sólo que yo/nosotros tengo/tenemos poder pleno para hacer lo mismo, sino que también tales derechos cedidos no están enumerados por alguna concesión, licencia, u otro derecho dado para esta.

Suscrito y Declarado por mí/nosotros:

En: <u>Freeport, TX</u> a los <u>6</u> días de <u>diciembre</u> , de 20 <u>13</u> En vigor a partir del 15 de noviembre de 2013 Firma: <u>[firma ilegible]</u> Nombre Completo: <u>Bruce D. Hook</u> Residencia: <u>107 Banyan Drive</u> <u>Lake Jackson, Texas 77566</u> País: <u>Estados Unidos de América</u> Ciudadanía: <u>Estados Unidos de América</u> Dirección P.O.: <u>Igual que la de residencia</u> Empleado por: <u>The Dow Chemical Company</u> Del País: <u>Estados Unidos de América</u>

En: <u>Freeport, TX</u> a los <u>4</u> días de <u>diciembre</u> , de 20 <u>13</u> En vigor a partir del 15 de noviembre de 2013 Firma: <u>[firma ilegible]</u> Nombre Completo: <u>Juan Carlos Medina</u> Residencia: <u>51 Sago Court</u> <u>Lake Jackson, Texas 77566</u> País: <u>Estados Unidos de América</u> Ciudadanía: <u>Estados Unidos de América</u> Dirección P.O.: <u>Igual que la de residencia</u> Empleado por: <u>The Dow Chemical Company</u> Del País: <u>Estados Unidos de América</u>

En: _____ a los _____ días de _____, de 20____ Firma: _____ Nombre Completo: _____ Residencia: _____ País: _____ Ciudadanía: _____ Dirección P.O.: _____ Empleado por: _____ Del País: _____

En: _____ a los _____ días de _____, de 20____ Firma: _____ Nombre Completo: _____ Residencia: _____ País: _____ Ciudadanía: _____ Dirección P.O.: _____ Empleado por: _____ Del País: _____

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.
FORMA 110 (R 5/97)

CESIÓN INDIVIDUAL Y DECLARACIÓN DEL INVENTOR

(con Derechos de Prioridad)

Yo/nosotros en verdad consideró/consideramos que soy/somos el/los inventor/es original/es, primero/s y único/adjuntos del tema el cual es abarcado y para el cual se busca una patente en la invención titulada: **AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO**

la invención fue realizada e inventada por mí/nosotros fuera y en el curso de mí/nuestro empleo con mis/nuestros empleadores respectivos como es establecido a continuación por mí/nuestros nombre(s). Yo/nosotros reconozco/reconocemos que yo/nosotros mantengo/mantenemos la invención y todos los derechos de patente y poderes y otros obtenibles o ejercitables con respecto a la misma en confianza para nuestros empleadores respectivos. Como fideicomisario(s), y por una buena y onerosa contraprestación y/o la remuneración recibida por mí/nuestro trabajo, yo/nosotros vendo/vendemos, cedo/cedemos y transfiero/transferimos a:

Rohm and Hass Company
100 Independence Mail West
Philadelphia, Pennsylvania, 19106

una empresa constituida y existente bajo las leyes de **Delaware** (más adelante referida como el "Cesionario"); mí/nuestro pleno derecho, título e interés en todo el mundo, en y para la invención y todos los derechos y poderes para realizar solicitudes, incluyendo solicitudes provisionales cuando sean permitidas por la ley, Cartas Patente en su propio nombre, o en nombre de su persona designada (o nominado(s)); y todos los derechos y poderes para presentar algunas solicitudes correspondientes o equivalentes en todos y cada uno de los países, incluyendo todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las leyes nacionales de los Estados Unidos, Convención(es) Internacional(es) y Tratados en el nombre del Cesionario, y por lo cual autorizar al Cesionario o su persona designada a insertar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación, y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
61/904,619	15 de noviembre de 2013	Estados Unidos de América

de la solicitud, en la cual la reivindicación de prioridad será basada; y en y para cualquiera de las Cartas Patente que se pueden emitir para la invención en todos y cada uno de los países. Yo/nosotros por la presente acuerdo/acordamos ayudar al Cesionario en el procesamiento de la(s) solicitud(es) y en cualquier injerencia, conflicto, oposición o litigación que pueda surgir que implique la invención o la patente o patentes de esta, y ejecutar para todos y cada uno de los países cualquier documento relacionado con las solicitudes derivadas, correspondientes o equivalentes a la solicitud identificada anteriormente como lo pueda solicitar el Cesionario.

Yo/nosotros autorizo/autorizamos al Cesionario o su persona designada a traducir esta Cesión en todos los idiomas necesarios, y solicitamos que cualquiera de tales Cartas Patente sean emitidas al Cesionario; y consentimos la inscripción de esta Cesión, o una Copia Fiel Notarial de la misma, que está bajo convenio no sólo que yo/nosotros tengo/tenemos poder pleno para hacer lo mismo, sino que también tales derechos cedidos no están enumerados por alguna concesión, licencia, u otro derecho dado para esta.

Suscrito y Declarado por mí/nosotros:

En: Sao Jose dos Campos
a los 20 días de noviembre, de 2013
En vigor a partir del 15 de noviembre de 2013

Firma: [firma ilegible]
Nombre Completo: Daniele Cristina A. H. Pimenta Santos
Residencia: R. Carlos Sattelmayer, 12
J. Esplanada II. Sao Jose dos Campos
12242-450
BRASIL

País: Brasil
Ciudadanía: Brasil
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: RH Química LTDA
Del País: Estados Unidos de América

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____
En vigor a partir del 15 de noviembre de 2013

Firma: _____
Nombre Completo: Theodore Tysak
Residencia: 542 Vestry Drive
Ambler, Pennsylvania 19002

País: Estados Unidos de América
Ciudadanía: Estados Unidos de América
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: Rohm and Haas Company
Del País: Estados Unidos de América

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____

Firma: _____
Nombre Completo: _____
Residencia: _____

País: _____
Ciudadanía: _____
Dirección P.O.: _____
Empleado por: _____
Del País: _____

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____

Firma: _____
Nombre Completo: _____
Residencia: _____

País: _____
Ciudadanía: _____
Dirección P.O.: _____
Empleado por: _____
Del País: _____



Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

FORMA 110 (R 5/97)

CESIÓN INDIVIDUAL Y DECLARACIÓN DEL INVENTOR

(con Derechos de Prioridad)

Yo/nosotros en verdad consideró/consideramos que soy/somos el/los inventor/es original/es, primero/s y único/adjuntos del tema el cual es abarcado y para el cual se busca una patente en la invención titulada: **AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO**

la invención fue realizada e inventada por mí/nosotros fuera y en el curso de mí/nuestro empleo con mis/nuestros empleadores respectivos como es establecido a continuación por mí/nuestros nombre(s). Yo/nosotros reconozco/reconocemos que yo/nosotros mantengo/mantenemos la invención y todos los derechos de patente y poderes y otros obtenibles o ejercitables con respecto a la misma en confianza para nuestros empleadores respectivos. Como fideicomisario(s), y por una buena y onerosa contraprestación y/o la remuneración recibida por mí/nuestro trabajo, yo/nosotros vendo/vendemos, cedo/cedemos y transfiero/transferimos a:

Rohm and Hass Company
100 Independence Mail West
Philadelphia, Pennsylvania, 19106

una empresa constituida y existente bajo las leyes de **Delaware** (más adelante referida como el “Cesionario”); mí/nuestro pleno derecho, título e interés en todo el mundo, en y para la invención y todos los derechos y poderes para realizar solicitudes, incluyendo solicitudes provisionales cuando sean permitidas por la ley, Cartas Patente en su propio nombre, o en nombre de su persona designada (o nominado(s)); y todos los derechos y poderes para presentar algunas solicitudes correspondientes o equivalentes en todos y cada uno de los países, incluyendo todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las leyes nacionales de los Estados Unidos, Convención(es) Internacional(es) y Tratados en el nombre del Cesionario, y por lo cual autorizar al Cesionario o su persona designada a insertar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación, y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
61/904,619	15 de noviembre de 2013	Estados Unidos de América

de la solicitud, en la cual la reivindicación de prioridad será basada; y en y para cualquiera de las Cartas Patente que se pueden emitir para la invención en todos y cada uno de los países. Yo/nosotros por la presente acuerdo/acordamos ayudar al Cesionario en el procesamiento de la(s) solicitud(es) y en cualquier injerencia, conflicto, oposición o litigación que pueda surgir que implique la invención o la patente o patentes de esta, y ejecutar para todos y cada uno de los países cualquier documento relacionado con las solicitudes derivadas, correspondientes o equivalentes a la solicitud identificada anteriormente como lo pueda solicitar el Cesionario.

Yo/nosotros autorizo/autorizamos al Cesionario o su persona designada a traducir esta Cesión en todos los idiomas necesarios, y solicitamos que cualquiera de tales Cartas Patente sean emitidas al Cesionario; y consentimos la inscripción de esta Cesión, o una Copia Fiel Notarial de la misma, que está bajo convenio no sólo que yo/nosotros tengo/tenemos poder pleno para hacer lo mismo, sino que también tales derechos cedidos no están enumerados por alguna concesión, licencia, u otro derecho dado para esta.

Suscrito y Declarado por mí/nosotros:

En: _____	
a los _____ días de _____, de 20__	
En vigor a partir del 15 de noviembre de 2013	
Firma: _____	
Nombre Completo:	Daniele Santos
Residencia:	Rua Marcos Pereira 228 Apto 61 05642-020 Sao Paulo BRASIL
País:	Brasil
Ciudadanía:	Brasil
Dirección P.O.:	Igual que la de residencia
Empleado por:	RH Química LTDA
Del País:	Estados Unidos de América

En: _____	
a los _____ días de _____, de 20__	
En vigor a partir del 15 de noviembre de 2013	
Firma: _____ [firma ilegible]	
Nombre Completo:	Theodore Tysak
Residencia:	542 Vestry Drive Ambler, Pennsylvania 19002
País:	Estados Unidos de América
Ciudadanía:	Estados Unidos de América
Dirección P.O.:	Igual que la de residencia
Empleado por:	Rohm and Haas Company
Del País:	Estados Unidos de América

En: _____	
a los _____ días de _____, de 20__	
Firma: _____	
Nombre Completo:	
Residencia:	
País:	
Ciudadanía:	
Dirección P.O.:	
Empleado por:	
Del País:	

En: _____	
a los _____ días de _____, de 20__	
Firma: _____	
Nombre Completo:	
Residencia:	
País:	
Ciudadanía:	
Dirección P.O.:	
Empleado por:	
Del País:	

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.

Esta Cesión 110 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 110 y R/Date.
FORMA 110 (R 5/97)

CESIÓN INDIVIDUAL Y DECLARACIÓN DEL INVENTOR

(con Derechos de Prioridad)

Yo/nosotros en verdad consideró/consideramos que soy/somos el/los inventor/es original/es, primero/s y único/adjuntos del tema el cual es abarcado y para el cual se busca una patente en la invención titulada: **AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO**

la invención fue realizada e inventada por mí/nosotros fuera y en el curso de mí/nuestro empleo con mis/nuestros empleadores respectivos como es establecido a continuación por mí/nuestros nombre(s). Yo/nosotros reconozco/reconocemos que yo/nosotros mantengo/mantenemos la invención y todos los derechos de patente y poderes y otros obtenibles o ejercitables con respecto a la misma en confianza para nuestros empleadores respectivos. Como fideicomisario(s), y por una buena y onerosa contraprestación y/o la remuneración recibida por mí/nuestro trabajo, yo/nosotros vendo/vendemos, cedo/cedemos y transfiero/transferimos a:

Dow Brasil S.A.
Avenida das Nações Unidas, 14171
Santo Amaro
Cep. 04794-000 Sao Paulo – Sp
Brasil

una empresa constituida y existente bajo las leyes de (más adelante referida como el “Cesionario”); mí/nuestro pleno derecho, título e interés en todo el mundo, en y para la invención y todos los derechos y poderes para realizar solicitudes, incluyendo solicitudes provisionales cuando sean permitidas por la ley, Cartas Patente en su propio nombre, o en nombre de su persona designada (o nominado(s)); y todos los derechos y poderes para presentar algunas solicitudes correspondientes o equivalentes en todos y cada uno de los países, incluyendo todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las leyes nacionales de los Estados Unidos, Convención(es) Internacional(es) y Tratados en el nombre del Cesionario, y por lo cual autorizar al Cesionario o su persona designada a insertar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación, y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
61/904,619	15 de noviembre de 2013	Estados Unidos de América

de la solicitud, en la cual la reivindicación de prioridad será basada; y en y para cualquiera de las Cartas Patente que se pueden emitir para la invención en todos y cada uno de los países. Yo/nosotros por la presente acuerdo/acordamos ayudar al Cesionario en el procesamiento de la(s) solicitud(es) y en cualquier injerencia, conflicto, oposición o litigación que pueda surgir que implique la invención o la patente o patentes de esta, y ejecutar para todos y cada uno de los países cualquier documento relacionado con las solicitudes derivadas, correspondientes o equivalentes a la solicitud identificada anteriormente como lo pueda solicitar el Cesionario.

Yo/nosotros autorizo/autorizamos al Cesionario o su persona designada a traducir esta Cesión en todos los idiomas necesarios, y solicitamos que cualquiera de tales Cartas Patente sean emitidas al Cesionario; y consentimos la inscripción de esta Cesión, o una Copia Fiel Notarial de la misma, que está bajo convenio no sólo que yo/nosotros tengo/tenemos poder pleno para hacer lo mismo, sino que también tales derechos cedidos no están enumerados por alguna concesión, licencia, u otro derecho dado para esta.

Suscrito y Declarado por mí/nosotros:

En: Sao Paulo
a los 1 días de diciembre, de 2013
En vigor a partir del 7 de julio de 2014

Firma: [firma ilegible]
Nombre Completo: Paulo Martins
Residencia: Street Passaros e Flores 444 apt 64, Jd das Arcacias, 04704000 Sao Paulo
BRASIL

País: Brasil
Ciudadanía: Brasil
Dirección P.O.: Igual que la de residencia
Empleado por: Dow Brasil S.A.
Del País: Estados Unidos de América

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____

Firma: _____
Nombre Completo: _____
Residencia: _____

País: _____
Ciudadanía: _____
Dirección P.O.: _____
Empleado por: _____
Del País: _____

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____

Firma: _____
Nombre Completo: _____
Residencia: _____

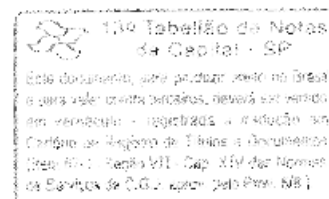
País: _____
Ciudadanía: _____
Dirección P.O.: _____
Empleado por: _____
Del País: _____

En: _____
a los _____ días de _____, de 20____

Firma: _____
Nombre Completo: _____
Residencia: _____

País: _____
Ciudadanía: _____
Dirección P.O.: _____
Empleado por: _____
Del País: _____

42 O TABELÃO DE NOTAS DE SÃO PAULO - SP - São AVELINO LUIS MARQUES
Atestado por Escritura Pública de 11/12/2013, nº 1002/2013, de
PAULO CARLOS ALBERTO MARQUES (A30340),
São Paulo, 08 de Dezembro de 2013. Em Teste _____ da Verdade.
ANTONIO MARCOS DA SILVA - SECRETARIO
ANTONIO MARCOS DA SILVA - SECRETARIO
Atestado com o Selo de Autenticidade - Número 1002/2013



Esta Aceptación de Cesionario 660 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 660.



Esta Aceptación de Cesionario 660 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 660.
FORMA 660

ACEPTACIÓN DE CESIONARIO

Nosotros, el CESIONARIO: **DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS QUIMICOS LTDA. (ANTES CONOCIDA COMO DOW BRASIL S.A.)**
Avenida das Nações UNidas, 14171, Diamond Tower
Santo Amaro
Cep. 04794-000 Sao Paulo – Sp
Brasil

por la presente aceptamos la CESIÓN la cual está fechada el: 1 de diciembre de 2013

Del CEDENTE: Paulo Martins, Street Passaros e Flores 444 apt 64, Jd das Arcacias, 04704000, Sao Paulo, Brasil, Ciudadano de Brasil

de la invención titulada:

AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO

sin algunas restricciones y con todos los derechos y obligaciones que se derivan de estas y declaramos que esta confirmación de aceptación debe ser considerada una parte de la CESIÓN.

Firmada en Sao Paulo
a los 23 días de mayo de 2014

SELLO
CORP.

DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS QUIMICOS LTDA (ANTES CONOCIDA COMO DOW BRASIL S.A.)

Por: [firma ilegible]
Nombre: Elizabete Delazari
Directora

Por: [firma ilegible]
Nombre: Fernando Signorini
Director

[firma ilegible]
VISTO JURÍDICO
Arthur Szterenfeld

TESTIGO DE SUSCRIPCIÓN
DECLARACIÓN JURADA DE EJECUCIÓN

(FUNCIONARIO CORPORATIVO)

El que suscribe, Carolina Yokie Imori

Cuya dirección completa de oficina postal es:

AVENIDA DAS NAÇÕES UNIDAS, 14.171
CONDOMINIO ROCHAVERÁ – ED, DIAMOND TOWER
BARRIO SANTO AMARO, SAU PAULO / SP, BRASIL
CEP 4794-000

Hizo juramento y dijo que estuvo presente personalmente y vio a:

Elizabeth Cristina Delazari y Fernando Signorini

de Dow Brasil Industria e Comercio de Produtos Quimicos Ltda. (Antes conocida como Dow Brasil S.A.)

conocidos o identificados por mí que son las personas descritas y quiénes firmaron el documento anterior y que la persona tiene plena autoridad para firmar el documento a nombre de la sociedad y que los propósitos para los cuales el documento se otorgó están dentro del alcance de los objetivos o actividades de la sociedad y reconoció el mismo como un acto libre y voluntario para los usos y propósitos expresados aquí.

Firmado en Sao Paulo

A los 23 días de mayo de 2014

[firma ilegible]
Testigo de Suscripción

Esta Cesión 440 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 440.



Esta Cesión 440 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 440.
FORMA 440

CESIÓN

(con Derechos de Prioridad)

y

DECLARACIÓN DEL INVENTOR

Nosotros, CEDENTES, de:

**DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS
QUIMICOS LTDA (ANTES CONOCIDA COMO DOW BRASIL S.A.)
Avenida das Nações UNidas, 14171, Diamond Tower
Santo Amaro
Cep. 04794-000 Sao Paulo – Sp
Brasil**

una empresa **constituida y existente bajo las leyes de BRASIL** por la presente afirmamos y declaramos que somos titulares de la invención y todos los derechos de patente y otros y poderes obtenible o ejercitables con respecto a la misma del único, verdadero y primer inventor(es).

Paulo Martins, Street Passaros e Flores 444 apt 64, Jd das Arcacias, 04704000, Sao Paulo, Brasil, Ciudadano de Brasil
Por una cesión con fecha del: de una invención relacionada con y titulada

AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO

Por la presente declaramos, por una buena y onerosa contraprestación, recibida, vender, ceder, y transferir a:

Nosotros, los CESIONARIOS:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674
Estados Unidos de América**

una empresa **constituida y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América** nuestro pleno derecho, título e interés en todo el mundo, en y para la invención y todos los derechos y poderes para realizar solicitudes de Cartas Patente a su propio nombre, o a nombre de su persona designada; y todos los derechos y poderes para presentar alguna solicitud de reemisión, divisional, de continuación o sustituta y algunas solicitudes correspondientes en todos y cada uno de los países, incluyendo todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las Convenciones y Tratados Internacionales a nombre del Cesionario, y por la presente autorizamos al Cesionario a insertar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación, y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
61/904,619	15 de noviembre de 2013	Estados Unidos de América

de la solicitud, sobre la cual la reivindicación de prioridad será basada; y en y para cualquiera de las Cartas Patente que se pueden emitir para la invención en todos y cada uno de los países; y nosotros por la presente acordamos ayudar al Cesionario en el procesamiento de las solicitudes y en cualquier injerencia, conflicto, oposición o litigación que pueda surgir que implique la invención o la patente o patentes de esta, y ejecutar cualquier solicitud de reemisión, divisional, de continuación o sustituta y asentar su toma de cualquiera de las solicitudes en otros países correspondientes a la solicitud específicamente identificada antes y posteriormente, como lo pueda solicitar el Cesionario; y por la presente autorizamos al Cesionario a insertar aquí el Número de Solicitud, Fecha de Presentación, y País de Presentación correspondientes

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación

de la solicitud correspondiente en cualquier país donde la propiedad de patente se debe ingresar para el registro de esta Cesión; y por la presente autorizamos y solicitamos que cualquiera de tales Cartas Patente sea emitida al Cesionario de acuerdo con esto, y el consentimiento del registro de esta Cesión sea bajo convenio, no sólo que tengamos pleno poder para hacer lo mismo, sino que también tales derechos cedidos no sean enumerados por alguna concesión, licencia, u otro derecho dado para esta.

Suscrito y Declarado por nosotros en Sao Paulo

a los 23 días de mayo de 2014

**DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS
QUIMICOS LTDA (ANTES CONOCIDA COMO DOW BRASIL
S.A.)**

SELLO
CORP.

Por: [firma ilegible]

Nombre: Elizabete Delazari
Directora

Por: [firma ilegible]

Nombre: Fernando Signorini
Director

Adjuntar Certificado Notarial

[firma ilegible]
VISTO JURÍDICO
Arthur Szterenfeld

TESTIGO DE SUSCRIPCIÓN
DECLARACIÓN JURADA DE EJECUCIÓN

(FUNCIONARIO CORPORATIVO)

El que suscribe, Carolina Yokie Imori

Cuya dirección completa de oficina postal es:

AVENIDA DAS NAÇÕES UNIDAS, 14.171
CONDOMINIO ROCHAVERÁ – ED, DIAMOND TOWER
BARRIO SANTO AMARO, SAU PAULO / SP, BRASIL
CEP 4794-000

Hizo juramento y dijo que estuvo presente personalmente y vio a:

Elizabeth Cristina Delazari y Fernando Signorini

de Dow Brasil Industria e Comercio de Produtos Quimicos Ltda. (Antes conocida como Dow Brasil S.A.)

conocidos o identificados por mí que son las personas descritas y quiénes firmaron el documento anterior y que la persona tiene plena autoridad para firmar el documento a nombre de la sociedad y que los propósitos para los cuales el documento se otorgó están dentro del alcance de los objetivos o actividades de la sociedad y reconoció el mismo como un acto libre y voluntario para los usos y propósitos expresados aquí.

Firmado en Sao Paulo

A los 23 días de mayo de 2014

[firma ilegible]
Testigo de Suscripción

Esta Aceptación de Cesionario 660 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 660.

[illegible]

Esta Aceptación de Cesionario 660 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 660.
FORMA 660

ACEPTACIÓN DE CESIONARIO

Nosotros, el CESIONARIO: **THE DOW CHEMICAL COMPANY**
2030 Dow Center
Midland, Michigan 48674
Estados Unidos de América

por la presente aceptamos la CESIÓN la cual está fechada el: **23 de mayo de 2014**

Del CEDENTE:

**DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS
QUIMICOS LTDA (ANTES CONOCIDA COMO DOW BRASIL S.A.)**
Avenida das Nações UNidas, 14171, Diamond Tower
Santo Amaro
Cep. 04794-000 Sao Paulo – Sp
Brasil

de la invención titulada:

AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO

sin algunas restricciones y con todos los derechos y obligaciones que se derivan de estas y declaramos que esta confirmación de aceptación debe ser considerada una parte de la CESIÓN.

Firmada en Midland, Michigan 48674, EUA
a los 30 días de mayo de 2014

THE DOW CHEMICAL COMPANY

SELLO
CORP.

Por: _____ [firma ilegible]
DARRYL P. FRICKEY
Representante Autorizado

CERTIFICADO NOTARIAL

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)
ESTADO DE MICHIGAN) declaración jurada
Condado/Municipio de Midland)

A los 30 días de mayo de 2014, compareció personalmente ante mí, **DARRYL P. FRICKEY, Representante Autorizado,**

conocido o identificado por mí que es la persona descrita en esta y quién firmó el documento anterior y reconoció el mismo como un acto libre y voluntario para los usos y propósitos expresados aquí por la autoridad de la empresa constituida y existente bajo las leyes del **Estado de Delaware, Estados Unidos de América.**

El que suscribe certifica que la autoridad, con fecha del **12 de julio de 2013**, se basa en

una Resolución Certificada

que he visto, que nombra al Representante Autorizado individual con poder pleno para firmar el documento anterior a nombre de la empresa y que los propósitos para los cuales el documento es otorgado están dentro del alcance de los objetos o actividades de la empresa.

SELLO

[firma illegibile]

Rebecca Sue Holingshead
NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE MIDLAND, MICHIGAN
MI NOMBRAMIENTO VENCE EL 25 DE NOVIEMBRE DE 2018

Esta Cesión 440 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 440.



Esta Cesión 440 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 440.
FORMA 440

CESIÓN

(con Derechos de Prioridad)

y

DECLARACIÓN DEL INVENTOR

Nosotros, CEDENTES, de:

THE DOW CHEMICAL COMPANY
2030 Dow Center
Midland, Michigan 48674
Estados Unidos de América

una empresa **constituida y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América** por la presente afirmamos y declaramos que somos titulares de la invención y todos los derechos de patente y otros y poderes obtenible o ejercitables con respecto a la misma del único, verdadero y primer inventor(es).

Paulo Martins, Av. Jurubatuba, Bloco C1, 04583-100 Sao Paulo, Brasil, Ciudadano de Brasil
 Por una cesión con fecha del: 1 de diciembre de 2013 de una invención relacionada con y titulada

AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO

Por la presente declaramos, por una buena y onerosa contraprestación, recibida, vender, ceder, y transferir a:

Nosotros, los CESIONARIOS:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674
Estados Unidos de América

una empresa **constituida y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América** nuestro pleno derecho, título e interés en todo el mundo, en y para la invención y todos los derechos y poderes para realizar solicitudes de Cartas Patente a su propio nombre, o a nombre de su persona designada; y todos los derechos y poderes para presentar alguna solicitud de reemisión, divisional, de continuación o sustituta y algunas solicitudes correspondientes en todos y cada uno de los países, incluyendo todos los derechos para reivindicar la prioridad bajo todas las Convenciones y Tratados Internacionales a nombre del Cesionario, y por la presente autorizamos al Cesionario a insertar aquí el Número de Prioridad, Fecha de Presentación, y País de Presentación

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación
61/904,619	15 de noviembre de 2013	Estados Unidos de América

de la solicitud, sobre la cual la reivindicación de prioridad será basada; y en y para cualquiera de las Cartas Patente que se pueden emitir para la invención en todos y cada uno de los países; y nosotros por la presente acordamos ayudar al Cesionario en el procesamiento de las solicitudes y en cualquier injerencia, conflicto, oposición o litigación que pueda surgir que implique la invención o la patente o patentes de esta, y ejecutar cualquier solicitud de reemisión, divisional, de continuación o sustituta y asentar su toma de cualquiera de las solicitudes en otros países correspondientes a la solicitud específicamente identificada antes y posteriormente, como lo pueda solicitar el Cesionario; y por la presente autorizamos al Cesionario a insertar aquí el Número de Solicitud, Fecha de Presentación, y País de Presentación correspondientes

Número de Prioridad	Fecha de Presentación	País de Presentación

de la solicitud correspondiente en cualquier país donde la propiedad de patente se debe ingresar para el registro de esta Cesión; y por la presente autorizamos y solicitamos que cualquiera de tales Cartas Patente sea emitida al Cesionario de acuerdo con esto, y el consentimiento del registro de esta Cesión sea bajo convenio, no sólo que tengamos pleno poder para hacer lo mismo, sino que también tales derechos cedidos no sean enumerados por alguna concesión, licencia, u otro derecho dado para esta.

Suscrito y Declarado por nosotros en **Midland, Michigan 48674, EUA**

a los 30 días de mayo de 2014

THE DOW CHEMICAL COMPANY

SELLO
CORP.

Por: [firma ilegible]

DARRYL P. FRICKEY
Representante Autorizado

Adjuntar Certificado Notarial

Este Certificado Notarial 550 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 550.



Este Certificado Notarial 550 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 550.
FORMA 550

CERTIFICADO NOTARIAL

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)
ESTADO DE MICHIGAN) declaración jurada
Condado/Municipio de Midland)

A los 30 días de mayo de 2014, compareció personalmente ante mí, **DARRYL P. FRICKEY, Representante Autorizado,**

conocido o identificado por mí que es la persona descrita en esta y quién ejecutó el documento anterior y reconoció el mismo como un acto libre y voluntario para los usos y propósitos expresados aquí por la autoridad de la empresa constituida y existente bajo las leyes del **Estado de Delaware, Estados Unidos de América.**

El que suscribe certifica que la autoridad, con fecha del **12 de julio de 2013**, se basa en

una Resolución Certificada

que he visto, que nombra al Representante Autorizado individual con poder pleno para firmar el documento anterior a nombre de la empresa y que los propósitos para los cuales el documento es otorgado están dentro del alcance de los objetos o actividades de la empresa.

SELLO

[firma ilegible]

Rebecca Sue Holingshead

NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE MIDLAND, MICHIGAN
MI NOMBRAMIENTO VENCE EL 25 DE NOVIEMBRE DE 2018

Esta Aceptación de Cesionario 660 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 660.



Esta Aceptación de Cesionario 660 está en el idioma INGLÉS y tiene el mismo significado en otros idiomas con el mismo número 660.
FORMA 660

ACEPTACIÓN DE CESIONARIO

Nosotros, el CESIONARIO: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES, LLC**
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674
Estados Unidos de América

por la presente aceptamos la CESIÓN adjunta a esta la cual está fechada el: 30 de mayo de 2014

del CEDENTE: **THE DOW CHEMICAL COMPANY**
2030 Dow Center
Midland, Michigan 48674
Estados Unidos de América

de la invención titulada:

AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO

sin algunas restricciones y con todos los derechos y obligaciones que se derivan de estas y declaramos que esta confirmación de aceptación debe ser considerada una parte de la CESIÓN.

Firmada en Midland, Michigan 48674, EUA
a los 2 días de junio de 2014

SELLO
CORP.

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

Por: [firma ilegible]
SUSAN M. ZERULL
Representante Autorizado

CERTIFICADO NOTARIAL

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)
ESTADO DE MICHIGAN) declaración jurada
Condado/Municipio de Midland)

A los 2 días de junio de 2014, compareció personalmente ante mí, **SUSAN N. ZERULL, Representante Autorizado**, conocido o identificado por mí que es la persona descrita en esta y quién ejecutó el documento anterior y reconoció el mismo como un acto libre y voluntario para los usos y propósitos expresados aquí por la autoridad de la empresa constituida y existente bajo las leyes del **Estado de Delaware, Estados Unidos de América**.

El que suscribe certifica que la autoridad, con fecha del **12 de julio de 2012**, se basa en

Una delegación de autoridad de firma de la Empresa de Responsabilidad Limitada

que he visto, que nombra al Representante Autorizado individual con poder pleno para firmar el documento anterior a nombre de la empresa y que los propósitos para los cuales el documento es otorgado están dentro del alcance de los objetos o actividades de la empresa.

SELLO

[firma ilegible]
Kathy Sue Wertz
NOTARIO PÚBLICO, CONDADO DE MIDLAND, MICHIGAN
MI NOMBRAMIENTO VENCE EL 7 DE ABRIL DE 2018

TRUE COPY

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME,

I Do Hereby Certify that the annexed document(s) are TRUE COPIES of the original document(s) which I have compared. The original document(s) contains the authentic signature(s) from the inventor(s).

at Midland, Michigan 48674, USA

this 10th day of March 2016

Abby Davis

Abby Davis
Office Professional
THE DOW CHEMICAL COMPANY

NOTARIAL CERTIFICATE

UNITED STATES OF AMERICA)
STATE OF **MICHIGAN**) SS
County/Parish of **Midland**)

On this 10th day of March 2016, personally
appeared before me,

Abby Davis

known or identified to me to be the individual who executed the foregoing document and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

SEAL

Susan D. Krotzer
Notary Public

Susan D Krotzer
NOTARY PUBLIC - STATE OF MICHIGAN
MIDLAND COUNTY
MY COMMISSION EXPIRES: MARCH 07, 2022
ACTING IN MIDLAND COUNTY

10-10-68
 WASHINGTON FIELD OFFICE - JUNE 10, 1968
 YUTUOQ COUNCIL
 10-10-68
 WASHINGTON FIELD OFFICE - JUNE 10, 1968
 YUTUOQ COUNCIL

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

FORM 110 (R 5/97)

INDIVIDUAL ASSIGNMENT AND INVENTOR'S DECLARATION (with Priority Rights)

I/we verify believe I am/we are the original, first and sole/joint inventor(s) of the subject matter which is embraced by and for which a patent is sought on the invention entitled: **PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL**

which invention was made and invented by me/us out of and in the course of my/our employment with my/our respective employers as stated below my/our name(s). I/we acknowledge that I/we hold the invention and all patent and other rights and powers obtainable or exercisable in respect thereof in trust for our respective employers. As trustee(s), and for good and valuable consideration and/or the remuneration received for my/our work, I/we sell, assign and transfer unto:

Dow Global Technologies LLC
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674

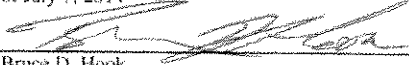
an entity organized and existing under the laws of the state of **Delaware** (hereinafter referred to as the "Assignee"); my/our entire right, title and interest throughout the world, in and to the invention and all rights and powers to make applications, including provisional applications when permitted by law, for Letters Patent in its own name, or in the name of its designee (or nominee(s)); and all rights and powers to file any corresponding or equivalent applications in any and all countries, including all rights to claim priority under all United States domestic laws, International Convention(s) and Treaties in the name of Assignee, and do hereby authorize Assignee or its designee to insert here the Priority Number, Filing Date, and Filing Country

Priority Number	Filing Date	Filing Country
62021,350	July 7, 2014	United States of America

of the application, on which the claim for priority will be based; and in and to any Letters Patent that may be issued for the invention in any and all countries. I/we do hereby agree to assist Assignee in the prosecution of the application(s) and in any interference, conflict, opposition or litigation which may arise involving the invention or the patent or patents thereon, and to execute for any and all countries any document relating to applications derived from, corresponding to or equivalent to the above identified application as Assignee may request.

I/we authorize Assignee or its designee to translate this Assignment into all languages necessary; and we request that any such Letters Patent be issued to Assignee; and consent to the recordal of this Assignment, or a Notarial True Copy thereof, being under covenant not only that I/we have full power to make the same, but also that such assigned rights are not encumbered by any grant, license, or other right heretofore given.

Subscribed and Declared by me/us:

At: Frederick, TX
this 5 day of September, 20 14
Effective as of July 7, 2014
Signature: 
Full Name: Bruce D. Hook
Residence: 107 Banyan Drive
Lake Jackson, Texas 77566
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: The Dow Chemical Company
Of Country: United States of America

At: _____
this _____ day of _____, 20 ____
Effective as of July 7, 2014
Signature: _____
Full Name: Juan Carlos Medina
Residence: 51 Sago Court
Lake Jackson, Texas 77566
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: The Dow Chemical Company
Of Country: United States of America

At: _____
this _____ day of _____, 20 ____
Effective as of July 7, 2014
Signature: _____
Full Name: William A. Cynecki
Residence: 221 Sylvan Lane
Midland, Michigan 48640
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: The Dow Chemical Company
Of Country: United States of America

At: _____
this _____ day of _____, 20 ____
Effective as of July 7, 2014
Signature: _____
Full Name: _____
Residence: _____
Country: _____
Citizenship: _____
P.O. Address: _____
Employed By: _____
Of Country: _____

This Assignment 110 is in the EPO/ISA language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and RnDate.

This Assignment 110 is in the EPO/ISA language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and RnDate.

FORM 110 (R 5/07)

INDIVIDUAL ASSIGNMENT AND INVENTOR'S DECLARATION (with Priority Rights)

I/we verily believe I am/we are the original, first and sole/joint inventor(s) of the subject matter which is embraced by and for which a patent is sought on the invention entitled: **PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL**

which invention was made and invented by me/us out of and in the course of my/our employment with my/our respective employers as stated below my/our name(s). I/we acknowledge that I/we hold the invention and all patent and other rights and powers obtainable or exercisable in respect thereof in trust for our respective employers. As trustee(s), and for good and valuable consideration and/or the remuneration received for my/our work, I/we sell, assign and transfer unto:

Dow Global Technologies LLC
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674

an entity organized and existing under the laws of the state of **Delaware** (hereinafter referred to as the "Assignee"); my/our entire right, title and interest throughout the world, in and to the invention and all rights and powers to make applications, including provisional applications when permitted by law, for Letters Patent in its own name, or in the name of its designee (or nominee(s)); and all rights and powers to file any corresponding or equivalent applications in any and all countries, including all rights to claim priority under all United States domestic laws, International Convention(s) and Treaties in the name of Assignee, and do hereby authorize Assignee or its designee to insert here the Priority Number, Filing Date, and Filing Country

Priority Number	Filing Date	Filing Country
62/021,350	July 7, 2014	United States of America

of the application, on which the claim for priority will be based; and in and to any Letters Patent that may be issued for the invention in any and all countries. I/we do hereby agree to assist Assignee in the prosecution of the application(s) and in any interference, conflict, opposition or litigation which may arise involving the invention or the patent or patents thereon, and to execute for any and all countries any document relating to applications derived from, corresponding to or equivalent to the above identified application as Assignee may request.

I/we authorize Assignee or its designee to translate this Assignment into all languages necessary; and we request that any such Letters Patent be issued to Assignee; and consent to the recording of this Assignment, or a Notarial True Copy thereof, being under covenant not only that I/we have full power to make the same, but also that such assigned rights are not encumbered by any grant, license, or other right heretofore given.

Subscribed and Declared by me/us:

At: _____
this _____ day of _____, 20____
Effective as of July 7, 2014

Signature: _____
Full Name: Bruce D. Hook
Residence: 107 Banyan Drive
Lake Jackson, Texas 77566
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: The Dow Chemical Company
Of Country: United States of America

At: Lake Jackson TX
this 18 day of September, 2014
Effective as of July 7, 2014

Signature: _____
Full Name: Juan Carlos Medina
Residence: 51 Sago Court
Lake Jackson, Texas 77566
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: The Dow Chemical Company
Of Country: United States of America

At: _____
this _____ day of _____, 20____
Effective as of July 7, 2014

Signature: _____
Full Name: William A. Cynecki
Residence: 221 Sylvan Lane
Midland, Michigan 48640
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: The Dow Chemical Company
Of Country: United States of America

At: _____
this _____ day of _____, 20____
Effective as of July 7, 2014

Signature: _____
Full Name: _____
Residence: _____
Country: _____
Citizenship: _____
P.O. Address: _____
Employed By: _____
Of Country: _____

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and 110 title.

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and 110 title.

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and 110 title.

FORM 110 (K 5/97)

INDIVIDUAL ASSIGNMENT AND INVENTOR'S DECLARATION (with Priority Rights)

I/we verily believe I am/we are the original, first and sole/joint inventor(s) of the subject matter which is embraced by and for which a patent is sought on the invention entitled: **PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL**

which invention was made and invented by me/us out of and in the course of my/our employment with my/our respective employers as stated below my/our name(s). I/we acknowledge that I/we hold the invention and all patent and other rights and powers obtainable or exercisable in respect thereof in trust for our respective employers. As trustee(s), and for good and valuable consideration and/or the remuneration received for my/our work, I/we sell, assign and transfer unto:

Dow Global Technologies LLC
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674

an entity organized and existing under the laws of the state of **Delaware** (hereinafter referred to as the "Assignee"); my/our entire right, title and interest throughout the world, in and to the invention and all rights and powers to make applications, including provisional applications when permitted by law, for Letters Patent in its own name, or in the name of its designee (or nominee(s)), and all rights and powers to file any corresponding or equivalent applications in any and all countries, including all rights to claim priority under all United States domestic laws, International Convention(s) and Treaties in the name of Assignee, and do hereby authorize Assignee or its designee to insert here the Priority Number, Filing Date, and Filing Country

Priority Number	Filing Date	Filing Country
62/021,350	July 7, 2014	United States of America

of the application, on which the claim for priority will be based; and in and to any Letters Patent that may be issued for the invention in any and all countries. I/we do hereby agree to assist Assignee in the prosecution of the application(s) and in any interference, conflict, opposition or litigation which may arise involving the invention or the patent or patents thereon, and to execute for any and all countries any document relating to applications derived from, corresponding to or equivalent to the above identified application as Assignee may request.

I/we authorize Assignee or its designee to translate this Assignment into all languages necessary; and we request that any such Letters Patent be issued to Assignee; and consent to the recordal of this Assignment, or a Notarial True Copy thereof, being under covenant not only that I/we have full power to make the same, but also that such assigned rights are not encumbered by any grant, license, or other right heretofore given.

Subscribed and Declared by me/us:

At: _____ this _____ day of _____, 20____ Effective as of July 7, 2014 Signature: _____ Full Name: Bruce D. Hook Residence: 107 Banyan Drive Lake Jackson, Texas 77566 Country: United States of America Citizenship: United States of America P.O. Address: Same as Residence Employed By: The Dow Chemical Company Of Country: United States of America
--

At: _____ this _____ day of _____, 20____ Effective as of July 7, 2014 Signature: _____ Full Name: Juan Carlos Medina Residence: 51 Sago Court Lake Jackson, Texas 77566 Country: United States of America Citizenship: United States of America P.O. Address: Same as Residence Employed By: The Dow Chemical Company Of Country: United States of America
--

At: <u>Midland Michigan</u> this <u>5th</u> day of <u>September</u> , 20 <u>14</u> Effective as of July 7, 2014 Signature: <u>[Signature]</u> Full Name: William A. Cynecki Residence: 221 Sylvan Lane Midland, Michigan 48640 Country: United States of America Citizenship: United States of America P.O. Address: Same as Residence Employed By: The Dow Chemical Company Of Country: United States of America
--

At: _____ this _____ day of _____, 20____ Effective as of July 7, 2014 Signature: _____ Full Name: _____ Residence: _____ Country: _____ Citizenship: _____ P.O. Address: _____ Employed By: _____ Of Country: _____
--

[illegible]

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date

At: _____
this _____ day of _____, 20 _____
Signature: _____
Full Name: _____
Residence: _____
Country: _____
Citizenship: _____
P.O. Address: _____
Employed By: _____
Of Country: _____

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

FORM 110 (R 5/97)

INDIVIDUAL ASSIGNMENT AND INVENTOR'S DECLARATION

(with Priority Rights)

I/we verily believe I am/we are the original, first and sole/joint inventor(s) of the subject matter which is embraced by and for which a patent is sought on the invention entitled: **PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL**

which invention was made and invented by me/us out of and in the course of my/our employment with my/our respective employers as stated below my/our name(s). I/we acknowledge that I/we hold the invention and all patent and other rights and powers obtainable or exercisable in respect thereof in trust for our respective employers. As trustee(s), and for good and valuable consideration and/or the remuneration received for my/our work, I/we sell, assign and transfer unto:

Rohm and Haas Company
100 Independence Mall West
Philadelphia, Pennsylvania 19106

an entity organized and existing under the laws of the state of **Delaware** (hereinafter referred to as the "Assignee"); my/our entire right, title and interest throughout the world, in and to the invention and all rights and powers to make applications, including provisional applications when permitted by law, for Letters Patent in its own name, or in the name of its designee (or nominee(s)); and all rights and powers to file any corresponding or equivalent applications in any and all countries, including all rights to claim priority under all United States domestic laws, International Convention(s) and Treaties in the name of Assignee, and do hereby authorize Assignee or its designee to insert here the Priority Number, Filing Date, and Filing Country

Priority Number	Filing Date	Filing Country
62021,350	July 7, 2014	United States of America

of the application, on which the claim for priority will be based; and in and to any Letters Patent that may be issued for the invention in any and all countries. I/we do hereby agree to assist Assignee in the prosecution of the application(s) and in any interference, conflict, opposition or litigation which may arise involving the invention or the patent or patents thereon, and to execute for any and all countries any document relating to applications derived from, corresponding to or equivalent to the above identified application as Assignee may request.

I/we authorize Assignee or its designee to translate this Assignment into all languages necessary; and we request that any such Letters Patent be issued to Assignee; and consent to the recording of this Assignment, or a Notarial True Copy thereof, being under covenant not only that I/we have full power to make the same, but also that such assigned rights are not encumbered by any grant, license, or other right heretofore given.

Subscribed and Declared by me/us:

At: _____
this _____ day of _____, 20____
Effective as of July 7, 2014

Signature: _____
Full Name: Daniele Santos
Residence: Rua Carlos Sattelmayer, 12
12242-450 Sao Jose Dos Campos
BRAZIL
Country: Brazil
Citizenship: Brazil
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: Rohm and Haas Company
Of Country: United States of America

At: COLLEGEVILLE, PA U.S.A.
this 5th day of SEPTEMBER, 2014
Effective as of July 7, 2014

Signature: *Theodore Tysak*
Full Name: Theodore Tysak
Residence: 542 Vestry Drive
Ambler, Pennsylvania 19002
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: Rohm and Haas Company
Of Country: United States of America

At: _____
this _____ day of _____, 20____

Signature: _____
Full Name: Andrea C. Keenan
Residence: 4027 Schoolhouse Lane
Plymouth Meeting, Pennsylvania 19462
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: _____
Employed By: Rohm and Haas Company
Of Country: United States of America

At: _____
this _____ day of _____, 20____

Signature: _____
Full Name: _____
Residence: _____
Country: _____
Citizenship: _____
P.O. Address: _____
Employed By: _____
Of Country: _____

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

FORM 110 (R 5/97)

INDIVIDUAL ASSIGNMENT AND INVENTOR'S DECLARATION

(with Priority Rights)

I/we verily believe I am/we are the original, first and sole/joint inventor(s) of the subject matter which is embraced by and for which a patent is sought on the invention entitled: **PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL**.

which invention was made and invented by me/us out of and in the course of my/our employment with my/our respective employers as stated below my/our name(s). I/we acknowledge that I/we hold the invention and all patent and other rights and powers obtainable or exercisable in respect thereof in trust for our respective employers. As trustee(s), and for good and valuable consideration and/or the remuneration received for my/our work, I/we sell, assign and transfer unto:

Rohm and Haas Company
100 Independence Mall West
Philadelphia, Pennsylvania 19106

an entity organized and existing under the laws of the state of **Delaware** (hereinafter referred to as the "Assignee"), my/our entire right, title and interest throughout the world, in and to the invention and all rights and powers to make applications, including provisional applications when permitted by law, for Letters Patent in its own name, or in the name of its designee (or nominee(s)); and all rights and powers to file any corresponding or equivalent applications in any and all countries, including all rights to claim priority under all United States domestic laws, International Convention(s) and Treaties in the name of Assignee, and do hereby authorize Assignee or its designee to insert here the Priority Number, Filing Date, and Filing Country

Priority Number	Filing Date	Filing Country
62/021,350	July 7, 2014	United States of America

of the application, on which the claim for priority will be based; and in and to any Letters Patent that may be issued for the invention in any and all countries. I/we do hereby agree to assist Assignee in the prosecution of the application(s) and in any interference, conflict, opposition or litigation which may arise involving the invention or the patent or patents thereon, and to execute for any and all countries any document relating to applications derived from, corresponding to or equivalent to the above identified application as Assignee may request.

I/we authorize Assignee or its designee to translate this Assignment into all languages necessary, and we request that any such Letters Patent be issued to Assignee; and consent to the recordal of this Assignment, or a Notarial True Copy thereof, being under covenant not only that I/we have full power to make the same, but also that such assigned rights are not encumbered by any grant, license, or other right heretofore given.

Subscribed and Declared by me/us:

At: _____
this _____ day of _____, 20____
Effective as of July 7, 2014

Signature: _____
Full Name: Daniele Santos
Residence: Rua Carlos Sattelmayer, 12
12242-450 Sao Jose Dos Campos
BRAZIL
Country: Brazil
Citizenship: Brazil
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: Rohm and Haas Company
Of Country: United States of America

At: _____
this _____ day of _____, 20____
Effective as of July 7, 2014

Signature: _____
Full Name: Theodore Tysak
Residence: 542 Vestry Drive
Ambler, Pennsylvania 19002
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: Rohm and Haas Company
Of Country: United States of America

At: Collegeville PA
this 8th day of Sept., 2014

Signature: [Signature]
Full Name: Andrea C. Keenan
Residence: 4027 Schoolhouse Lane
Plymouth Meeting, Pennsylvania 19462
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: _____
Employed By: Rohm and Haas Company
Of Country: United States of America

At: _____
this _____ day of _____, 20____

Signature: _____
Full Name: _____
Residence: _____
Country: _____
Citizenship: _____
P.O. Address: _____
Employed By: _____
Of Country: _____

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/D date.

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/D date.

FORM 110 (R 5/97)

INDIVIDUAL ASSIGNMENT AND INVENTOR'S DECLARATION

(with Priority Rights)

I/we verily believe I am/we are the original, first and sole/joint inventor(s) of the subject matter which is embraced by and for which a patent is sought on the invention entitled: **PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL**.

which invention was made and invented by me/us out of and in the course of my/our employment with my/our respective employers as stated below my/our name(s). I/we acknowledge that I/we hold the invention and all patent and other rights and powers obtainable or exercisable in respect thereof in trust for our respective employers. As trustee(s), and for good and valuable consideration and/or the remuneration received for my/our work, I/we sell, assign and transfer unto:

DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS QUIMICOS LTDA,
Avenida das Nações Unidas, 14171, Diamond Tower
Santo Amaro
Cep. 04794-000 São Paulo - Sp
Brazil

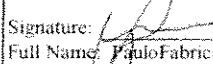
an entity organized and existing under the laws of Brazil (hereinafter referred to as the "Assignee"); my/our entire right, title and interest throughout the world, in and to the invention and all rights and powers to make applications, including provisional applications when permitted by law, for Letters Patent in its own name, or in the name of its designee (or nominee(s)); and all rights and powers to file any corresponding or equivalent applications in any and all countries, including all rights to claim priority under all United States domestic laws, International Convention(s) and Treaties in the name of Assignee, and do hereby authorize Assignee or its designee to insert here the Priority Number, Filing Date, and Filing Country

Priority Number	Filing Date	Filing Country
62/021,350	July 7, 2014	United States of America

of the application, on which the claim for priority will be based; and in and to any Letters Patent that may be issued for the invention in any and all countries. I/we do hereby agree to assist Assignee in the prosecution of the application(s) and in any interference, conflict, opposition or litigation which may arise involving the invention or the patent or patents thereon, and to execute for any and all countries any document relating to applications derived from, corresponding to or equivalent to the above identified application as Assignee may request.

I/we authorize Assignee or its designee to translate this Assignment into all languages necessary; and we request that any such Letters Patent be issued to Assignee; and consent to the recordal of this Assignment, or a Notarial True Copy thereof, being under covenant not only that I/we have full power to make the same, but also that such assigned rights are not encumbered by any grant, license, or other right heretofore given.

Subscribed and Declared by me/us:

At: São Paulo - SP Brazil
 this 19 day of Setember, 20 14
 Effective as of July 7, 2014
 Signature: 
 Full Name: Paulo Fabricio Queiroz Martins
 Residence: Rua Passaros e Flores N°444 apt 64
04704-000 São Paulo - SP
BRAZIL
 Country: Brazil
 Citizenship: Brazil
 P.O. Address: Same as Residence
 Employed By: Dow Brasil Industria E Comercio de
Produtos Quimicos LTDA.
 Of Country: United States of America

At: _____
 this _____ day of _____, 20 _____
 Signature: _____
 Full Name: _____
 Residence: _____
 Country: _____
 Citizenship: _____
 P.O. Address: _____
 Employed By: _____
 Of Country: _____

At: _____
 this _____ day of _____, 20 _____
 Signature: _____
 Full Name: _____
 Residence: _____
 Country: _____
 Citizenship: _____
 P.O. Address: _____
 Employed By: _____
 Of Country: _____

At: _____
 this _____ day of _____, 20 _____
 Signature: _____
 Full Name: _____
 Residence: _____
 Country: _____
 Citizenship: _____
 P.O. Address: _____
 Employed By: _____
 Of Country: _____

This Assignee Acceptance 660 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 660 number.

This Assignee Acceptance 660 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 660 number.

FORM 660

ASSIGNEE ACCEPTANCE

WE, the ASSIGNEE: **ROHM AND HAAS COMPANY**
100 Independence Mall West
Philadelphia, Pennsylvania 19106
United States of America

hereby accept the ASSIGNMENT which is dated: August 29, 2014, September 5, 2014 and September 8, 2014

From, the ASSIGNOR: Daniele Santos, Rua Carlos Sattelmayer, 12, 12242-450 Sao Jose Dos Campos, Brazil, Citizen of Brazil; Theodore Tysak, 542 Vestry Drive, Ambler, Pennsylvania 19002, United States of America, Citizen of United States of America; and Andrea C. Keenan, 4027 Schoolhouse Lane, Plymouth Meeting, Pennsylvania 19462, United States of America, Citizen of United States of America

of the invention entitled:

PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL

without any restrictions and with all rights and obligations deriving therefrom and declare that this confirmation of acceptance shall be deemed a part of the said ASSIGNMENT.

Signed at Midland, Michigan 48674, USA

this 7 day of November, 20 14

CORP.
SEAL

ROHM AND HAAS COMPANY

By:

Darryl P. Frickey
DARRYL P. FRICKEY
 Assistant Secretary

NOTARIAL CERTIFICATE

UNITED STATES OF AMERICA)
 STATE OF MICHIGAN) SS
 County/Parish of Midland)

On this 7 day of November, 2014, personally appeared before me, **DARRYL P. FRICKEY, Assistant Secretary**,

known or identified to me to be the individual described in and who executed the foregoing document and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed by authority of the said entity organized and existing under the laws of **the State of Delaware, United States of America**.

I further certify that said authority, dated **June 1, 2009**, is based on

a **Board Resolution**

which I have seen, appointing the said individual Assistant Secretary with full power to sign the foregoing document on behalf of the said entity and that the purposes for which said document is granted are within the scope of the objects or activities of said entity.

SEAL

Kathy Sue Wertz

Kathy Sue Wertz
 Kathy Sue Wertz
 NOTARY PUBLIC, MIDLAND COUNTY, MICHIGAN
 MY COMMISSION EXPIRES APRIL 07, 2018

This Assignee Acceptance 660 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 660 number.

This Assignee Acceptance 660 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 660 number.

FORM 660

ASSIGNEE ACCEPTANCE

WE, the ASSIGNEE: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC**
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674
United States of America

hereby accept the ASSIGNMENT which is dated: September 5, 2014 and September 18, 2014

From, the ASSIGNOR: Bruce D. Hook, 107 Banyan Drive, Lake Jackson, Texas 77566, United States of America, Citizen of United States of America; Juan Carlos Medina, 51 Sago Court, Lake Jackson, Texas 77566, United States of America, Citizen of United States of America; and William A. Cynecki, 221 Sylvan Lane, Midland, Michigan 48640, United States of America, Citizen of United States of America

of the invention entitled:

PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL

without any restrictions and with all rights and obligations deriving therefrom and declare that this confirmation of acceptance shall be deemed a part of the said ASSIGNMENT.

Signed at Midland, Michigan 48674, USA

this 6 day of November, 20 14

CORP.
SEAL

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

By: Susan M. Zerull

SUSAN M. ZERULL

Authorized Representative

NOTARIAL CERTIFICATE

UNITED STATES OF AMERICA)
 STATE OF MICHIGAN) SS
 County/Parish of Midland)

On this 6 day of November, 20 14, personally appeared before me, **SUSAN M. ZERULL, Authorized Representative**, known or identified to me to be the individual described in and who executed the foregoing document and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed by authority of the said entity organized and existing under the laws of **the State of Delaware, United States of America**.

I further certify that said authority, dated **June 1, 2014**, is based on

A delegation of signature authority of said Limited Liability Company

which I have seen, appointing the said individual Authorized Representative with full power to sign the foregoing document on behalf of the said entity and that the purposes for which said document is granted are within the scope of the objects or activities of said entity.

SEAL

Kathy Sue Wertz

Kathy Sue Wertz
 Kathy Sue Wertz
 Notary Public, State of Michigan
 Midland County, Michigan
 My Commission Expires April 07, 2018

This Assignee Acceptance 660 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 660 number.

This Assigner Acceptance 660 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 660 number.

FORM 660

ASSIGNEE ACCEPTANCE

WE, the ASSIGNEE: **DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS QUIMICOS LTDA**
Avenida das Nações Unidas, 14171, Diamond Tower
Santo Amaro
Cep. 04794-000 São Paulo - Sp
Brazil

hereby accept the ASSIGNMENT which is dated: September 19, 2014

From, the ASSIGNOR: Paulo Fabricio Queiroz Martins, Rua Passaros e Flores N 444 Apt 64,
 04704-000, Sao Paulo - SP, Brazil, Citizen of Brazil

of the invention entitled:

PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL

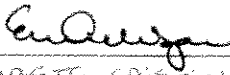
without any restrictions and with all rights and obligations deriving therefrom and declare that this confirmation of acceptance shall be deemed a part of the said ASSIGNMENT.

Signed at São Paulo, Brazil
 this 6th day of November, 20 14

DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS QUIMICOS LTDA.

CORP.
SEAL

By: 
 Name: Fernando Signorini
Diretor

By: 
 Name: ELIZABETE CRISTINA DELAZARI
DIRETORA

VISTO JURIDICO
 Arthur Szterenfeld

SUBSCRIBING WITNESS
AFFIDAVIT OF EXECUTION

(CORPORATE OFFICER)

I, CAROLINA YUKIE IMORI

Whose full post office address is:

AVENIDA DAS NAÇÕES UNIDAS, 14.171, CONDOMINIO ROCHAVERÁ – ED. DIAMOND TOWER, ZIP
CODE 04794-000, CITY OF SÃO PAULO, STATE OF SÃO PAULO, BRAZIL

Make Oath and say that I was personally present and did see:

FERNANDO FERNANDES SIGNORINI and ELIZABETE CRISTINA DELAZARI

of Dow Brasil Industria e Comercio de Produtos Quimicos Ltda.

known or identified to me to be the individual(s) described and who executed the foregoing document and that said individual has full authority to sign the document on behalf of the said corporation and that the purposes for which said document is granted are within the scope of the objectives or activities of said corporation and acknowledge the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

Signed at: SÃO PAULO, BRAZIL

On this 6th day of November 20 14



Subscribing Witness

This Assignment 440 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 440 number.

This Assignment 440 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 440 number.

FORM 440

ASSIGNMENT

(with Priority Rights)

and

INVENTORSHIP DECLARATION

We, ASSIGNOR, of: **DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS QUIMICOS LTDA.**
Avenida das Nações Unidas, 14171, Diamond Tower
Santo Amaro
Cep. 04794-000 São Paulo - Sp
Brazil

an entity **organized and existing under the laws of BRAZIL** do hereby claim and declare that we hold the invention and all patent and other rights and powers obtainable or exercisable in respect thereof from the sole, true and first inventor(s):

Paulo Fabricio Queiroz Martins, Rua Passaros e Flores N 444 Apt 64, 04704-000, Sao Paulo - SP, Brazil, Citizen of Brazil

by an Assignment dated: September 19, 2014 of an invention relating to and entitled:

PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL

We do hereby declare, for good and valuable consideration, received, sell, assign, and transfer unto:

WE, the ASSIGNEE: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC**
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674
United States of America

an entity **organized and existing under the laws of the State of Delaware, United States of America** our entire right, title and interest throughout the world, in and to the invention and all rights and powers to make application for Letters Patent in its own name, or in the name of its nominee; and all rights and powers to file any reissue, divisional, continuing or substitute application and any corresponding applications in any and all countries, including all rights to claim priority under all International Conventions and Treaties in the name of said Assignee, and do hereby authorize said Assignee to insert here the Priority Number, Filing Date, and Filing Country

Priority Number	Filing Date	Filing Country
62/021,350	July 7, 2014	United States of America

of the application on which the priority will be based; and in and to any Letters Patent that may be issued for said invention in any and all countries; and we do hereby agree to assist said Assignee in the prosecution of the said applications and in any interference, conflict, opposition or litigation which may arise involving said invention or the patent or patents thereon, and to execute any reissue, divisional, continuing or substitute application and assent to their making any applications in other countries corresponding to the above and below specifically identified application, as may be requested by said Assignee; and we do hereby authorize said Assignee to insert here the corresponding Application Number, Filing Date, and Filing Country

Application Number	Filing Date	Filing Country

of the corresponding application in any country where that patent property must be entered for recordal of this Assignment, and we do hereby authorize and request that any such Letters Patent be issued to said Assignee in accordance herewith, and consent to the recordal of this Assignment being under covenant, not only that we have full power to make the same, but also that such assigned rights are not encumbered by any grant, license, or other right heretofore given.

Subscribed and Sworn by us at São Paulo, Brazil
 this 6th day of November, 20 14

DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS QUIMICOS LTDA.

CORP.
SEAL

By: Fernando Signorini
 Name: Diretor

By: Elizabete Cristina Delazari
 Name: ELIZABETE CRISTINA DELAZARI
DIRETORA

Attach Notarial Certificate

VISTO JURIDICO
 Arthur Szterenfeld

SUBSCRIBING WITNESS
AFFIDAVIT OF EXECUTION

(CORPORATE OFFICER)

I, CAROLINA YUKIE IMORI

Whose full post office address is:

AVENIDA DAS NAÇÕES UNIDAS, 14.171, CONDOMINIO ROCHAVERÁ - ED. DIAMOND TOWER, ZIP
CODE 04794-000, CITY OF SÃO PAULO, STATE OF SÃO PAULO, BRAZIL

Make Oath and say that I was personally present and did see:

FERNANDO FERNANDES SIGNORINI

of **DOW BRASIL INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE PRODUTOS QUÍMICOS LTDA**

known or identified to me to be the individual(s) described and who executed the foregoing document and that said individual has full authority to sign the document on behalf of the said corporation and that the purposes for which said document is granted are within the scope of the objectives or activities of said corporation and acknowledge the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

Signed at: SÃO PAULO, BRAZIL

On this 6th day of November 20 14



Subscribing Witness

This Assignee Acceptance 660 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 660 number

This Assignee Acceptance 660 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 660 number
FORM 660**ASSIGNEE ACCEPTANCE**

WE, the ASSIGNEE: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC**
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674
United States of America

hereby accept the ASSIGNMENT which is dated: **November 6, 2014**

From, the ASSIGNOR:

DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS
QUIMICOS LTDA.
Avenida das Nações Unidas, 14171, Diamond Tower
Santo Amaro
Cep. 04794-000 São Paulo - Sp
Brazil

of the invention entitled:

PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL

without any restrictions and with all rights and obligations deriving therefrom and declare that this confirmation of acceptance shall be deemed a part of the said ASSIGNMENT.

Signed at Midland, Michigan 48674, USA

this 6 day of November, 20 14

CORP.
SEAL

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

By:

Susan M Zerull

SUSAN M. ZERULL

Authorized Representative

NOTARIAL CERTIFICATE

UNITED STATES OF AMERICA)
 STATE OF MICHIGAN) SS
 County/Parish of Midland)

On this 6 day of November, 20 14, personally appeared before me, **SUSAN M. ZERULL, Authorized Representative**, known or identified to me to be the individual described in and who executed the foregoing document and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed by authority of the said entity organized and existing under the laws of **the State of Delaware, United States of America**.

I further certify that said authority, dated **June 1, 2014**, is based on

A delegation of signature authority of said Limited Liability Company

which I have seen, appointing the said individual Authorized Representative with full power to sign the foregoing document on behalf of the said entity and that the purposes for which said document is granted are within the scope of the objects or activities of said entity.

SEAL

[Signature]

Kathy Sue Wertz

Kathy Sue Wertz
 PUBLIC, MIDLAND COUNTY, MICHIGAN
 COMMISSION EXPIRES APRIL 07, 2018

FORM 110 (R 5/95)

INDIVIDUAL ASSIGNMENT AND INVENTOR'S DECLARATION

(with Priority Rights)

I/we verify believe I am/we are the original, first and sole/joint inventor(s) of the subject matter which is embraced by and for which a patent is sought on the invention entitled: **PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL**.

which invention was made and invented by me/us out of and in the course of my/our employment with my/our respective employers as stated below my/our name(s). I/we acknowledge that I/we hold the invention and all patent and other rights and powers obtainable or exercisable in respect thereof in trust for our respective employers. As trustee(s), and for good and valuable consideration and/or the remuneration received for my/our work, I/we sell, assign and transfer unto:

Dow Global Technologies LLC

2040 Dow Center

Midland, Michigan 48674

an entity organized and existing under the laws of the state of **Delaware** (hereinafter referred to as the "Assignee"); my/our entire right, title and interest throughout the world, in and to the invention and all rights and powers to make applications, including provisional applications when permitted by law, for Letters Patent in its own name, or in the name of its designee (or nominee(s)); and all rights and powers to file any corresponding or equivalent applications in any and all countries, including all rights to claim priority under all United States domestic laws, International Convention(s) and Treaties in the name of Assignee, and do hereby authorize Assignee or its designee to insert here the Priority Number, Filing Date, and Filing Country

Priority Number	Filing Date	Filing Country
61/904,819	November 15, 2013	United States of America

of the application, on which the claim for priority will be based; and in and to any Letters Patent that may be issued for the invention in any and all countries. I/we do hereby agree to assist Assignee in the prosecution of the application(s) and in any interference, conflict, opposition or litigation which may arise involving the invention or the patent or patents thereon, and to execute for any and all countries any document relating to applications derived from, corresponding to or equivalent to the above identified application as Assignee may request.

I/we authorize Assignee or its designee to translate this Assignment into all languages necessary; and we request that any such Letters Patent be issued to Assignee; and consent to the recordal of this Assignment, or a Notarial True Copy thereof, being under covenant not only that I/we have full power to make the same, but also that such assigned rights are not encumbered by any grant, license, or other right heretofore given.

Subscribed and Declared by me/us:

At: Essex, MA
this 6th day of December, 20 13
Effective as of Effective as of November 15, 2013
Signature: [Signature]
Full Name: Bruce D. Hook
Residence: 107 Banyan Drive
Lake Jackson, Texas 77566
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: The Dow Chemical Company
Of Country: United States of America

At: Freeport, TX
this 4th day of December, 2013
Effective as of Effective as of November 15, 2013
Signature: [Signature]
Full Name: Juan Carlos Medina
Residence: 51 Sago Court
Lake Jackson, Texas 77566
Country: United States of America
Citizenship: Colombia
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: The Dow Chemical Company
Of Country: United States of America

At: _____
this _____ day of _____, 20____
Effective as of _____
Signature: _____
Full Name: _____
Residence: _____
Country: _____
Citizenship: _____
P.O. Address: _____
Employed By: _____
Of Country: _____

At: _____ day of _____, 20____

Signature: _____

Full Name: _____

Residence: _____

Country: _____

Citizenship: _____

P.O. Address: _____

Employed By: _____

Of Country: _____

FORM 110 (R.5/97)

INDIVIDUAL ASSIGNMENT AND INVENTOR'S DECLARATION

(with Priority Rights)

I/we verily believe I am/we are the original, first and sole/joint inventor(s) of the subject matter which is embraced by and for which a patent is sought on the invention entitled: **PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL**

which invention was made and invented by me/us out of and in the course of my/our employment with my/our respective employers as stated below my/our name(s). I/we acknowledge that I/we hold the invention and all patent and other rights and powers obtainable or exercisable in respect thereof in trust for our respective employers. As trustee(s), and for good and valuable consideration and/or the remuneration received for my/our work, I/we sell, assign and transfer unto:

Rohm and Haas Company
100 Independence Mall West
Philadelphia, Pennsylvania 19106

an entity organized and existing under the laws of the state of Delaware (hereinafter referred to as the "Assignee"); my/our entire right, title and interest throughout the world, in and to the invention and all rights and powers to make applications, including provisional applications when permitted by law, for Letters Patent in its own name, or in the name of its designee (or nominee(s)); and all rights and powers to file any corresponding or equivalent applications in any and all countries, including all rights to claim priority under all United States domestic laws, International Convention(s) and Treaties in the name of Assignee, and do hereby authorize Assignee or its designee to insert here the Priority Number, Filing Date, and Filing Country

Priority Number	Filing Date	Filing Country
61/904,619	November 15, 2013	United States of America

of the application, on which the claim for priority will be based; and in and to any Letters Patent that may be issued for the invention in any and all countries. I/we do hereby agree to assist Assignee in the prosecution of the application(s) and in any interference, conflict, opposition or litigation which may arise involving the invention or the patent or patents thereon, and to execute for any and all countries any document relating to applications derived from, corresponding to or equivalent to the above identified application as Assignee may request.

I/we authorize Assignee or its designee to translate this Assignment into all languages necessary; and we request that any such Letters Patent be issued to Assignee; and consent to the recordal of this Assignment, or a Notarial True Copy thereof, being under covenant not only that I/we have full power to make the same, but also that such assigned rights are not encumbered by any grant, license, or other right heretofore given.

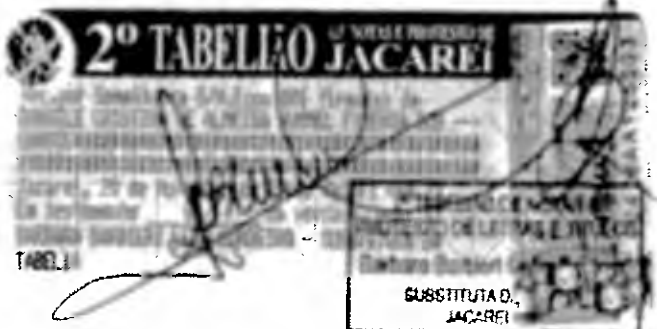
Subscribed and Declared by me/us:

At: Sao Jose dos Campos
this 30 day of NOVEMBER, 20 13
Effective as of November 15, 2013
Signature: Daniele Cristina A. H. Pimenta Santos
Full Name: Daniele Cristina A. H. Pimenta Santos
Residence: R. Carlos Sattelmayer, 12
J. Esplanada II. Sao Jose dos Campos
12242-450
BRAZIL
Country: Brazil
Citizenship: Brazil
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: RH Quimica LTDA
Of Country: United States of America

At: _____
this _____ day of _____, 20 _____
Effective as of November 15, 2013
Signature: _____
Full Name: Theodore Tysak
Residence: 542 Vestry Drive
Ambler, Pennsylvania 19002
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: Rohm and Haas Company
Of Country: United States of America

At: _____
this _____ day of _____, 20 _____
Signature: _____
Full Name: _____
Residence: _____
Country: _____
Citizenship: _____
P.O. Address: _____
Employed By: _____
Of Country: _____

At: _____
this _____ day of _____, 20 _____
Signature: _____
Full Name: _____
Residence: _____
Country: _____
Citizenship: _____
P.O. Address: _____
Employed By: _____
Of Country: _____



This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

This Assignment 110 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and R/Date.

FORM 110 (R 5/97)

INDIVIDUAL ASSIGNMENT AND INVENTOR'S DECLARATION

(with Priority Rights)

I/we verily believe I am/we are the original, first and sole/joint inventor(s) of the subject matter which is embraced by and for which a patent is sought on the invention entitled: **PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL**

which invention was made and invented by me/us out of and in the course of my/our employment with my/our respective employers as stated below my/our name(s). I/we acknowledge that I/we hold the invention and all patent and other rights and powers obtainable or exercisable in respect thereof in trust for our respective employers. As trustee(s), and for good and valuable consideration and/or the remuneration received for my/our work, I/we sell, assign and transfer unto:

Rohm and Haas Company
100 Independence Mall West
Philadelphia, Pennsylvania 19106

an entity organized and existing under the laws of the state of **Delaware** (hereinafter referred to as the "Assignee"); my/our entire right, title and interest throughout the world, in and to the invention and all rights and powers to make applications, including provisional applications when permitted by law, for Letters Patent in its own name, or in the name of its designee (or nominee(s)); and all rights and powers to file any corresponding or equivalent applications in any and all countries, including all rights to claim priority under all United States domestic laws, International Convention(s) and Treaties in the name of Assignee, and do hereby authorize Assignee or its designee to insert here the Priority Number, Filing Date, and Filing Country

Priority Number	Filing Date	Filing Country
61/904,619	November 15, 2013	United States of America

of the application, on which the claim for priority will be based; and in and to any Letters Patent that may be issued for the invention in any and all countries. I/we do hereby agree to assist Assignee in the prosecution of the application(s) and in any interference, conflict, opposition or litigation which may arise involving the invention or the patent or patents thereon, and to execute for any and all countries any document relating to applications derived from, corresponding to or equivalent to the above identified application as Assignee may request.

I/we authorize Assignee or its designee to translate this Assignment into all languages necessary; and we request that any such Letters Patent be issued to Assignee; and consent to the recordal of this Assignment, or a Notarial True Copy thereof, being under covenant not only that I/we have full power to make the same, but also that such assigned rights are not encumbered by any grant, license, or other right heretofore given.

Subscribed and Declared by me/us:

At: _____
this _____ day of _____, 20 _____
Effective as of November 15, 2013

Signature: _____
Full Name: Daniele Santos
Residence: Rua Marcos Pereira 228
Apto 61
05642-020 Sao Paulo
BRAZIL
Country: Brazil
Citizenship: Brazil
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: RH Quimica LTDA
Of Country: United States of America

At: SPRING HOUSE, PA, USA
this 20th day of NOVEMBER, 20 13
Effective as of November 15, 2013

Signature: Theodore Tysak
Full Name: Theodore Tysak
Residence: 542 Vestry Drive
Ambler, Pennsylvania 19002
Country: United States of America
Citizenship: United States of America
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: Rohm and Haas Company
Of Country: United States of America

At: _____
this _____ day of _____, 20 _____

Signature: _____
Full Name: _____
Residence: _____
Country: _____
Citizenship: _____
P.O. Address: _____
Employed By: _____
Of Country: _____

At: _____
this _____ day of _____, 20 _____

Signature: _____
Full Name: _____
Residence: _____
Country: _____
Citizenship: _____
P.O. Address: _____
Employed By: _____
Of Country: _____

This Assignment 110 is in the English language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and X-Data.

This Assignment 110 is in the English language and has the same meaning in other languages with the same 110 number and X-Data.

FORM 110 (R 5/97)

INDIVIDUAL ASSIGNMENT AND INVENTOR'S DECLARATION

(with Priority Rights)

I/we verily believe I am/we are the original, first and sole/joint inventor(s) of the subject matter which is embraced by and for which a patent is sought on the invention entitled: **PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL**

which invention was made and invented by me/us out of and in the course of my/our employment with my/our respective employers as stated below my/our name(s). I/we acknowledge that I/we hold the invention and all patent and other rights and powers obtainable or exercisable in respect thereof in trust for our respective employers. As trustee(s), and for good and valuable consideration and/or the remuneration received for my/our work, I/we sell, assign and transfer unto:

Dow Brasil S.A.
Avenida das Nações Unidas, 14171
Santo Amaro
Cep. 04794-000 São Paulo - Sp
BRAZIL

an entity organized and existing under the laws of the state of (hereinafter referred to as the "Assignee"); my/our entire right, title and interest throughout the world, in and to the invention and all rights and powers to make applications, including provisional applications when permitted by law, for Letters Patent in its own name, or in the name of its designee (or nominee(s)); and all rights and powers to file any corresponding or equivalent applications in any and all countries, including all rights to claim priority under all United States domestic laws, International Convention(s) and Treaties in the name of Assignee, and do hereby authorize Assignee or its designee to insert here the Priority Number, Filing Date, and Filing Country

Priority Number	Filing Date	Filing Country
61/904,619	November 15, 2013	United States of America

of the application, on which the claim for priority will be based; and in and to any Letters Patent that may be issued for the invention in any and all countries. I/we do hereby agree to assist Assignee in the prosecution of the application(s) and in any interference, conflict, opposition or litigation which may arise involving the invention or the patent or patents thereon, and to execute for any and all countries any document relating to applications derived from, corresponding to or equivalent to the above identified application as Assignee may request.

I/we authorize Assignee or its designee to translate this Assignment into all languages necessary; and we request that any such Letters Patent be issued to Assignee; and consent to the recordal of this Assignment, or a Notarial True Copy thereof, being under covenant not only that I/we have full power to make the same, but also that such assigned rights are not encumbered by any grant, license, or other right heretofore given.

Subscribed and Declared by me/us:

At: SÃO PAULO
this 1 day of DECEMBER, 20 13
Effective as of November 15, 2013

Signature: [Signature]
Full Name: Paulo Martins
Residence: Street Passaros e Flores 444 apt 64, Jd das
Arcadas, 04704000, São Paulo
BRAZIL
Country: Brazil
Citizenship: Brazil
P.O. Address: Same as Residence
Employed By: Dow Brasil S.A.
Of Country: United States of America

At: _____
this _____ day of _____, 20 _____

Signature: _____
Full Name: _____
Residence: _____
Country: _____
Citizenship: _____
P.O. Address: _____
Employed By: _____
Of Country: _____

At: _____
this _____ day of _____, 20 _____

Signature: _____
Full Name: _____
Residence: _____
Country: _____
Citizenship: _____
P.O. Address: _____
Employed By: _____
Of Country: _____

At: _____
this _____ day of _____, 20 _____

Signature: _____
Full Name: _____
Residence: _____
Country: _____
Citizenship: _____
P.O. Address: _____
Employed By: _____
Of Country: _____

13.º TABELÃO DE NOTAS DE SÃO PAULO - SP - Del. AVELINO LUIS MARQUES
RUA PRINCESA ISABEL, 383 - BROOKLIN PAULISTA - CEP 04601-001 - TEL/FAX: (11) 5041-7622
Reconhecido Por Semelhança S/O Econômico, X(S) FIrma(S) de
PAULO FABRICIO OLIVEIRA MARTINS (438340).

São Paulo, 05 de Dezembro de 2013. Em Test. _____ da verdade.
ANDRE BARROS DA SILVA - ESCRIVÃO
ANDRE BARROS DA SILVA - ESCRIVÃO
Válido somente com o Selo de Autenticidade - Nº 0025/051213
Valores R\$ 4,25



13º Tabelião de Notas da Capital - SP
Este documento, para produzir efeito no Brasil e para valer contra terceiros, deverá ser levado em vernáculo - registrada a tradução em Cartório de Registro de Títulos e Documentos (Item 67-1 - Seção VII - Cap. XIV das Normas de Serviços de C.G.J. aprov. pelo Prov. 5/8).

This Assignee Acceptance 660 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 660 number.

This Assignee Acceptance 660 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 660 number.

FORM 660

ASSIGNEE ACCEPTANCE

WE, the ASSIGNEE: **DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS QUIMICOS LTDA. (FORMERLY KNOWN AS DOW BRASIL S.A.)**
Avenida das Nações Unidas, 14171, Diamond Tower
Santo Amaro
Cep. 04794-000 São Paulo - Sp
Brazil

hereby accept the ASSIGNMENT which is dated: December 1, 2013

From, the ASSIGNOR: Paulo Martins, Street Passaros e Flores 444 apt 64, Jd das Arcacias, 04704000, Sao Paulo, Brazil, Citizen of Brazil

of the invention entitled:

PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL

without any restrictions and with all rights and obligations deriving therefrom and declare that this confirmation of acceptance shall be deemed a part of the said ASSIGNMENT.

Signed at São Paulo
 this 23rd day of May, 20 14

DOW BRASIL INDUSTRIA E COMERCIO DE PRODUTOS QUIMICOS LTDA. (FORMERLY KNOWN AS DOW BRASIL S.A.)

CORP.
SEAL

By: Elizabeth Delazari
 Name: Elizabeth Delazari
 Diretora

By: Fernando Signorini
 Name: Fernando Signorini
 Diretor

VISTO JURÍDICO
 Arthur Szterenfeld

SUBSCRIBING WITNESS

AFFIDAVIT OF EXECUTION

(CORPORATE OFFICER)

I, Carolina Yukie Imori

Whose full post office address is: AV. DAS NAÇÕES UNIDAS, 14171
CONDOMÍNIO ZOCHAUERÁ - ED. DIAMOND TOWER
BAIRRO SANTO AMARO, SÃO PAULO / SP, BRASIL
CEP 04794-000

Make Oath and say that I was personally present and did see:

Elizabeth Delazari and Fernando Signorini

of Dow Brasil Industria e Comercio de Produtos Quimicos Ltda. (Formerly known as Dow Brasil S. A.)

known or identified to me to be the individual(s) described and who executed the foregoing document and that said individual has full authority to sign the document on behalf of the said corporation and that the purposes for which said document is granted are within the scope of the objectives or activities of said corporation and acknowledge the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

Signed at: São Paulo

On this 23rd day of May 20 14

Carolina Imori
Subscribing Witness

This Assignment 440 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 440 number.

~~VISTO JURIDICO~~
Arthur Szterenfeld

SUBSCRIBING WITNESS

AFFIDAVIT OF EXECUTION

(CORPORATE OFFICER)

I, Carolina Myukie Imori

Whose full post office address is: AV. DAS NAÇÕES UNIDAS, 14.171
CONDOMÍNIO ROCHAVERÁ - ED DIAMOND TOWER
BAIRRO SANTO AMARO, SÃO PAULO/SP, BRASIL
CEP 04794-000

Make Oath and say that I was personally present and did see:

Elizabeth Delgari and Fernando Signorini

of Dow Brasil Industria e Comercio de Produtos Quimicos Ltda. (Formerly known as Dow Brasil S. A.)

known or identified to me to be the individual(s) described and who executed the foregoing document and that said individual has full authority to sign the document on behalf of the said corporation and that the purposes for which said document is granted are within the scope of the objectives or activities of said corporation and acknowledge the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed.

Signed at: Sao Paulo

On this 23rd day of May 20 14

Imori
Subscribing Witness

This Assignee Acceptance 660 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 660 number

This Assignee Acceptance 660 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 660 number
FORM 660**ASSIGNEE ACCEPTANCE**

WE, the ASSIGNEE: **THE DOW CHEMICAL COMPANY**
2030 Dow Center
Midland, Michigan 48674
United States of America

hereby accept the ASSIGNMENT which is dated: **May 23, 2014**

From, the ASSIGNOR:

DOW BRASIL INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE PRODUTOS
QUÍMICOS LTDA.(FORMERLY KNOWN AS DOW BRASIL S.A.)
Avenida das Nações Unidas, 14171, Diamond Tower
Santo Amaro
Cep. 04794-000 São Paulo - Sp
Brazil

of the invention entitled:

PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL

without any restrictions and with all rights and obligations deriving therefrom and declare that this confirmation of acceptance shall be deemed a part of the said ASSIGNMENT.

Signed at Midland, Michigan 48674, USA

this Both day of May, 20 14

CORP.
SEAL

THE DOW CHEMICAL COMPANY

By:

Darryl P. Frickey
DARRYL P. FRICKEY
Authorized Representative

NOTARIAL CERTIFICATE

UNITED STATES OF AMERICA)
 STATE OF MICHIGAN) SS
 County/Parish of Midland)

On this Both day of May, 20 14, personally appeared
 before me, **DARRYL P. FRICKEY, Authorized Representative,**

known or identified to me to be the individual described in and who executed the foregoing document
 and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed by
 authority of the said entity organized and existing under the laws of **the State of Delaware, United**
States of America.

I further certify that said authority, dated **July 12, 2013**, is based on

a Certified Resolution

which I have seen, appointing the said individual Authorized Representative with full power to sign
 the foregoing document on behalf of the said entity and that the purposes for which said document is
 granted are within the scope of the objects or activities of said entity.

Rebecca Sue Hollingshead

SEAL

Rebecca Sue Hollingshead
 NOTARY PUBLIC, MIDLAND COUNTY, MICHIGAN
 MY COMMISSION EXPIRES November 22, 2018

This Assignment 440 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 440 number.

This Assignment 440 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 440 number.

FORM 440

ASSIGNMENT (with Priority Rights) and INVENTORSHIP DECLARATION

We, ASSIGNOR, of: **THE DOW CHEMICAL COMPANY**
2030 Dow Center
Midland, Michigan 48674
United States of America

an entity organized and existing under the laws of the State of Delaware, United States of America do hereby claim and declare that we hold the invention and all patent and other rights and powers obtainable or exercisable in respect thereof from the sole, true and first inventor(s).

Paulo Martins, Av. Jurubatuba, Bloco C1, 04583-100 Sao Paulo, Brazil, Citizen of Brazil

by an Assignment dated: December 1, 2013 of an invention relating to and entitled:

PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL

We do hereby declare, for good and valuable consideration, received, sell, assign, and transfer unto:

WE, the ASSIGNEE: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC**
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674
United States of America

an entity organized and existing under the laws of the State of Delaware, United States of America our entire right, title and interest throughout the world, in and to the invention and all rights and powers to make application for Letters Patent in its own name, or in the name of its nominee; and all rights and powers to file any reissue, divisional, continuing or substitute application and any corresponding applications in any and all countries, including all rights to claim priority under all International Conventions and Treaties in the name of said Assignee, and do hereby authorize said Assignee to insert here the Priority Number, Filing Date, and Filing Country

Priority Number	Filing Date	Filing Country
61/904,619	November 15, 2013	United States of America

of the application on which the priority will be based; and in and to any Letters Patent that may be issued for said invention in any and all countries; and we do hereby agree to assist said Assignee in the prosecution of the said applications and in any interference, conflict, opposition or litigation which may arise involving said invention or the patent or patents thereon, and to execute any reissue, divisional, continuing or substitute application and assent to their making any applications in other countries corresponding to the above and below specifically identified application, as may be requested by said Assignee; and we do hereby authorize said Assignee to insert here the corresponding Application Number, Filing Date, and Filing Country

Application Number	Filing Date	Filing Country

of the corresponding application in any country where that patent property must be entered for recordal of this Assignment; and we do hereby authorize and request that any such Letters Patent be issued to said Assignee in accordance herewith, and consent to the recordal of this Assignment being under covenant, not only that we have full power to make the same, but also that such assigned rights are not encumbered by any grant, license, or other right heretofore given.

Subscribed and Sworn by us at **Midland, Michigan 48674, USA**

this 30th day of May, 20 14

THE DOW CHEMICAL COMPANY

By: D.P. Frickey
DARRYL P. FRICKEY
Authorized Representative

Attach Notarial Certificate

• 540 • 550 • 560 • 570 • 580 • 590 • 600 • 610 • 620 • 630 • 640 • 650 • 660 • 670 • 680 • 690 • 700 • 710 • 720 • 730 • 740 • 750 • 760 • 770 • 780 • 790 • 800 • 810 • 820 • 830 • 840 • 850 • 860 • 870 • 880 • 890 • 900 • 910 • 920 • 930 • 940 • 950 • 960 • 970 • 980 • 990 •

Rebecca Sue Hollingshead
NOTARY PUBLIC, MIDLAND COUNTY, MICHIGAN
MY COMMISSION EXPIRES November 25, 2018

This Assignee Acceptance 660 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 660 number.

This Assignee Acceptance 660 is in the ENGLISH language and has the same meaning in other languages with the same 660 number
FORM 660

ASSIGNEE ACCEPTANCE

WE, the ASSIGNEE: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC**
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674
United States of America

hereby accept the ASSIGNMENT which is dated: May 30, 2014

From, the ASSIGNOR:

THE DOW CHEMICAL COMPANY
2030 Dow Center
Midland, Michigan 48674
United States of America

of the invention entitled:

PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL

without any restrictions and with all rights and obligations deriving therefrom and declare that this confirmation of acceptance shall be deemed a part of the said ASSIGNMENT.

Signed at Midland, Michigan 48674, USA
 this 2 day of June, 20 14

CORP.
SEAL

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

By:

Susan M. Zerull
SUSAN M. ZERULL

Authorized Representative

NOTARIAL CERTIFICATE

UNITED STATES OF AMERICA)
 STATE OF MICHIGAN) SS
 County/Parish of Midland)

On this 2 day of June, 20 14, personally appeared before me, **SUSAN M. ZERULL, Authorized Representative**, known or identified to me to be the individual described in and who executed the foregoing document and acknowledged the same as a free act and deed for uses and purposes therein expressed by authority of the said entity organized and existing under the laws of **the State of Delaware, United States of America**.

I further certify that said authority, dated **June 1, 2012**, is based on

A delegation of signature authority of said Limited Liability Company

which I have seen, appointing the said individual Authorized Representative with full power to sign the foregoing document on behalf of the said entity and that the purposes for which said document is granted are within the scope of the objects or activities of said entity.

SEAL

Kathy Sue Wertz
Kathy Sue Wertz
 NOTARY PUBLIC, MIDLAND COUNTY, MICHIGAN
 MY COMMISSION EXPIRES APRIL 07, 2018

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY
(PCT Rule 43*bis*.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/US2014/064286

International filing date (day/month/year)
06.11.2014

Priority date (day/month/year)
15.11.2013

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

Applicant
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC

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 43 <i>bis</i> .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 66.1 *bis*(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.

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

Telephone No. +49 89 2399-0



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>2-8, 10-12, 15</u>
	No: Claims	<u>1, 9, 13, 14</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-15</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-15</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

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

Re Item V

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

1. Reference is made to the following documents:

- D1** WO 2013/158306 A1 (SOANE ENERGY LLC [US]) 24 October 2013 (2013-10-24)
- D2** WO 2008/131540 A1 (TRICAN WELL SERVICE LTD [CA]; ZHANG KEWEI [CA]) 6 November 2008 (2008-11-06)
- D3** WO 2013/112251 A1 (PREFERRED UNLTD INC [US]) 1 August 2013 (2013-08-01)

2. The present application does not meet the criteria of Article 33(2) PCT, because the subject-matter of independent claims 1, 9, 13 and 14 is not new.

Documents D1 to D3 disclose (cf. D1: page 4, paragraph [0011] through page 7, paragraph [0025], page 8, paragraph [0040] through page 9, paragraph [0042], page 34, paragraph [00113] through page 36, paragraph [00120], page 58, Example 37, claims; D2: page 4, paragraph [00016] through page 7, paragraph [00028], Examples, claims; D3: page 2, paragraph [0007] through page 7, paragraph [0028], Example 2, claims) proppants for use in hydraulic fracturing according to present claim 1 and processes for making said proppants according to present claim 13.

Document D1 also discloses a proppant for use in hydraulic fracturing and a method for reducing dust generation as recited in present claims 9 and 14.

3. Dependent claims 2-8, 10-12 and 15 do not appear to contain any additional features which, in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements of the PCT in respect of novelty and/or inventive step, since these features are either known from the prior art or they constitute the general knowledge of the person skilled in the art.

Re Item VII

Certain defects in the international application

Claim 9 comprises all the features of claim 1 and is therefore not appropriately formulated as a claim dependent on the latter (Rule 6.4 PCT).

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 75583-WO-PCT	FOR FURTHER ACTION		See Form PCT/IPEA/416
International application No. PCTUS2014/064286	International filing date (<i>day/month/year</i>) 06.11.2014	Priority date (<i>day/month/year</i>) 15.11.2013	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. C09K8/80			
Applicant DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC			
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ (<i>sent to the applicant and to the International Bureau</i>) a total of <u>5</u> sheets, as follows: ☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority, unless those sheets were superseded or cancelled, and any accompanying letters (see Rules 46.5, 66.8, 70.16, 91.2, and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets containing rectifications, where the decision was made by this Authority not to take them into account because they were not authorized by or notified to this Authority at the time when this Authority began to draw up this report, and any accompanying letters (Rules 66.4bis, 70.2(e), 70.16 and 91.2). ☐ superseded sheets and any accompanying letters, where this Authority either considers that the superseding sheets contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, or the superseding sheets were not accompanied by a letter indicating the basis for the amendments in the application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box (see Rule 70.16(b)). b. ☐ (<i>sent to the International Bureau only</i>) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing, in the form of an Annex C/ST.25 text file, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see paragraph 3ter of Annex C of the Administrative Instructions).			
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned conclusion under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☒ Box No. VII Certain defects in the international application ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application			
Date of submission of the demand 19.08.2015		Date of completion of this report 04.11.2015	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Fax: +49 89 2399 - 4465		Authorized officer Nemes, Csaba A. Telephone No. +49 89 2399-7223	



**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/US2014/064286

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the **language**, this report is based on
- ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a) and (b))
2. With regard to the **elements*** of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report):*

Description, Pages

1-32 as originally filed

Claims, Numbers

1-15 filed with telefax on 19-08-2015

Drawings, Sheets

1/1 as originally filed

- ☐ a sequence listing - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.
3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since either they are considered to go beyond the disclosure as filed, or they were not accompanied by a letter indicating the basis for the amendments in the application as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rules 70.2(c) and (c-bis)):
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing (*specify*):
5. ☐ This report has been established:
- ☐ taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rules 66.1(d-bis) and 70.2(e)).
 - ☐ without taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91(Rules 66.4bis and 70.2(e)).

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/US2014/064286

6. ☒ With regard to top-up searches (Rules 66.1 *ter* and 70.2(f)):
- ☒ A top-up search was carried out by this Authority on 20.10.2015 (all discovered documents are listed in the Supplemental Box Relating to Top-up Search).
 - ☐ Additional relevant documents have been discovered during the top-up search.
 - ☐ No top-up search was carried out by this Authority because it would serve no useful purpose.
7. ☐ Supplementary international search report(s) from Authority(ies) has/have been received and taken into account in establishing this report (Rule 45bis.8(b) and (c)).

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

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

1. Statement

Novelty (N)	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 (Rule 70.7):

see separate sheet

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

Re Item V

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

1. Reference is made to the following documents:

- D1** WO 2013/158306 A1 (SOANE ENERGY LLC [US]) 24 October 2013 (2013-10-24)
- D2** WO 2008/131540 A1 (TRICAN WELL SERVICE LTD [CA]; ZHANG KEWEI [CA]) 6 November 2008 (2008-11-06)
- D3** WO 2013/112251 A1 (PREFERRED UNLTD INC [US]) 1 August 2013 (2013-08-01)

2. Novelty

The subject-matter of independent claims 1, 9, 13 and 14 is considered to be novel, since the proppant for use in hydraulic fracturing, the process for making said proppant and the method for reducing dust generation claimed therein are not disclosed in the cited prior art.

Therefore, claims 1-15 fulfil the requirements of Article 33(2) PCT.

3. Inventive Step

Documents D1 to D3 disclose (cf. D1: page 4, paragraph [0011] through page 7, paragraph [0025], page 8, paragraph [0040] through page 9, paragraph [0042], page 34, paragraph [00113] through page 36, paragraph [00120], page 58, Example 37, claims; D2: page 4, paragraph [00016] through page 7, paragraph [00028], Examples, claims; D3: page 2, paragraph [0007] through page 7, paragraph [0028], Example 2, claims) a proppant for use in hydraulic fracturing and processes for making said proppant. Document D1 also discloses a method for reducing dust generation when using said proppant.

Of these documents, D1 is considered to be the most relevant. This document discloses modified proppants for use in hydraulic fracturing, comprising a proppant particle and a hydrogel coating, wherein the hydrogel coating localizes on the surface of the proppant particle to produce the modified proppant. The coating can optionally contain a small amount of a surfactant.

The subject-matter of independent claim 1 is distinguished from this closest prior art through the following features:

- according to present claim 1, the coating is made from a water insoluble emulsion polymer binder and the coating contains at least 2 wt% of a surfactant.

The objective technical problem to be solved by the present invention may therefore be regarded as to provide further proppants for use in hydraulic fracturing comprising a proppant particle and a coating.

The Applicant has solved the objective technical problem in an inventive manner. Since it would not be obvious for the person skilled in the art that the coating disposed on the surface of the particle comprising the combination of a water insoluble emulsion polymer binder and at least 2 wt% of a surfactant would provide improved dust control (Formulation 2 vs Formulations 24 and 25), the subject-matter of present claim 1 appears to involve an inventive step. Therefore, claims 1-15 fulfil the requirements of Article 33(3) PCT.

Re Item VII

Certain defects in the international application

Claim 9 comprises all the features of claim 1 and is therefore not appropriately formulated as a claim dependent on the latter (Rule 6.4 PCT).

**IN THE EUROPEAN PATENT OFFICE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINING AUTHORITY (IPEA/EP)**

Applicant(s):	DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC AND ROHM AND HAAS COMPANY
International Application No.:	PCT/US2014/064286
International Filing Date:	3 September 2014
For:	Proppants With Improved Dust Control
Applicant Ref. No.:	75583-WO-PCT
Authorized Officer:	José-Antonio Almalé Murillo

RESPONSE TO WRITTEN OPINION

Dear Sir or Madam:

This is in response to the first Written Opinion by the International Searching Authority mailed on 5 March 2015. A Demand requesting substantive examination is submitted concurrently with this Response to Written Opinion. Further, please enter the amendments to the claims shown in the attached replacement sheets (clean and marked-up versions are included) under PCT Article 34 and please reconsider the application in view of the following remarks.

REMARKS

Claim 1 has been amended to specify that the polymer binder is a water insoluble emulsion polymer. Support for this amendment can be found in the description at page 11, lines 15-16. Claims 1-15 remain pending.

Regarding Item V of the Written Opinion, Applicants respectfully submit that claims 1, 9, 13, and 14 are novel over the cited references. The claims require the presence of at least 2 weight percent of a surfactant (and up to 65 weight percent) in the aqueous coating composition from which the coating is formed. In addition, the claimed binder is a water insoluble emulsion polymer. One or more of the claimed features is missing from each reference.

The composition of D1 (WO 2013/158306) contains a water swellable hydrogel coating that can be made from a water soluble polymer. See D1, abstract. D1 does not disclose a coating that is made from a water insoluble emulsion polymer, as presently claimed. Moreover, when surfactant is present in the coating composition of D1, its amount is significantly less than the minimum 2 weight percent of the present claims. See, for instance, Example 37 (paragraph

[00206]) of D1, where only 0.6 mM of hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) surfactant is present. D1, therefore, does not disclose the claimed invention.

D2 (WO 2008/131540) concerns an aqueous slurry composition that includes a particulate, an aqueous carrier fluid, a chemical compound that renders the particulate surface hydrophobic, and a small amount of an oil. D2, abstract. D2, like D1, does not disclose a coating that is made from water insoluble emulsion polymer, as presently claimed. In addition, as with D1, when surfactant is present in the composition of D2, its amount is significantly less than the minimum 2 weight percent required by the present claims. See, for instance, D2's Example 1 (paragraph [00042]), where only 1 mL of a surfactant is used in a formulation containing 1000 ml of water. Consequently, D2 does not disclose the claimed invention.

D3 (WO 2013/112251) relates to proppants with a polyurethane coating that is prepared from a polyol and polyurethane. See D3, abstract. The reference does not disclose a coating made from a water insoluble emulsion polymer, as presently claimed. Also, the amount of surfactant, when present in D3's compositions, does not meet the amounts required by the present claims. See, for instance, D3, Example 2 (paragraph [0098] and Table 2). Accordingly, D3 does not disclose the claimed invention.

For at least the above reasons, Applicants submit that the claimed invention is novel over the cited references.

The claimed invention is also inventive over D1, D2, and D3. The invention is based on the discovery that proppant particles that are coated with a specific coating composition, as claimed, exhibit low dust formation, a highly desirable feature in the hydraulic fracturing industry. The coating composition, from which the coating on the proppant particle is made, contains water, a water insoluble emulsion polymer binder, and a surfactant. The minimum amount of surfactant present in the composition, at 2 weight percent, is significantly higher than typical use levels for surfactants as evidenced, for instance, by the amounts found in D1, D2, and D3 per the discussion above.

Applicants have discovered that the combination of the water insoluble emulsion polymer binder and the relatively high concentration of surfactant provides a low dust particle. Use of the binder without the surfactant, or the surfactant without the binder, does not provide equivalently favorable results. This is shown, for instance, in Table 17 of the description (page 30) and the accompanying text. In particular, a higher amount of dust formation is observed with

Formulation 24 (surfactant only) and Formulation 25 (polymer only) compared to Formulation 2, containing both surfactant and polymer.

None of the cited references would lead a skilled artisan to the claimed invention. The presence of surfactant in the references' compositions is, at most, optional. Moreover, when it is used, the amounts do not meet those presently claimed. Moreover, none of the references points to the water insoluble polymer binders of the present invention, or that the combination of the binder and the surfactant would provide better dust control, compared to when the materials are used separately, as discussed above. The skilled artisan, therefore, would not have arrived at the claimed invention based on the teachings of D1, D2, and D3. Consequently, the claims are inventive over the references.

In consideration of the above, it is submitted that the claims are novel and inventive over the cited references and withdrawal of all rejections is therefore requested. A favorable International Preliminary Report on Patentability (IPRP) is respectfully solicited.

Respectfully submitted,

By: 

Raef M. Shaltout
Registration No. 45,092
Phone No.: (989) 638-2042

19 August 2015

P.O. Box 1967
Midland, MI 48641-1967

REPLACEMENT SHEET

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A proppant for use in hydraulic fracturing, comprising:
 - a particle; and
 - a coating disposed on the particle that is formed from an aqueous coating composition, the aqueous coating composition comprising, based on the total weight of the aqueous coating composition, from 2 to 65 weight percent of a surfactant, from 1 to 35 weight percent of a polymer binder that is a water insoluble emulsion polymer, and balance water.
2. The proppant of claim 1 wherein the polymer binder comprises an aqueous dispersion of particles made from a copolymer, based on the weight of the copolymer, comprising:
 - i) from 90 to 99.9 weight percent of at least one ethylenically unsaturated monomer not including component ii; and
 - ii) from 0.1 to 10 weight percent of (meth)acrylamide.
3. The proppant of claim 1 wherein the polymer binder comprises an aqueous dispersion of particles made from a copolymer, based on the weight of the copolymer, comprising:
 - i) from 80 to 99.9 weight percent of at least one ethylenically unsaturated monomer not including component ii; and
 - ii) from 0.1 to 20 weight percent of a carboxylic acid monomer.
4. The proppant of claim 1 wherein the polymer binder comprises an aqueous dispersion of particles made from a copolymer, based on the weight of the copolymer, comprising:
 - i) from 75 to 99 weight percent of at least one ethylenically unsaturated monomer not including component ii;
 - ii) from 1 to 25 weight percent of an ethylenically unsaturated carboxylic acid monomer stabilized with a polyvalent metal.
5. The proppant of claim 4 wherein the ethylenically unsaturated carboxylic acid monomer is (meth)acrylic acid.
6. The proppant of any one of claims 4-5 wherein the polyvalent metal is zinc or calcium.

REPLACEMENT SHEET

7. The proppant of claim 1 wherein the polymer binder comprises a vinyl aromatic-diene copolymer.
8. The proppant of any one of claims 1-7 wherein the surfactant is an alkoxyate.
9. A proppant for use in hydraulic fracturing, comprising:
 - a particle; and
 - a coating disposed on the particle that is formed from an aqueous coating composition, the aqueous coating composition comprising, based on the total weight of the aqueous coating composition, from 2 to 65 weight percent of a nonionic alkoxyate surfactant; from 1 to 35 weight percent of a polymer binder derived from butyl acrylate, styrene, acrylamide, and optionally hydroxyethyl methacrylate; and balance water.
10. The proppant of any one of claims 1-9 wherein the coating further comprises an optical brightener.
11. The proppant of claim 10 wherein the optical brightener is coumarin or a coumarin derivative, a bis-stilbene compound, a bis(benzoxazolyl) thiophene compound, a 4,4'-bis(2-benzoxazolyl)stilbene compound, or a mixture of two or more thereof.
12. The proppant of any one of claims 1-12 wherein the coating further comprises an anti-freeze solvent.
13. A process for making the proppant of any one of claims 1-12 comprising blending in a mixer with mechanical agitation the particle and the aqueous coating composition; or by spraying the aqueous coating composition onto a moving bed or a falling stream of the particles.
14. A method for reducing dust generation associated with hydraulic fracturing operations, the method comprising using as the proppant of any one of claims 1-12.
15. The method of claim 14 wherein the hydraulic fracturing operation is transloading, conveying or offloading of the proppant at a wellsite and/or at intermediate shipping transload points.



- (51) **International Patent Classification:**
C09K 8/80 (2006.01)
- (21) **International Application Number:**
PCT/US2014/064286
- (22) **International Filing Date:**
6 November 2014 (06.11.2014)
- (25) **Filing Language:** English
- (26) **Publication Language:** English
- (30) **Priority Data:**
61/904,619 15 November 2013 (15.11.2013) US
62/021,350 7 July 2014 (07.07.2014) US
- (71) **Applicants:** **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC** [US/US]; 2040 Dow Center, Midland, MI 48674 (US). **ROHM AND HAAS COMPANY** [US/US]; 100 Independence Mall West, Philadelphia, PA 19106 (US).
- (72) **Inventors:** **HOOK, Bruce D.**; 107 Banyan Drive, Lake Jackson, TX 77566 (US). **MARTINS, Paulo**; Av. Jurubatuba, Bloco C1, 04583-100 Sao Paulo (BR). **MEDINA, Juan Carlos**; 51 Sago Court, Lake Jackson, TX 77566 (US). **SANTOS, Daniele**; Rua Carlos Sattelmayer, 12, 12242-450 Sao Jose Dos Campos (BR). **TYSAK, Theodore**; 542 Vestry Drive, Ambler, PA 19002 (US). **CYNECKI, William A.**; 221 Sylvan Lane, Midland, MI 48640 (US). **KEENAN, Andrea C.**; 4027 Schoolhouse Lane, Plymouth Meeting, PA 19462 (US).
- (74) **Agent:** **SHALTOUT, Raef**; The Dow Chemical Company, Intellectual Property, P.O. Box 1967, Midland, Michigan 48641-1967 (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Designated States** (*unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:**
— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL

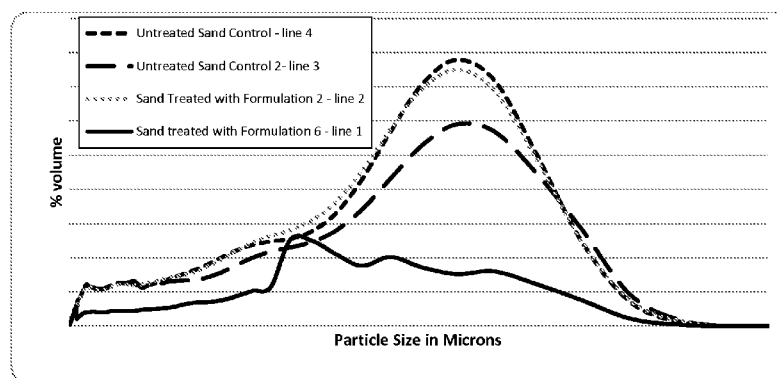


FIG. 1

(57) **Abstract:** Provided are proppants for use in hydraulic fracturing operations. The proppants comprise particles having coatings disposed on them as described herein. The proppants exhibit reduced dust generation, for instance during transloading, conveying and/or offloading of the proppant at a wellsite and/or at intermediate shipping transload points.

PROPPANTS WITH IMPROVED DUST CONTROL

Cross-Reference to Related Applications

This application claims priority from U.S. provisional application serial number 61/904,619, filed November 15, 2013, and from U.S. provisional application serial number 62/021,350, filed July 7, 2014, each of which is incorporated herein by reference in its entirety.

Field

This invention relates generally to proppants for use in hydraulic fracturing operations. More specifically, the invention relates to proppants coated with a polymer as described herein and methods of their preparation and use. The coated proppants provide improved dust control.

Background

Hydraulic fracturing is a term that has been applied to a variety of methods used to stimulate the production of fluids (e.g., oil, natural gas, brines, etc.) from subterranean formations. In hydraulic fracturing, a fracturing fluid is injected down a wellbore and against the face of the formation at a pressure and flow rate at least sufficient to overcome the overburden pressure and to initiate and/or extend a fracture(s) into the formation. The fracturing fluid usually carries a proppant (e.g., 20-40 mesh sand, bauxite, glass beads, etc.) into a fracture which keeps the formation from closing back down upon itself when the pressure is released. The proppant-filled fractures provide permeable channels through which the formation fluids can flow to the wellbore and thereafter be withdrawn.

When preparing, transporting, and/or handling proppant for use in hydraulic fracturing, large amounts of dust, such as silica dust and other proppant dust, may be created by the movement of the proppants. This dust can produce potentially detrimental effects, such as damaging equipment on the hydraulic fracturing site.

Alternative solutions that minimize dust during handling, such as spraying the proppant with moisture, an oil or a coating, typically require high use levels of such materials, which can detrimentally cause the proppant particles to adhere to one another or behave cohesively, resulting in flowability problems.

The problem addressed by this invention is the provision of new technologies that limit the generation of dust from proppants.

Statement of Invention

We have now found that coating of proppant particles with a polymer binder as described herein is effective at significantly reducing the generation of dust from proppants, for instance dust formed during conveying, transloading and offloading of the proppant at a wellsite and at intermediate shipping transload points. For instance, proppants of the invention may result in 70 percent by volume or less, preferably 50 percent by volume or less, more preferably 30 percent by volume or less, even more preferably 10 percent by volume or less, of airborne dust compared to uncoated particles.

In one aspect, therefore, there is provided a proppant for use in hydraulic fracturing comprising: a particle; and a coating disposed on the particle that is formed from an aqueous coating composition, the coating composition comprising from 2 to 65 weight percent of a surfactant, and from 1 to 35 weight percent of a polymer binder, and balance water, based on the total weight of the aqueous coating composition.

Brief Description of the Figures

Fig. 1 is a graph comparing particle size versus volumes for various untreated and treated proppant particles.

Detailed Description

Unless otherwise indicated, numeric ranges, for instance as in "from 2 to 10," are inclusive of the numbers defining the range (e.g., 2 and 10).

Unless otherwise indicated, ratios, percentages, parts, and the like are by weight.

Ethyleneoxy (C_2H_4O) refers to $-CH_2-CH_2-O-$, propyleneoxy (C_3H_6O) refers to $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ or $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, and butyleneoxy (C_4H_8O) refers to $-CH_2-CH(CH_2CH_3)-O-$ or $-CH(CH_2CH_3)-CH_2-O-$.

"(Meth)acrylate" as used herein means acrylate, methacrylate, or mixtures thereof, "(meth)acrylic" means acrylic, methacrylic, or mixtures thereof, and the term "(meth)acrylamide" means acrylamide, methacrylamide, or mixtures thereof.

Dust means particles as described herein that are less than 125 microns or that pass through a 120 mesh sieve.

The invention provides a proppant for use in hydraulic fracturing operations (including in manufacturing, storage, transportation, and use activities associated with hydraulic fracturing). The proppant comprises a particle and a coating disposed on the particle.

The particle may be any such material that is suitable for use in a hydraulic fracturing or similar processes. Examples of suitable particles include, without limitation, minerals, silica sand, quartz, ceramics such as synthetic ceramic particles, or combinations thereof.

5 A preferred particle that is commonly used as a proppant is silica sand or silicon dioxide (SiO_2) sand, known colloquially in the industry as "frac sand." Preferably, frac sands are those from high silica (quartz) sandstones or unconsolidated deposits. The particles may contain non-silica impurities, such as calcium, magnesium, iron, mixtures thereof, etc. The particles to be coated may be of any shape, although preferably they are
10 roughly spherical.

 The particle may generally be of any suitable grain size. In some embodiments, the particle may have a grain size ranging from 12 to 140 mesh, alternatively 20 to 70 mesh, and may include standard sizes such as 12 to 20 mesh, 16 to 30 mesh, 20 to 40 mesh, 30 to 50 mesh, and 40 to 70 mesh, whereby 90% of the product falls between the designated sieve
15 sizes. Some specific examples are 8/12, 10/20, 20/40, and 70/140. Mesh size of particles may be determined from the percentage of particles that are retained by a series of mesh sieves having certain-sized openings. In a mesh size number, the mesh number designates the nominal number of holes in a standard unit area. Thus the small number is the larger particle size while the larger number is the small particle size in that category. The smaller
20 the number, the coarser the grain. Grain size can also be measured using standard length measurements such as millimeters or micrometers, with some examples being grain size ranges of 2.38-1.68 mm, 2.00-0.84 mm, 0.84-0.42 mm, and 210-105 micrometers. While any particle size sample may be predominantly sized in the ranges indicated above, small portions (e.g., less than 5%) of the particle size distribution of any sample may be either
25 larger or smaller than the ranges indicated, either due to shape irregularities or physical affinity of small particles clinging to larger particles due to electrostatics or other reasons.

 According to the invention, the particle has a coating disposed on it that is formed from an aqueous coating composition as described below. The term "disposed" means that the coating covers the exterior of the particle and includes both partial and complete
30 covering of the particle by the coating. The particle on which the coating of the invention is disposed may optionally be pre-coated (such as with a resin) or pre-treated, such as described, for instance, in U.S. Pre-Grant publication 2010/0179077 and U.S. Patent

7,270,879, each of which is incorporated herein by reference. In such instances, the coating of the invention is disposed on the pre-coated or pre-treated particle.

In some embodiments, the coating covers less than 50 percent of the particle, alternatively less than 40 percent, alternatively less than 30 percent, alternatively less than 20 percent, or alternatively less than 10 percent of the particle. Even with these incomplete coverings, the adhesive nature of the coating attracts the dust to the selected coated areas on the particle and binds them to the particle. Coverage level can be determined by various techniques, such as scanning electronic microscopy and atomic mapping.

The aqueous coating composition used for coating the particle in the invention comprises a surfactant, a polymer binder, and water.

The surfactant may be a nonionic, cationic, or anionic material, and it may be a blend of surfactants. Non-limiting examples of surfactants known in the art that may suitably be used include those described in U.S. Pre-Grant publication 2002/0045559 which is incorporated herein by reference.

Suitable anionic surfactants may include, for instance, an sulfonic acid surfactant, such as a linear alkyl benzene sulfonic acid, or salt thereof. Anionic sulfonate or sulfonic acid surfactants suitable for use herein include the acid and salt forms of C₅-C₂₀, more preferably a C₁₀-C₁₆, more preferably a C₁₁-C₁₃ alkylbenzene sulfonates, alkyl ester sulfonates, C₆-C₂₂ primary or secondary alkane sulfonates, sulfonated polycarboxylic acids, and any mixtures thereof, but preferably C₁₁-C₁₃ alkylbenzene sulfonates. Anionic sulfate salts or acids surfactants include the primary and secondary alkyl sulfates, having a linear or branched alkyl or alkenyl moiety having from 9 to 22 carbon atoms or more preferably C₁₂ to C₁₈ alkyl.

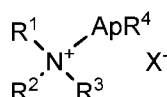
Anionic surfactants that may be used also include beta-branched alkyl sulfate surfactants or mixtures of commercially available materials, having a weight average (of the surfactant or the mixture) branching degree of at least 50% or even at least 60% or even at least 80% or even at least 95%. Mid-chain branched alkyl sulfates or sulfonates are also suitable anionic surfactants for use in the invention. Preferred are the mid-chain branched alkyl sulfates.

Suitable mono-methyl branched primary alkyl sulfates that may be used in the invention include those selected from the group consisting of: 3-methyl pentadecanol sulfate, 4-methyl pentadecanol sulfate, 5-methyl pentadecanol sulfate, 6-methyl pentadecanol sulfate, 7-methyl pentadecanol sulfate, 8-methyl pentadecanol sulfate, 9-

methyl pentadecanol sulfate, 10-methyl pentadecanol sulfate, 11-methyl pentadecanol sulfate, 12-methyl pentadecanol sulfate, 13-methyl pentadecanol sulfate, 3-methyl hexadecanol sulfate, 4-methyl hexadecanol sulfate, 5-methyl hexadecanol sulfate, 6-methyl hexadecanol sulfate, 7-methyl hexadecanol sulfate, 8-methyl hexadecanol sulfate, 9-methyl hexadecanol sulfate, 10-methyl hexadecanol sulfate, 11-methyl hexadecanol sulfate, 12-methyl hexadecanol sulfate, 13-methyl hexadecanol sulfate, 14-methyl hexadecanol sulfate, and mixtures thereof.

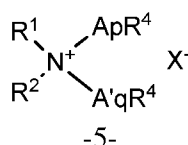
Suitable di-methyl branched primary alkyl sulfates may include materials selected from the group consisting of: 2,3-methyl tetradecanol sulfate, 2,4-methyl tetradecanol sulfate, 2,5-methyl tetradecanol sulfate, 2,6-methyl tetradecanol sulfate, 2,7-methyl tetradecanol sulfate, 2,8-methyl tetradecanol sulfate, 2,9-methyl tetradecanol sulfate, 2,10-methyl tetradecanol sulfate, 2,11-methyl tetradecanol sulfate, 2,12-methyl tetradecanol sulfate, 2,3-methyl pentadecanol sulfate, 2,4-methyl pentadecanol sulfate, 2,5-methyl pentadecanol sulfate, 2,6-methyl pentadecanol sulfate, 2,7-methyl pentadecanol sulfate, 2,8-methyl pentadecanol sulfate, 2,9-methyl pentadecanol sulfate, 2,10-methyl pentadecanol sulfate, 2,11-methyl pentadecanol sulfate, 2,12-methyl pentadecanol sulfate, 2,13-methyl pentadecanol sulfate, and mixtures thereof.

Examples of cationic surfactants that may be used in the invention include cationic mono-alkoxylated and bis-alkoxylated quaternary amine surfactants with a C₆-C₁₈ N-alkyl chain, such as of the general formula:



wherein R¹ is an alkyl or alkenyl moiety containing from about 6 to about 18 carbon atoms, preferably 6 to about 16 carbon atoms, most preferably from about 6 to about 14 carbon atoms; R² and R³ are each independently alkyl groups containing from one to about three carbon atoms, preferably methyl, most preferably both R² and R³ are methyl groups; R⁴ is selected from hydrogen (preferred), methyl and ethyl; X is an anion such as chloride, bromide, methylsulfate, sulfate, or the like, to provide electrical neutrality; A is a alkoxy group, especially a ethyleneoxy, propyleneoxy or butyleneoxy group; and p is from 0 to about 30, preferably 2 to about 15, most preferably 2 to about 8.

The cationic bis-alkoxylated amine surfactant preferably has the general formula:



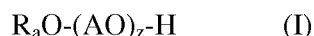
wherein R1 is an alkyl or alkenyl moiety containing from about 8 to about 18 carbon atoms, preferably 10 to about 16 carbon atoms, most preferably from about 10 to about 14 carbon atoms; R2 is an alkyl group containing from one to three carbon atoms, preferably methyl; R3 and R4 can vary independently and are selected from hydrogen (preferred), methyl and ethyl, X- is an anion such as chloride, bromide, methylsulfate, sulfate, or the like, sufficient to provide electrical neutrality. A and A' can vary independently and are each selected from C1-C4 alkoxy, especially ethyleneoxy, propyleneoxy, butyleneoxy and mixtures thereof; p is from 1 to about 30, preferably 1 to about 4 and q is from 1 to about 30, preferably 1 to about 4, and most preferably both p and q are 1.

Another suitable group of cationic surfactants which can be used in the invention are cationic ester surfactants. Suitable cationic ester surfactants, including choline ester surfactants, have for example been disclosed in U.S. Patents 4,228,042, 4,239,660 and 4,260,529.

In the invention, nonionic surfactants are preferred (including blends thereof).

Suitable nonionic surfactants include, for instance, alkoxyate materials including those that are derived from ethylene oxide, propylene oxide, and/or butylene oxide. Examples are described, for instance, in U.S. Patent 7,906,474 and U.S. Pre-Grant publication 2011/0098492, each of which is incorporated herein by reference.

In some embodiments, the surfactant for use in the invention is a nonionic alkoxyate of the formula I:



wherein R_a is aryl (e.g., phenyl), or linear or branched C₆-C₂₄ alkyl, AO at each occurrence is independently ethyleneoxy, propyleneoxy, butyleneoxy, or random or block mixtures thereof, and z is from 1 to 50.

In some embodiments, a preferred nonionic surfactant for use in the aqueous coating composition is an alkoxyate represented by the following formula II:



wherein x is a real number within a range of from 0.5 to 10; y is a real number within a range of from 2 to 20, and R represents a mixture of two or more linear alkyl moieties each containing one or more linear alkyl group with an even number of carbon atoms from 4 to 20. One of the advantages of surfactants of formula I, particularly those that are natural source derived, as described below, is their general biodegradability and low toxicity.

Formula II surfactants are preferably prepared in a sequential manner that includes propoxylation (adding PO or poly(oxypropylene)) moieties to an alcohol or mixture of alcohols to form a PO block followed by ethoxylation (adding EO or poly(oxyethylene)) moieties to form an EO block attached to the PO block, but spaced apart from R which represents alkyl moieties from the alcohol or mixture of alcohols. One may either begin with a mixture of alcohols that provides a distribution of alkyl moieties and then sequentially propoxylate and ethoxylate the mixture or separately propoxylate and ethoxylate select alcohols and then combine such alkoxylates (propoxylated and ethoxylated alcohols) in proportions sufficient to provide a distribution, for example, as shown in Table A below.

Preferably, R represents a mixture of linear alkyl moieties that are the alkyl portions of seed oil-derived alcohols. In some embodiments, R has an alkyl moiety distribution as in Table A:

Table A

Amount	Alkyl Moieties
0 wt% to 40 wt%	C ₆
20 wt%-40 wt%	C ₈
20 wt%-45 wt%	C ₁₀
10 wt%-45 wt%	C ₁₂
0 wt% to 40 wt%	C ₁₄
0 wt% to 15 wt%	C ₁₆₋₁₈

As used herein, "C₁₆₋₁₈" means "C₁₆, C₁₈, or a mixture thereof."

Any one or more of C₆, C₁₄, and C₁₆₋₁₈ alkyl moieties may, but need not be, present in the present invention. When present, the amounts of C₆, C₁₄, and C₁₆₋₁₈ alkyl moieties may satisfy any of their respective ranges as shown in Table A as long as all weight percentages total 100 wt%. In some embodiments, one or more of C₆, C₁₄, and C₁₆₋₁₈ alkyl moieties are present in an amount greater than zero. In some embodiments, C₆ and C₁₄ are each present in an amount greater than zero, and there is also an amount greater than zero of C₁₆₋₁₈.

In some embodiments, R has an alkyl moiety distribution as in Table B.

Table B

Amount	Alkyl Moieties
0 wt% to 36 wt%	C ₆
22 wt%-40 wt%	C ₈
27 wt%-44 wt%	C ₁₀
14 wt%-35 wt%	C ₁₂
5 wt% to 13 wt%	C ₁₄
0 wt% to 5 wt%	C ₁₆₋₁₈

The surfactant mixture as in Table B includes a mixture of at least four alkyl moieties: C₈, C₁₀, C₁₂, and C₁₄. Any one or more of C₆ and C₁₆₋₁₈ alkyl moieties may, but need not be, present in surfactant compositions of this preferred subset of the preferred surfactants. When present, the amounts of C₆, and C₁₆₋₁₈ alkyl moieties may satisfy any of
5 their respective ranges as shown in Table A as long as all weight percentages total 100 wt%.

In some embodiments, the amount of C₆ in R is zero. Independently, in some embodiments, the amount of C₁₆₋₁₈ in R is not zero.

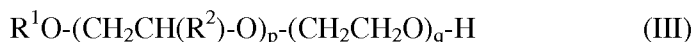
Formula II above includes variables "x" and "y" that, taken together, establish a degree of alkoxylation in an oligomer distribution. Individually, "x" and "y" represent
10 average degrees of, respectively, propoxylation and ethoxylation. In some embodiments, the degree of propoxylation or "x" falls within a range of from 0.5 to 7, preferably within a range of 0.5 to less than 4, more preferably within a range of from 0.5 to 3, still more preferably within a range of from 2 to 3, and even more preferably within a range of from 2.5 to 3. The degree of ethoxylation or "y" preferably falls within a range of from 2 to 10,
15 more preferably within a range of from 2 to 8, still more preferably within a range of from 4 to 8 and even more preferably within a range of from 6 to 8.

In some embodiments, the sum of x and y is 1 to 15. In some embodiments, the sum of x and y is 1 to 7. Independently, in some embodiments, y is greater than x. In some embodiments, y is greater than or equal to 2 times x. In some embodiments, x is within a
20 range of from 2.5 to 3, y is within a range of from 2 to 10, and R has an alkyl moiety distribution as in Table B. In some embodiments, the amount of C₆ in R is zero, the amount of C₁₆₋₁₈ in R is not zero, and the sum of x and y is 1 to 7.

In some embodiments, the formula II surfactant is C₈₋₁₆O(PO)_{2.5}(EO)₅H (based on raw material feeds) derived from an alcohol stream that provides an alkyl moiety weight
25 percentage distribution as follows: C₈ = 22.5%, C₁₀ = 27.5%, C₁₂ = 35%, C₁₄ = 12.5 and C₁₆ = 2.5%.

In some embodiments, the formula II surfactant is a blend of C₈₋₁₀O(PO)_{2.5}(EO)_{5.8}H (derived from an alcohol blend consisting of about 55% n-decanol and about 45% n-octanol) and C₁₂₋₁₆O(PO)_{2.5}(EO)₈H (derived from an alcohol blend consisting of about 70 %
30 n-dodecanol, 25% n-tetradecanol and 5% n-hexadecanol), preferably at a ratio of the two formula II materials of 65:35.

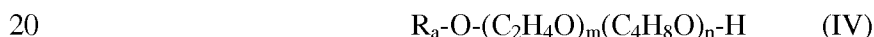
In some embodiments, the surfactant for use in the aqueous coating composition of the invention is an alkoxylate of the formula III:



wherein R^1 is linear or branched C_4 - C_{18} alkyl; R^2 is CH_3 or CH_3CH_2 ; p is a real number from 0 to 11; and q is a real number from 1 to 20. In some embodiments, R^1 in formula III is linear or branched C_6 - C_{16} alkyl, alternatively linear or branched C_8 - C_{14} alkyl, alternatively linear or branched C_6 - C_{12} alkyl, alternatively linear or branched C_6 - C_{10} alkyl, alternatively linear or branched C_8 - C_{10} alkyl. In some embodiments, R^1 is linear or branched C_8 alkyl. In some embodiments, R^1 is 2-ethylhexyl ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2-$). In some embodiments, R^1 is 2-propylheptyl ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH(CH_2CH_2CH_3)CH_2-$). In some embodiments, R^2 in formula III is CH_3 . In some embodiments, R^2 is CH_3CH_2 . In some embodiments, p in formula III is from 3 to 10, alternatively from 4 to 6. In some embodiments, q in formula III is from 1 to 11, alternatively from 3 to 11.

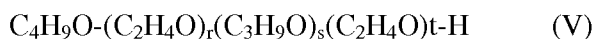
In some embodiments, the formula III surfactant is C_8 - $C_{14}O-(PO)_{2-5}(EO)_{5-9}-H$, where the C_8 - C_{14} group is linear or branched, preferably branched. In some embodiments, the formula III surfactant is $2EH(PO)_2(EO)_4-H$, $2EH(PO)_3(EO)_{6,8}-H$, $2EH(PO)_{5,5}(EO)_8-H$, $2EH(PO)_9(EO)_9-H$, $2EH(PO)_{11}(EO)_{11}-H$, $2EH(PO)_5(EO)_3-H$, or $2EH(PO)_5(EO)_6-H$ ($2EH$ = 2-ethylhexyl).

In some embodiments, the surfactant for use in the aqueous coating composition is an alkoxylate of the formula IV:



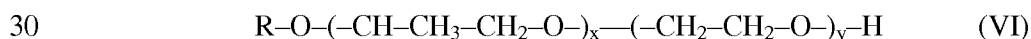
wherein R_a is one or more independently straight chain or branched alkyl groups or alkenyl groups having 3-22 carbon atoms, m is from 1 to 12, and n is from 1 to 8. In some embodiments, m may be from 2 to 12, or from 2 to 10, or even from 5-12. In some embodiments, n may be from 2 to 8, or even from 3-8, or even from 5 to 8.

In some embodiments, the surfactant for use in the aqueous coating composition is an alkoxylate of the formula V:



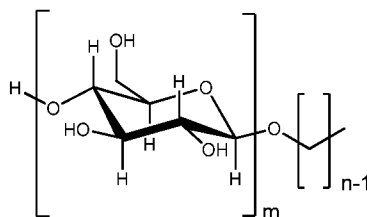
wherein r is from 3-10, s is from 3 to 40, and t is from 10 to 45.

In some embodiments, the surfactant is an alkoxylate of the formula VI:



wherein x is from 0.5 to 10, y is from 2 to 20, and R is a mixture of two or more linear alkyl moieties having an even number of carbon atoms between 4 and 20.

In some embodiments, the surfactant for use in the aqueous coating composition is an alkyl polyglucoside of the formula:



wherein m is from 1 to 10 and n is from 3 to 20.

5 In some embodiments, the surfactant is present in the aqueous coating composition of the invention at a concentration of from 2 to 65 weight percent, preferably from 5 to 50 weight percent, based on the total weight of the aqueous composition.

The aqueous coating composition used in the invention may optionally comprises a flocculant. Suitable flocculants include, without limitation, a water soluble poly(ethylene
10 oxide) resin or an acrylamide resin (e.g., Hydrolyzed Poly-Acrylamide, "HPAM") or other flocculating agent.

Poly(ethylene oxide) ("PEO") resins, optionally used in the invention, comprise polymerized units derived from ethylene oxide. They may also comprise units derived from other monomers such as propylene oxide, in addition to ethylene oxide. The poly(ethylene
15 oxide) resins are generally soluble in water and provide essentially clear, homogeneous compositions when dispersed in water.

In some embodiments, water soluble poly(ethylene oxide) resins suitable for use in the invention have the general formula $\text{HO}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n-\text{H}$, wherein n is from 1,000 to 200,000, for example, 1,000-100,000, or even 1,000 to 50,000. The poly(ethylene oxide)
20 resins may have a solubility in water of from 0.01% to 100%, preferably 0.02% to 5%, at 20 °C and atmospheric pressure. Furthermore, in some embodiments, suitable water soluble poly(ethylene oxide) resins have a weight average molecular weight, MW_w , of 50,000 to 8,000,000 grams per mole (g/mol), such as 75,000 to 4,000,000 g/mol, or even 100,000 to 1,000,000 g/mol. Optional flocculants, such as poly(ethylene oxide) resins, may be readily
25 prepared using known methods. In addition, they are also commercially available.

In some embodiments, the flocculant, if used, is present in the aqueous coating composition of the invention at a concentration of from 0.01 to 5 weight percent, preferably from 0.02 to 2, based on the total weight of the aqueous composition.

Aqueous coating compositions in accordance with the invention also comprise a
30 film-forming or binder polymer (including blends thereof), generally in the form of an

aqueous dispersion or emulsion. Polymer binders suitable for use in the invention typically have glass transition temperatures, T_g , from -40 to 120 °C, such as from -20°C to 90°C, or from -15 °C to 80°C, or even from -10°C to 75°C. The "glass transition temperature," or " T_g ," as used herein, means the temperature at or above which a glassy polymer will
 5 undergo segmental motion of the polymer chain. Glass transition temperatures of a polymer can be estimated by the Fox Equation (Bulletin of American Physics Society, 1 (3), p 123, 1956), as follows:

$$1/T_g = w_1/T_{g,1} + w_2/T_{g,2}$$

For a copolymer comprising two type of monomers, w_1 and w_2 refer to the weight
 10 fraction of the two monomers, and $T_{g,1}$ and $T_{g,2}$ refer to the glass transition temperatures of the two corresponding homopolymers made from the monomers. For polymers containing three or more monomers, additional terms are added ($w_n/T_{g,n}$). The T_g of a polymer can also be measured by various techniques including, for example, differential scanning calorimetry (DSC).

15 Polymer binders suitable for use in the aqueous coating compositions are preferably water insoluble emulsion polymers derived from one or more ethylenically unsaturated monomers, typically in the form of an aqueous dispersion. Suitable ethylenically unsaturated monomers include ethylenically unsaturated carboxylic acids, such as (meth)acrylic acid, derivatives thereof, such as (C_1 - C_{20})alkyl (meth)acrylate esters and
 20 (meth)acrylamide, vinyl aromatic monomers, vinyl alkyl monomers, alpha olefins, and combinations thereof. Further examples of suitable monomers include, without limitation, methyl acrylate, ethyl acrylate, propyl acrylate, isopropyl acrylate, butyl acrylate, isobutyl acrylate, secondary butyl acrylate, tertiary-butyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, isopropyl methacrylate, cyclopropyl, methacrylate, butyl
 25 methacrylate and isobutyl methacrylate, hexyl and cyclohexyl methacrylate, cyclohexyl acrylate, isobornyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate (EHA), 2-ethylhexyl methacrylate, octyl (meth)acrylate, decyl (meth)acrylate, isodecyl (meth)acrylate, undecyl (meth)acrylate, dodecyl (meth)acrylate (also known as lauryl (meth)acrylate), tridecyl (meth)acrylate, tetradecyl (meth)acrylate (also known as myristyl (meth)acrylate), pentadecyl
 30 (meth)acrylate, hexadecyl (meth)acrylate (also known as cetyl (meth)acrylate), heptadecyl (meth)acrylate, octadecyl (meth)acrylate (also known as stearyl (meth)acrylate), nonadecyl (meth)acrylate, eicosyl (meth)acrylate, hydroxyethyl methacrylate, styrene, alpha-methyl styrene and substituted styrenes, such as vinyl toluene, 2-bromostyrene, 4-chlorostyrene, 2-

methoxystyrene, 4-methoxystyrene, alpha-cyanostyrene, allyl phenyl ether and allyl tolyl ether, ethylene, propylene, butene, hexene, octane, decene, vinyl acetate (optionally copolymerized with an acrylate, such as butyl acrylate, or with ethylene), and combinations thereof. Preferred monomers include methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, optionally in combination with a vinyl aromatic monomer, preferably styrene. More preferred is butyl acrylate optionally in combination with a vinyl aromatic monomer, preferably styrene.

Further examples include, without limitation, ethylenically unsaturated (C_3 - C_9) carboxylic acid monomers, such as unsaturated monocarboxylic and dicarboxylic acid monomers. For example, unsaturated monocarboxylic acids include acrylic acid (AA), methacrylic acid (MAA), alpha-ethacrylic acid, beta-dimethylacrylic acid, vinylacetic acid, allylacetic acid, ethylideneacetic acid, propylideneacetic acid, crotonic acid, acryloxypionic acid and alkali and metal salts thereof. Suitable unsaturated dicarboxylic acid monomers include, for example, maleic acid, maleic anhydride, fumaric acid, itaconic acid, citraconic acid, mesaconic acid, or methylenemalononic acid. Methacrylic acid (MAA) is a preferred ethylenically unsaturated carboxylic acid.

Other unsaturated monomers that, when used, are preferably copolymerized with one or more of the foregoing alkyl (meth)acrylates include, without limitation, butadiene, acrylonitrile, methacrylonitrile, crotononitrile, alpha-chloroacrylonitrile, ethyl vinyl ether, isopropyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether, butyl vinyl ether, diethylene glycol vinyl ether, decyl vinyl ether, ethylene, methyl vinyl thioether and propyl vinyl thioether, esters of vinyl alcohol, and combinations thereof.

In some embodiments, the polymer binder is an aqueous dispersion of polymer units derived from, based on the weight of the polymer: i) from 90 to 99.9 weight percent of at least one ethylenically unsaturated monomer not including component ii; and ii) from 0.1 to 10 weight percent of (meth)acrylamide. In some embodiments, the monomer of i) comprises a (C_1 - C_{20})alkyl (meth)acrylate ester in combination with a vinyl aromatic monomer. In some embodiments, i) is butyl acrylate in combination with styrene. Preferably, the amount of butyl acrylate in such combination may be from 5 to 90 weight percent and the amount of styrene may be from 95 to 10 weight percent based on the total weight of the butyl acrylate and styrene.

In some embodiments of the invention, the polymer binder is an aqueous dispersion of polymer units derived from: butyl acrylate, styrene, and acrylamide. Preferably, the

amounts, based on the weight of the polymer are: from 65 to 75 weight percent of butyl acrylate; from 23 to 33 weight percent of styrene; and from 0.5 to 6 weight percent of acrylamide. More preferably, the amounts, based on the weight of the polymer are: from 69 to 71 weight percent of butyl acrylate; from 27 to 29 weight percent of styrene; and from 1 to 3 weight percent of acrylamide.

In some embodiments of the invention, the polymer binder is an aqueous dispersion of polymer units derived from: butyl acrylate, styrene, hydroxyethyl methacrylate, and acrylamide. Preferably, the amounts, based on the weight of the polymer are: from 65 to 75 weight percent of butyl acrylate; from 24 to 32 weight percent of styrene; from 0.25 to 2 weight percent hydroxyethyl methacrylate; and from 0.5 to 6 weight percent of acrylamide. More preferably, the amounts, based on the weight of the polymer are: from 69 to 71 weight percent of butyl acrylate; from 26 to 28 weight percent of styrene; from 0.25 to 0.75 weight percent hydroxyethyl methacrylate; and from 1 to 3 weight percent of acrylamide.

In some embodiments, the polymer binder is an aqueous dispersion of polymer units derived from, based on the weight of the polymer: i) from 80 to 99.9 weight percent of at least one ethylenically unsaturated monomer not including component ii); and ii) from 0.1 to 20 weight percent of a carboxylic acid monomer. Suitable carboxylic acid monomers include those described above. Methacrylic acid (MAA) is preferred.

In some embodiments, the polymer binder used in the composition of the invention is a metal-crosslinked emulsion copolymer, such as those described in U.S. Patents 4,150,005, 4,517,330, and U.S. Pre-Grant publications 2011/0118409, and 2011/0230612, each of which is incorporated herein by reference. Suitable metal crosslinked film-forming emulsion (co)polymers comprise polymer units derived from one or more ethylenically unsaturated monomers and one or more acid functionalized monomers reacted with a polyvalent metal compound at a temperature above or below the T_g of the acid functionalized polymer to produce a crosslinked polymer.

In some embodiments, the metal-crosslinked copolymer is derived from, based on the weight of the copolymer: i) from 75 to 99 weight percent of at least one ethylenically unsaturated monomer not including component ii); and ii) from 1 to 25 weight percent of an ethylenically unsaturated carboxylic acid monomer stabilized with a polyvalent metal. In some embodiments, the monomer of i) comprises one or more (C_1 - C_{20})alkyl (meth)acrylate esters. In some embodiments, the monomer of i) comprises one or more (C_1 - C_{20})alkyl (meth)acrylate esters optionally in combination with a vinyl aromatic monomer. In some

embodiments, i) is butyl acrylate, methylmethacrylate, and styrene. Preferably, the amount of butyl acrylate in such combination is from 1 to 80, the amount of methylmethacrylate is from 5 to 70, and the amount of styrene is from 0 to 70 weight percent based on the total weight of the butyl acrylate, methylmethacrylate and styrene.

5 Suitable carboxylic acid monomers for the foregoing embodiment include, without limitation, those described above. Methacrylic acid (MAA) is preferred.

 The polyvalent metal crosslinker employed in the foregoing embodiments is generally in the form of a polyvalent metal complex containing the polyvalent metal moiety, an organic ligand moiety and, if the crosslinker is added as a chelate to the formulation in
10 solubilized form, an alkaline moiety. The polyvalent metal ion may be that of beryllium, cadmium, copper, calcium, magnesium, zinc, zirconium, barium, aluminum, bismuth, antimony, lead, cobalt, iron, nickel or any other polyvalent metal which can be added to the composition by means of an oxide, hydroxide, or basic, acidic or neutral salt which has an appreciable solubility in water, such as at least about 1% by weight therein. The alkaline
15 moiety may be provided by ammonia or an amine. The organic ligand may be ammonia or an amine or an organic bidentate amino acid. The amino acid bidentate ligand is preferably an aliphatic amino acid, but may also be a heterocyclic amino acid. Preferred polyvalent metal complexes include the diammonium zinc (II) and tetra-ammonium zinc (II) ions, cadmium glycinate, nickel glycinate, zinc glycinate, zirconium glycinate, zinc alanate,
20 copper beta-alanate, zinc beta-alanate, zinc valanate, copper bisdimethylamino acetate.

 The amount of polyvalent metal compound added is preferably from about 15% to 100% of the equivalent of the acid residues of the copolymer emulsion, and may be at least about 15%. More preferably the amount of the polyvalent metal ionic crosslinking agent is from about 35% to 80% of the equivalent of the acid residues of the copolymer emulsion.
25 Still more preferably the amount of the polyvalent metal crosslinking agent is from about 40% to 70% of the equivalent of the acid residues.

 In some embodiments of the invention, the metal-crosslinked copolymer is derived from butyl acrylate, methyl methacrylate, styrene, hydroxy ethyl methacrylate, acrylic acid, and methacrylic acid, crosslinked with zinc ion. Preferably, the amounts, based on the
30 weight of the copolymer, are: from 28 to 40 weight percent butyl acrylate, from 5 to 20 weight percent methyl methacrylate, from 35 to 45 weight percent styrene, from 1 to 10 weight percent hydroxy ethyl methacrylate, from 1 to 10 weight percent acrylic acid and from 1 to 10 weight percent methacrylic acid, crosslinked with zinc ion. More preferably,

the amounts, based on the weight of the copolymer, are: from 29 to 31 weight percent butyl acrylate, from 15 to 17 weight percent methyl methacrylate, from 39 to 41 weight percent styrene, from 4 to 6 weight percent hydroxy ethyl methacrylate, from 4 to 6 weight percent acrylic acid and from 4 to 6 weight percent methacrylic acid, crosslinked with zinc
5 ion (about 0.9 equivalents).

In further embodiments, the polymer binder is a copolymer of a vinyl aromatic monomer such as styrene, o-methyl styrene, p-methyl styrene, or t-butylstyrene and a diene monomer, such as butadiene or isoprene. Preferred such binders are copolymers of styrene and butadiene. In some embodiments, the weight ratio of styrene to butadiene in the
10 copolymer ranges from 70:30 to 30:70.

Methods for preparation of water insoluble polymer binders suitable for use in the composition of the invention are known in the art and not especially limited. The preparation method may be selected from solution, dispersion and emulsion polymerization processes. Emulsion polymerization is especially useful for preparing suitable polymer
15 binders. The practice of emulsion polymerization is well known and discussed in detail in the literature, for example, in D. C. Blackley, *Emulsion Polymerization* (Wiley, 1975). The polymerization temperature is typically from ambient temperature up to 90 °C and may also involve use of dispersing agents, initiators, accelerators, emulsifiers, chain transfer agents. As will be readily understood by persons of ordinary skill, dispersing agents may include
20 anionic or nonionic dispersing agents, polymerization initiators may be of the free radical type, such as ammonium or potassium persulfate. The initiators may be used alone or with an accelerator, such as potassium metabisulfite or sodium thiosulfate. Examples of suitable emulsifiers include, for example, alkaline metal and ammonium salts of alkyl, aryl, alkaryl and aralkyl sulfonates, sulfates, polyether sulfates, and alkoxylated derivatives of fatty
25 acids, esters, alcohols, amines, amides and alkylphenols. Chain transfer agents, including mercaptans, polymercaptans and polyhalogen compounds may be used in the polymerization mixture to control molecular weight of the polymer.

In some embodiments, the polymer binder is present in the aqueous coating composition of the invention at a concentration of from 1 to 35 weight percent, preferably
30 from 5 to 20 weight percent, based on the total weight of the aqueous composition (including optional ingredients as described below).

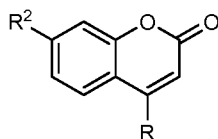
The aqueous coating compositions for use in the invention may contain additional optional ingredients such as, without limitation, one or more solvents, preservatives, wetting

aids, leveling aids, wax emulsions, defoamers and viscosity modifiers, biocides, among other things.

In some embodiments, the aqueous coating compositions of the invention optionally contain a fluorescent dye as an optical brightener. Fluorescent dyes may be used to
 5 determine coating uniformity and coat weight. Such use is beneficial because it is a non-destructive technique that can give rapid readings of the coating quality without detracting from the appearance of the product.

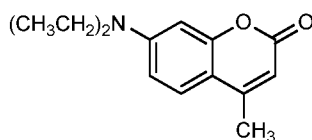
It has surprisingly been discovered that in some embodiments, including the optical brighteners described herein in the coating compositions provides the added benefit of
 10 further suppressing dust from fine particles. Thus the brightener not only provides an easy way for determining the presence of a coating on the particle, but also in some embodiments further enhances dust suppression.

In some embodiments, optical brighteners for use in the invention are coumarin or coumarin derivatives of the following general structure:



15 wherein R is H, C1-C12 alkyl, a C3-C12 cycloaliphatic group, a C1-C12 alkyl halide group, or a carboxy group; and R² is H, hydroxy (-OH), amine (-NH₂), C1-C12 mono- or di-alkylamine, or a mono- or di- cycloaliphatic amine group.

Preferably, the coumarin or coumarin derivative are selected from the group
 20 consisting of coumarin, 7-diethylamino-4-methylcoumarin, 7-hydroxy-4-methylcoumarin, 7-amino-4-methylcoumarin, {7-(dimethylamino)-2,3-dihydrocyclopenta-[c][1]benzopyran-4(1H)-one}, {7-(dimethylamino)-4-(trifluoromethyl)coumarin}{, {2,3,6,7-tetrahydro-9-(trifluoromethyl)-1H,5H,11H-[1]benzopyrano[6,7,8-ij]quinolin-11-one}, coumarin-3-carboxylic acid, 3-[2-(diethylamino)ethyl]-7-hydroxy-4-methylcoumarin, and
 25 dihydrocoumarin. A particularly preferred coumarin derivative useful in the present invention is 7-(diethylamino)-4-methylcoumarin, which may be represented by the following structure:



Other optical brighteners that may be used in the invention include, for instance, bis-stilbene compounds such as those described in U.S. Patent 3,984,399, bis(benzoxazolyl)thiophene compounds such as those described in U.S. Patent 3,135,762, and 4,4'-bis(2-benzoxazolyl)stilbene compounds such as described in BE 651310, each of which is hereby
5 incorporated by reference herein.

More specific examples of suitable optical brighteners include, again without limitation, 2,2'-[(1,1'-biphenyl)-4,4'-diyldi-2,1-ethenediyl]-bis-benzenesulfonic acid disodium salt, 2,5-Bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophene, or 4,4'-Bis(2-benzoxazolyl)stilbene.

10 In some embodiments, it is preferred to dissolve or disperse the optical brightener in a solvent prior to addition to coating composition. Hydrophobic solvents are preferred. Examples of suitable solvents include, without limitation, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol mono(2-methylpropanoate), 1,2-Benzenedicarboxylic acid dibutyl ester, or hexyl cellosolve.

When used, the optical brightener is, in some embodiments, typically present in the
15 aqueous coating composition of the invention at a concentration of from 0.001 to 5 weight percent, preferably from 0.05 to 0.2 weight percent, more preferably from 0.01 to 0.1 weight percent, based on the total weight of the aqueous composition.

The balance of the aqueous compositions, containing surfactant, water, polymer binder, optional poly(ethylene oxide), and any optional ingredients or co-solvents, is water.
20 In some embodiments, the amount of water in the aqueous coating composition is 20 weight percent or less, alternatively 18 weight percent or less, or alternatively 16 weight percent or less, based on the total weight of the coating composition. In some embodiments, the amount of water in the aqueous coating composition is 5 weight percent or more, alternatively 10 weight percent or more, or alternatively 15 weight percent or more, based
25 on the total weight of the coating composition.

The aqueous coating composition according to the invention may be coated on the proppant particle using techniques well known to those skilled in the art. By way of non-limiting example, the particle and the aqueous coating composition may be blended in a mixer with mechanical agitation. Or the aqueous coating composition may be sprayed onto
30 a moving bed or falling stream of the particles. Or some combination of spraying the coating composition onto the particles followed by mixing with mechanical agitation may be used.

Particles may be heated or not. Some coating compositions may benefit from higher temperatures to induce some level of crosslinking. Other coating compositions merely benefit from the more rapid evaporation of the emulsifying water from the coating.

There is no particular limitation on how much coating should be applied to a
5 particle. In some embodiments, it may be preferred that the total weight of the proppant
comprise between about 100 ppm and about 10,000 ppm of the coating, on a dry basis. In a
preferred embodiment, the amount of coating on the proppant, on a dry basis, is less than
10,000 ppm of particle weight, alternatively less than 5,000 ppm of particle weight,
alternatively less than 2,000 ppm of particle weight, or alternatively less than 1,000 ppm of
10 particle weight. In another preferred embodiment, the amount of coating on the particle, on
a dry basis, is between 300 ppm and 700 ppm of particle weight.

As indicated above, proppant particles as described herein may exhibit significantly
reduced dust generation, for instance during transloading and offloading of the proppant at
a wellsite and/or at intermediate shipping transload points. It should be noted that to
15 achieve this beneficial effect, it is not necessary that all particles within a batch (e.g., a
truckload) be coated with the coating composition as described herein. Rather, in some
embodiments, it may be desirable to only coat a fraction of the particles, for instance to
reduce costs. By way of example, it may be desirable to coat 90 weight percent or less of
the particles, alternatively 70 weight percent or less, or alternatively 50 weight percent or
20 less. In some embodiments, it may be desirable for at least 20 weight percent, alternatively
at least 30 weight percent, or alternatively at least 40 % of the particles in a proppant batch
to be coated. The coated particles, however should be blended in with the uncoated
particles prior to transport and further handling that may induce dust to form.

In some embodiments useful in sub-freezing environments, an anti-freeze solvent
25 may be partially substituted for water in the coating formulations. The impact of this
substitution is to lower the freezing point of the emulsion sprayed onto the proppant particle
and also to reduce the tendency of the proppant particles to freeze during transport in
regions where the average daily temperature is significantly below 0 °C and the proppant
has the chance to freeze together.

30 The antifreeze solvent may include ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene
glycol, propylene glycol, 1,2-butanediol, methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol,
hexanol, heptanol, ethers containing 2 to 14 carbon atoms, or ketones containing 2 to 14
carbon atoms.

In some embodiments, the amount of antifreeze solvent used in the coating formulation may be up to 10 wt%, alternatively up to 20 wt%, alternatively up to 30 wt%, alternatively up to 40 wt%, alternatively up to 60 wt%, or alternatively up to 80 wt%, based on substitution of water.

5 Some embodiments of the invention will now be described in detail in the following Examples.

EXAMPLES

Polymer Preparation

10 Suitable polymer binders for use in the examples may be prepared, for instance, as shown in U.S. Pre-grant publication 2009/0155474, in U.S. patent US 6,214,328, and/or they may be commercially available.

 A typical procedure for making polymer is as follows. To a three liter, four-neck round bottom flask quipped with overhead stirrer, condenser, nitrogen adapter and a thermocouple is added 430 parts water, 10.9 parts of benzoic acid, and 19.2 parts of
15 Rhodafac RS-610A (available from Rhodia). Separately, a stage-1 monomer emulsion is prepared by mixing 183 parts of water, 6.4 parts of Rhodafac RS-610A, 80 parts of butyl acrylate (BA), 200 parts of ethyl acrylate (EA), 60 parts of hydroxyethyl methacrylate (HEMA), 60 parts of methacrylic acid (MAA), and 4 parts of n-dodecyl mercaptan (n-DDM). With the nitrogen turned on, the reactor and contents at 85 C, 42 part of the above
20 stage-1 monomer emulsion is charged with stirring, followed by an initiator solution of 1 part of sodium persulfate dissolved in 15 parts of water. The remaining monomer emulsion is then fed over 48 minutes, while maintaining a temperature of 85 C. A co-feed initiator solution containing 1 part of sodium persulfate and 73 parts of water is gradually added simultaneously with this monomer feed as well as stage 2 monomer feed as described later.
25 After stage-1 monomer is completely fed, stage-2 monomer is prepared by mixing 270 parts of water, 9.6 parts of Rhodafac RS-610A, 150 parts of butyl acrylate (BA), 282 parts of methyl methacrylate (MMA), 60 parts of hydroxyethyl methacrylate (HEMA), 108 parts of methacrylic acid (MAA), and 1.8 parts of n-dodecyl mercaptan (n-DDM). The stage-2 monomer emulsion is fed over 72 minutes, while maintaining a temperature of 85 C.
30 After the monomer emulsion and initiator feeds are complete, the reaction mixtures are "chased" with a ferrous sulfate, t-butyl hydroperoxide, ammonium persulfate, D-isoascorbic acid combination to reduce residual monomer levels. The reaction mixture is

then cooled to room temperature and filtered. The emulsion polymer prepared has solids of 47%.

A typical procedure for prepare the aqueous coating compositions of the examples, containing the polymer binder, surfactant, water, and various optional ingredients, is as

5 follows.

1. Charge deionized water to kettle. Heat to 60°C. 2. Stir water to establish and maintain a vortex throughout the process and add flocculant at a slow rate. Continue stirring for 60 – 120 minutes until the solution appears homogeneous. 3. Allow to cool to a temperature below the cloud point of the surfactant. 4. Add surfactant and agitate 10 minutes.
- 10 5. Add binder and agitate for 10 minutes. 6. Add optional ingredients together or sequentially with intermediate agitation between additions.

Example coating compositions (formulations) that may be prepared according to the protocols described above are shown in Tables 1-8.

Table 1.

Formulation	1	2	3
C ₈ -C ₁₄ O-(CH ₂ CH (CH ₃)-O) ₂₋₅ (CH ₂ CH ₂ O) ₅₋₉ -H surfactant at 100% solids	30	30	0
C ₄ H ₉ -CH(C ₂ H ₅)-CH ₂ -O-(CH ₂ CH(CH ₃)-O) ₄₋₆ -(CH ₂ CH ₂ O) ₅₋₇ -H surfactant at 100% solids	0	0	30
Polymer binder emulsion derived from 69 to 71 weight percent of butyl acrylate; from 27 to 29 weight percent of styrene; and from 1 to 3 weight percent of acrylamide at 56% solids in water	15	0	0
Polymer binder emulsion derived from 69 to 71 weight percent of butyl acrylate; from 27 to 29 weight percent of styrene; from 0.25 to 0.75 weight percent hydroxyethylmethacrylate; and from 1 – 3 weight percent of acrylamide at 56% solids in water	0	15	15
Flocculant: HO -[CH ₂ CH ₂ O] _n -H, where n averages about 80,000 to 95,000 at 100% solids	0.02	0.02	0.02
Silicone Based Defoamer Foamaster MO 2111, supplied by BASF Corp at 100% solids.	1.5	1.5	1.5
Diluent: Water	53.17	53.17	53.17
Preservative: Kathon CG ICP, supplied by The Dow Chemical Company at 1.5% solids in water	0.31	0.31	0.31
Total	100.00	100.00	100.00

15 Table 2.

Formulation	4	5	6	7	8	9
C ₈ -C ₁₄ O-(CH ₂ CH (CH ₃)-O) ₂₋₅ (CH ₂ CH ₂ O) ₅₋₉ -H surfactant at 100% solids	30	30	30	30	0	30
C ₄ H ₉ -CH(C ₂ H ₅)-CH ₂ -O-(CH ₂ CH(CH ₃)-O) ₄₋₆ -(CH ₂ CH ₂ O) ₅₋₇ -H surfactant at 100% solids	0	0	0	0	30	0

Polymer binder emulsion derived from 69 to 71 weight percent of butyl acrylate; from 26 to 28 weight percent of styrene; from 0.25 to 0.75 weight percent hydroxyethylmethacrylate; and from 1 – 3 weight percent of acrylamide at 56% solids in water	15	15	15	15	15	15
Flocculant: $\text{HO} - [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n - \text{H}$, where n averages about 80,000 to 95,000 at 100% solids	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Silicone based Defoamer: Foamaster MO 2111 , supplied by BASF Corp .at 100% solids	1.5	1.5	1.5	3.0	1.5	1.5
Premix						
Optical Brightener Package						
Add with stirring						
Solvent: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol mono(2-methylpropanoate)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Optical Brightener: 7-diethylamino-4-methyl coumarin at 100% solids	0.084	0.0008	0.042	0.042	0.017	0.017
Add						
Diluent: Water	53.17	53.17	53.17	51.6	53.17	53.17
Preservative: Kathon CG ICP, supplied by the Dow Chemical Company at 1.5% solids in water	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
Total	100.88	100.80	100.84	100.77	100.82	100.82

Table 3.

Formulation	10	11	12	13
$\text{C}_8\text{-C}_{14}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O})_{2-5}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{5-9}\text{-H}$ surfactant at 100% solids	30	30	30	30
$\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{-O}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-O})_{4-6}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{5-7}\text{-H}$ surfactant at 100% solids	0	0	0	0
Polymer binder emulsion derived from 69 to 71 weight percent of butyl acrylate; from 27 to 29 weight percent of styrene; from 0.25 to 0.75 weight percent hydroxyethylmethacrylate; and from 1 – 3 weight percent of acrylamide at 56% solids in water	15	15	15	15
Flocculant: $\text{HO} - [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n - \text{H}$, where n averages about 80,000 to 95,000 at 100% solids	0.02	0.02	0.02	0.02
Silicone Defoamer: Foamaster MO 2111 , supplied by BASF Corp. at 100% solids	1.5	1.5	3.0	1.5
Premix				
Optical Brightener Package				
Add with stirring				
Solvent: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	0.8			
Solvent: 1,2 –Benzenedicarboxylic acid dibutyl ester		0.8		0.8
Solvent: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol mono(2-methylpropanoate)			0.8	

Optical Brightener: 7-diethylamino-4-methyl coumarin at 100% solids	0.084	0.008	0.042	0.042
Add				
Diluent: Water	53.17	53.17	53.17	51.6
Preservative: Kathon CG ICP, supplied by the Dow Chemical Company at 1.5% solids in water	0.31	0.31	0.31	0.31
Total	100.88	100.81	102.34	99.27

Table 4.

Formulation	14	15	16	17	18	19	20
C ₈ -C ₁₄ O-(CH ₂ CH(CH ₃)-O) ₂₋₅ (CH ₂ CH ₂ O) ₅₋₉ -H surfactant at 100% solids	0	0	0	0	0	30	30
C ₄ H ₉ -CH(CH ₂ H ₅)-CH ₂ -O-(CH ₂ CH(CH ₃)-O) ₄₋₆ -(CH ₂ CH ₂ O) ₅₋₇ -H surfactant at 100% solids	30	30	30	30	30	0	0
Polymer Binder emulsion derived from 2 stages. Stage 1 19-21 weight percent butyl acrylate; 49-51 weight percent ethyl acrylate; 14-16 weight percent hydroxyethyl methacrylate and 14-16 weight percent methacrylic acid. Stage 2 24-26 weight percent butyl acrylate; 46-48 weight percent methyl methacrylate; 9-11 weight percent hydroxyethyl methacrylate and 17-19 weight percent methacrylic acid. At 46% solids in water.	15						
Polymer binder emulsion derived from 27 to 29 weight percent of butyl acrylate; from 61 to 63 weight percent of methyl methacrylate; and from 9 to 11 weight percent of methacrylic acid, crosslinked with zinc ion (about 0.5 equivalents). At 38% solids in water.		15					
Polymer Binder emulsion derived from 59-61 weight percent Styrene 39-41 weight percent butadiene. At 48% solids in water.					15		
Polymer binder emulsion derived from 39 to 41 weight percent of styrene; from 29 to 31 weight percent of butyl acrylate; from 15 to 17 weight percent of methyl methacrylate; from 4 to 6 weight percent Hydroxyethyl methacrylate; from 4 to 6 weight percent acrylic acid; and from 4 to 6 weight percent of methacrylic acid, crosslinked with zinc ion (about 0.9 equivalents). At 38% solids in water.						15	15
Polymer binder emulsion derived from 69 to 71 weight percent of butyl acrylate; from 27 to 29 weight percent of styrene; from 0.25 to 0.75 weight percent hydroxyethylmethacrylate; and from 1 – 3 weight percent of acrylamide at 56% solids in water			15	15			
Flocculant: HO-[-CH ₂ CH ₂ O-] _n -H, where n averages about 80,000 to 95,000 at 100% solids	0.0 2	0.0 2	0.0 2	0.0 2	0.0 2	0.0 2	0.0 2
Silicone Defoamer: Foamaster MO 2111, supplied by BASF Corp. at 100% solids	3	3	3	3	3	3	3
Premix							
Optical Brightener Package							
Add with stirring							
Solvent: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol mono(2-methylpropanoate)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Optical Brightener: 7-diethylamino-4-methyl coumarin at 100% solids	0.0 42	0.0 42			0.0 42	0.0 42	0
Optical Brightener 2,2'-[(1,1'-BIPHENYL)-4,4'-			0.0				

DIYLDI-2,1-ETHENEDIYL]-BIS-BENZENESULFONIC ACID DISODIUM SALT			42				
Optical Brightener 2,5-Bis(5- <i>tert</i> -butyl-benzoxazol-2-yl)thiophene				0.042			
Add							
Diluent: Water	51.17	51.17	51.17	51.17	51.17	51.17	51.17
Preservative: Kathon CG ICP, supplied by the Dow Chemical Company at 1.5% solids in water	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
<u>Total</u>	<u>100.34</u>	<u>100.34</u>	<u>100.34</u>	<u>100.34</u>	<u>100.34</u>	<u>100.34</u>	<u>100.30</u>

Table 5.

Formulation	21	22	23
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₂₋₄ OSO ₃ Na. surfactant at 30% solids	30	0	0
NaSO ₃ -C ₆ H ₅ -O-C ₆ H ₄ (C ₁₂ H ₂₆)SO ₃ Na surfactant at 45% solids	0	30	0
[C ₅ H ₅ O(OH) ₄] ₁₋₃ -O-C ₈ H ₁₇ -C ₁₄ H ₂₉ surfactant at 51% solids			30
Polymer binder emulsion derived from 69 to 71 weight percent of butyl acrylate; from 27 to 29 weight percent of styrene; and from 1 to 3 weight percent of acrylamide at 56% solids in water	15	0	0
Polymer binder emulsion derived from 69 to 71 weight percent of butyl acrylate; from 27 to 29 weight percent of styrene; from 0.25 to 0.75 weight percent hydroxyethylmethacrylate; and from 1 – 3 weight percent of acrylamide at 56% solids in water	0	15	15
Flocculant: HO -[CH ₂ CH ₂ O] _n -H, where n averages about 80,000 to 95,000 at 100% solids	0.02	0.02	0.02
Silicone Based Defoamer Foamaster MO 2111, supplied by BASF Corp at 100% solids.	1.5	1.5	1.5
Diluent: Water	53.17	53.17	53.17
Preservative: Kathon CG ICP, supplied by The Dow Chemical Company at 1.5% solids in water	0.31	0.31	0.31
<u>Total (grams)</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

Table 6.

Formulation	24	25
C ₈ -C ₁₄ O-(CH ₂ CH (CH ₃)-O) ₂₋₅ (CH ₂ CH ₂ O) ₅₋₉ -H surfactant at 100% solids	4	0
Polymer binder emulsion derived from 69 to 71 weight percent of butyl acrylate; from 27 to 29 weight percent of styrene; from 0.25 to 0.75 weight percent hydroxyethylmethacrylate; and from 1 – 3 weight percent of acrylamide at 56% solids in water	0	7.14
Diluent: Water	16	12.86
<u>Total (grams)</u>	<u>20</u>	<u>20</u>

Table 7.

Formulation	26	27	28	29
Polymer binder emulsion derived from 69 to 71 weight percent of butyl acrylate; from 27 to 29 weight percent of styrene; from 0.25 to 0.75 weight percent hydroxyethylmethacrylate; and from 1 – 3 weight percent of acrylamide at 56% solids in water	15	15	15	15
C ₈ -C ₁₄ O-(CH ₂ CH (CH ₃)-O) ₂₋₅ (CH ₂ CH ₂ O) ₅₋₉ -H surfactant at 100% solids	0	0	0	0
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₂ -N-(CH ₃) ₃ Cl surfactant at 25% solids	60	0	0	0
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₂₋₄ OSO ₃ Na. surfactant at 30% solids	0	50	0	0
NaSO ₃ -C ₆ H ₅ -O-C ₆ H ₄ (C ₁₂ H ₂₆)SO ₃ Na surfactant at 45% solids	0	0	50	0

[C ₅ H ₅ O(OH) ₄] ₁₋₃ -O-C ₈ H ₁₇ -C ₁₄ H ₂₉ Surfactant at 51% solids	0	0	0	29.41
Silicone Based Defoamer Foamaster MO 2111, supplied by BASF Corp at 100% solids.	1.5	1.5	1.5	1.5
Water	23.5	33.5	33.5	54.09
Total (grams)	100.0	100.0	100.0	100.0

Table 8.

Formulation	30	31
Polymer binder emulsion derived from 69 to 71 weight percent of butyl acrylate; from 27 to 29 weight percent of styrene; from 0.25 to 0.75 weight percent hydroxyethylmethacrylate; and from 1 – 3 weight percent of acrylamide at 56% solids in water	15	15
C ₃ H ₇ CHO(C ₂ H ₄ O) ₄₋₆ C ₂ H ₄ (CH ₂) ₄₋₆ CH ₃ surfactant at 100% solids	15	0
C ₄ H ₉ -CH(C ₂ H ₅)-CH ₂ -O-(CH ₂ CH(CH ₃)-O) ₄₋₆ -(CH ₂ CH ₂ O) ₈₋₁₀ -H surfactant at 100% solids	15	0
C ₃ H ₇ CHO(C ₂ H ₄ O) ₆₋₈ C ₂ H ₄ (CH ₂) ₄₋₆ CH ₃ surfactant at 100% solids	0	15
C ₄ H ₉ -CH(C ₂ H ₅)-CH ₂ -O-(CH ₂ CH(CH ₃)-O) ₄₋₆ -(CH ₂ CH ₂ O) ₅₋₇ -H surfactant at 100% solids	0	15
Premix Optical Brightener Package		
Optical Brightener: 7-diethylamino-4-methyl coumarin at 100% solids	0.042	0.042
Solvent: 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol mono(2-methylpropanoate)	0.8	0.8
Add		
Silicone Based Defoamer Foamaster MO 2111, supplied by BASF Corp at 100% solids.	1.5	1.5
Solvent: propylene glycol	5	31.33
Water	47.66	21.33
Total (grams)	100.00	100.00

Various of the aqueous compositions shown in the above Tables are applied to sand particles and their properties evaluation under different test conditions. Comparisons are made to untreated sand particles (comparative examples).

Procedure for Analyzing particle size: LS 13 320 Laser Diffraction Particle Size Analyzer

The Beckman Coulter LS 13 320 will measure the size distribution of particles suspended either in a liquid or in dry powder form by using the principles of light scattering. This instrument is composed of the LS 13 320 optical bench and an Aqueous Liquid Module (ALM). This instrument utilizes PIDS (Polarization Intensity Differential Scattering) enabling a dynamic measurement range of 0.04 to 2000 micron. The method involves the analysis (deconvolution) of the patterns of scattered light produced when particles of different sizes are exposed to a beam of light. The LS 13 320 series of instruments takes advantage of these principle to rapidly provide precise and reproducible particle size distributions.

The Tornado Dry Powder System is intended for use with the LS 13 320 Optical Bench. It is capable of feeding and measuring dry powder samples in the size range 0.4 μm to 2000 μm. The Tornado DPS measures the entire sample presented to the instrument, with

a sample volume that allows an analysis that will provide statistically accurate results. The range of sample volumes the instrument can accept should provide for a minimum 10 second run at controlled obscuration. The sample is placed in a sample holder and delivered to the sensing zone in the optical bench by a vacuum. The Tornado DPS provides automatic
5 feed rate (obscuration) control. The set point for the obscuration is user selectable between 4% and 8%. The accuracy of the average obscuration control is better than $\pm 2\%$ from the set point.

The system disperses cohesive powders without milling fragile materials. The dispersion of the dry powders is comparable to the dispersion achieved when the samples
10 are run wet with proper manual pre-dispersion. The sample to be measured is contained in the system to prevent airborne contamination of the work area throughout. This is accomplished by maintaining a negative pressure (vacuum) system for the sample path and trapping the sample via a filtration system in the vacuum.

In an exemplary procedure, proppant Sand (20/40 mesh) is ground in a Osterizer 14
15 speed Blender set at "Liquefy" (highest setting) for 2 minutes to produce fines, alternatively the Proppant sand (20/40 mesh) is placed in a ceramic jar with ceramic one inch diameter balls and placed on a roller mill overnight to produce fines to mimic fines or dust that are produced during pneumatic conveyance of the sand during transloading operations at a proppant transportation site.

20 Prewieghed sand is placed into a stack of U.S. Standard Sieve Series with Lid and pan. Screen Mesh series No. 20, 40, 100, corresponding to 840, 420 and 150 microns. Sieve set placed on Sieve shaker for 15 minutes to separate the sand sizes. From each sieve, the resulting sand is re-weighed and the fractions collected separately. Depending on the particle size range of interest, sand as contained can range from 150-840 microns or larger,
25 sieved sand can be distinct ranges. The sand is preweighed into jars, starting at 65 grams. To obtain a reading on the untreated sand, 5 grams is removed and the particle size distribution and volume fraction is determined using the Beckman LS 13 320 Tornado attachment. For the remaining 60 grams of sand, 0.15 grams of formulation is sprayed or dispensed onto the sand, with resulting treatment of 0.05%. A Sequest Perfect Euromist
30 Optima (160 microliter) 0.014" x 0.010" deep, 0.060' tubing internal diameter pump valve from Aptar Group, IL, USA is used as the spray device. The spray device is fitted to a 60 ml plastic polyethylene container designed to accommodate the device. Formulations to be tested are charged to the 60 ml container to dispense by the sprayer onto the sand. If other

rates of application are required, the amount of formulation is adjusted to achieve the desired amount deposited to the sand. Additionally, the solids of the formulation are taken into account to deposit the targeted amount of coating to the sand. Formulations are applied based on a solids basis. The jar is capped and the sand with the formulation is vigorously shaken or for 2 minutes. Aliquots of the formula treated sand are tested on the Beckman LS 13320 Tornado, with up to 10 replicates.

Particle Size range from 150 to 420 microns (formulation 6 vs untreated)

Sand supplied at 20/40 mesh (840 to 420 microns) was stressed or fractured in the roller mill or blender to produce fines or dust particles to mimic the dust produced during proppant conveyance. The range in sieves 100/40 produces a micron range of 150 to 420 used in this study.

A common approach to define the distribution width from the Beckman Coulter Particle size analyzer is to cite five values on the x-axis; the D<10%, D<25%, D<50%, D<75% and D<90% as depicted in the tables below. The D,50%, known as the median, has been defined as the diameter where half the population of particles lies below this value. Similarly, D<90% defines the distribution that lies below this diameter and D<10% is indicative of 10% of the population below that diameter. Data comparing sand coated with inventive formulation 6 versus untreated sand (comparative) is in Table 9.

Table 9.

Microns					
Formulation/Treatment	< 10%	< 25%	< 50%	< 75%	<90%
6	292	360	3663	457	533
No Treatment	192	246	338	440	523

Particle Size shift. Data shows treatment with formulation 6 shifts the particle size distribution to higher particle sizes. This corresponds to less dust or finer particles present in field operations where proppants are being handled.

Particle Size range from 150 – 420 microns Particle (formulation 2 vs untreated)

Sand supplied at 20/40 mesh (840 to 420 microns) was stressed or fractured in the roller mill or blender to produce fines or dust particles to mimic the dust produced during proppant conveyance. The range in sieves 100/40 produces a micron range of 150 to 420 used in this study. Data comparing sand coated with inventive formulation 2 versus untreated sand (comparative) is in Table 10.

Table 10

Microns					
Formulation/Treatment	< 10%	< 25%	< 50%	< 75%	< 90%
2	212	279	377	468	530
No Treatment	202	261	357	453	533

Particle Size shift. Data show treatment with formulation 2 shifting the particle size distribution to higher sizes. This corresponds to less dust or finer particles present in field operations where proppants are being handled.

500 ppm of coating on sand (sprayed) 20/40 sand. Particle size range 150 microns to 850 microns (formulations 1, 2, and 3 vs untreated)

Data comparing sand coated with inventive formulations versus untreated sand (comparative) is in Table 11.

10 Table 11.

Microns					
Sample	<10%	<25%	<50%	<75%	<90%
Untreated	493	594	696	803	903
1	514	606	705	805	906
2	502	597	697	804	905
3	529	613	713	824	927

Particle Size shift. Data show treatment shifting the particle size distribution to higher sizes. This corresponds to less dust or finer particles present in field operations where proppants are being handled.

15 500 ppm of coating on sand (sprayed) 20/40 sand. Particle size range 150 microns to 850 microns (formulations 1, 2, 4, and 5 vs untreated)

Data comparing sand coated with inventive formulations versus untreated sand (comparative) is in Table 12.

Table 12.

Microns					
Sample	<10%	<25%	<50%	<75%	<90%
Untreated	514	609	710	813	913
1	528	622	735	883	1026
2	458	571	718	917	1092
4	535	626	727	834	938
5	551	634	734	844	954

20

Data in the table shows treatments providing larger particles, hence suppressing the finer particles being generated during the grinding of the sand.

500 ppm of coating on sand (sprayed) 20/40 sand. Particle size range 150 microns to 850 microns (formulations 2, 7, 14, 15, 16, 18, 19, and 20 vs untreated)

Data comparing sand coated with inventive formulations versus untreated sand (comparative) is in Table 13 and 14.

5 Table 13.

Sample	<10% (μm)	<25% (μm)	<50% (μm)	<75% (μm)	<90% (μm)
Untreated	481.3	559.8	664.4	812.0	982.7
2	379.0	554.9	958.4	1354.1	1490.2
Untreated	457.0	552.2	654.7	779.2	901.5
7	494.6	579.9	681.0	786.4	1048.3
Untreated	545.7	620.3	724.4	845.1	950.9
14	520.8	631.2	727.8	824.6	1107.3
Untreated	523.7	596.5	696.7	812.4	920.4
15	518.3	612.8	709.0	801.3	984.5

Table 14.

Sample	<10% (μm)	<25% (μm)	<50% (μm)	<75% (μm)	<90% (μm)
Untreated	496.0	533.4	675.9	870.4	1185.0
Formulation #2	504.0	582.5	709.5	989.6	1679.0
Untreated	515.7	581.4	711.6	899.2	1176.0
Formulation #7	520.0	570.1	719.8	803.7	1640.7
Untreated	541.8	593.5	690.6	801.2	902.8
Formulation #16	515.2	571.3	682.6	768.2	1112.8
Untreated	465.9	545.5	647.5	816.0	990.5
Formulation #18	516.9	573.3	667.6	757.8	927.7
Untreated	510.1	578.9	706.5	873.6	1047.0
Formulation #19	469.8	581.6	773.9	883.5	1182.9
Untreated	477.7	544.2	640.0	794.1	1006.0
Formulation #20	535.8	589.1	688.8	791.0	887.2

Particle Size shift. Data show treatment shifting the particle size distribution to higher sizes. This corresponds to less dust or finer particles present in field operations where proppants are being handled.

10 An alternative approach to analyzing the particle size suppression is to calculate the area under the curve and compare untreated sand to sand treated with the formulations. A reduction of area under the curve corresponds to a reduction in fines or dust during the proppant conveyance. Such data is shown in Fig. 1.

15 500 ppm of coating on sand (sprayed) 20/40 sand. Particle size range less than 150 microns.

For this study, Sand originally supplied at 20/40 mesh (840/420 microns) was stressed to produce a particle size range less than 150 microns to mimic the fines or dust generated during proppant conveyance. Data are shown in Table 15.

Table 15

Formulation	Area Under the Curve	% Reduction in Area vs Untreated
2	590.1	5.3
13	425.3	31.7
7	92.3	85.2
11	173	72.2
10	117.7	81.1

5 Dust suppression showing different coating compositions of this invention

Sand supplied at 20/40 mesh (840 to 420 microns) was stressed or fractured in the roller mill or blender to produce fines or dust particles to mimic the dust produced during proppant conveyance. The range in sieves 100/40 produces a micron range of 150 to 850 used in this study. Formulations were applied by spray application to obtain the desired coating amount. Data is shown in Table 16.

Table 16.

Sample	untreated	Formulation 21	Formulation 22	Formulation 23
Coating	No Application	500 parts per million	500 parts per million	500 parts per million
Application rate				
Area	6882	6598	6632	6771

Application rate designates the amount of material applied to coating on a solids basis

Demonstrates that individual components not as effective as combination.

In the following examples, the Beckman Coulter LS 13 320 fitted with the Tornado Dry Powder System was used to determine particle characteristics of sand coated with the formulations. The total area of the particle distribution (0 – 2000 microns) measured by the Beckman Coulter LS 1320 fitted with the Tornado Dry Powder System was determined by output from the device. The area represents an integrated measurement of a measurable effect or phenomenon of the volume percent of particles at the different particle sizes determined during the measurement. It is used as a cumulative measurement of particle size distribution. An overall reduction in the measurement (area), in this case particle size under a defined range of sizes is associated with an overall reduction of the particles or dust.

Sand supplied at 20/40 mesh (840 to 420 microns) was stressed or fractured in the roller mill or blender to produce fines or dust particles to mimic the dust produced during proppant conveyance. The range in sieves 100/40 produces a micron range of 150 to 850

used in this study. Formulations were applied by spray application to obtain the desired coating amount.

Table 17.

Sample	Formulation 2	Formulation 24	Formulation 25
Amount (parts per million)	500	500	500
Area	6162	6802	6759

The lower area value of Formulation 2 compared to Formulation 24 and Formulation 25 show less particles being generated in the Tornado Dry Powder System. The higher area values for Formulation 24 (surfactant only) formulation and Formulation 25 (polymer only) formulation indicate more dust particles being generated in the Tornado Dry Powder System. The data shows that the combination of the surfactant and the polymer demonstrates the dust suppression of proppant dust of the invention better than the individual components, separately.

Turbidity readings

Yet another approach to analyzing the particle suppression provided by the compositions of the invention is to determine the suspension of particles in water extractions from coated and uncoated sand by measuring the turbidity of the water extractions. Turbidity is measured by an instrument called a nephelometer. The units of turbidity from a nephelometer are Nephelometric Turbidity Units (NTU). High NTU values indicate higher turbidity and lower NTU values indicate lower turbidity. Turbidity in the water extractions of the coated and uncoated sand is due to particles suspended in the water. Low NTU values of the coated sand indicate that less particles are extracted from the coated sand demonstrating particle dust suppression. The uncoated sand has the highest NTU value indicating more particles being extracted from the sand.

Sand Turbidity Method

Sample Preparation:

Sand coating information should be obtained from sand source or recorded during preparation including sand sieve size and experimental ppm coating level (calculated using weight of formulation added to sand, sand weight, and formulation solids content). At higher sand coating levels, a pronounced effect of formulation leaving the sand and dissolving into the water will affect readings as the test solution can become an opaque white. For the current invention, small aliquots of sand (~20g each) are placed in a

weighing tin. The sand is spread across the weighing tin and dried at 80 degrees Celsius overnight to dry and adhere the coating to the sand to avoid this noise.

Oakton T-100 Turbidity Meter (nephelometer)- Instrument Calibration:

The Oakton T-100 Turbidity meter should be powered up and calibrated shortly prior to use.

- 5 By pressing the CAL button, the standards can be entered in descending turbidity. Wait for the instrument to display the current standard to be read, ensure the outside of the test vial is clean with a kimwipe, place the vial in the holder with the arrows on vial and reader aligned, and press enter. The order of reading should be: 800 (NTUs), 100, 20, and .02. Before reading test samples it is suggested that the standard closest to the expected turbidity values for the samples be read to check the accuracy of the calibration.
- 10

Testing Samples:

Weigh 3 grams $\pm$.03g on analytical balance and record weight. Use micropipette to add 15mL of DI water to vial. Agitate sample using a Vortex mixer for 5 seconds (start time from when sample reaches mixing velocity, the samples take a moment to speed up).

- 15 Immediately remove 10mL from the top of the vial using the micropipette and taking care not to draw up sand into the clean pipette tip. Dispense into turbidity read vial. Immediately prior to reading, invert vial gently 3 times, place vial in holder and align the arrows, set timer for 60 seconds and read at end of time period. Repeat for additional samples using clean vials and pipette tips. A background sample test of deionized water is suggested to ensure any detectable level of turbidity from the water itself or minute amounts from cleaning the vial are noted and subtracted from the test samples.
- 20

Demonstrates range of coating weights applied to sand.

- For this study, Sand having a 40/70 mesh (420/210 microns) was used as supplied and treated with Formulation 2 composition of this invention to determine fines or dust suppression that would be indicative during proppant conveyance. The coatings were applied by spray application as previously described and adjusting for the amount of coating to be applied to obtain the desired rate of coating application on a solids basis as provided in Table 18.
- 25

Table 18.

Coating Amount (parts per million)	0	125	250	500	1000	2000
NTU	22.1	8.03	4.61	4.11	3.43	2.41

- 30 Note: NTU represents average of three determinations

For the following study, Sand having a 40/70 mesh (420/210 microns) was used as supplied and treated with the compositions of this invention to determine fines or dust suppression that would be indicative during proppant conveyance. The coatings were applied by spray application as previously described with a 500 ppm amount of coating being applied to on a solids basis. Data are shown in Table 19 and demonstrate lower turbidity values for the compositions of the invention, corresponding to reduced dust.

Table 19.

Sample	uncoated	Formulation 26	Formulation 27	Formulation 28	Formulation 29
NTU value	24.13	2.77	5.36	5.96	3.96

Dust Suppression using Surfactant Blends

Sand supplied at 20/40 mesh (840 to 420 microns) was stressed or fractured in the roller mill or blender to produce fines or dust particles to mimic the dust produced during proppant conveyance. The range in sieves 100/40 produces a micron range of 150 to 850 used in this study. 500 parts per million of coating on a solids basis was applied to the sand and the area of the particle distribution was measured. The Beckman Coulter LS 13 320 fitted with the Tornado Dry Powder System was used to measure the particle distribution in the 0 -2000 micron range and obtain the area measurements. Data are shown in Table 20.

Table 20.

Sample	Untreated	Formulation 30	Formulation 31
Area	7269.55	6618.02	6778.66

The untreated sand showed more dust as measured by the larger area determined from the instrument. The treated sand with coatings of this invention, Formulation 32 and Formulation 33, showed lower area indicating less dust. The instrument detects less dust in the Tornado Chamber and this is reflected in a lower area being measured for the particle distribution detected by the instrument.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A proppant for use in hydraulic fracturing, comprising:
 - a particle; and
 - a coating disposed on the particle that is formed from an aqueous coating composition, the aqueous coating composition comprising, based on the total weight of the aqueous coating composition, from 2 to 65 weight percent of a surfactant, from 1 to 35 weight percent of a polymer binder, and balance water.
2. The proppant of claim 1 wherein the polymer binder comprises an aqueous dispersion of particles made from a copolymer, based on the weight of the copolymer, comprising:
 - i) from 90 to 99.9 weight percent of at least one ethylenically unsaturated monomer not including component ii; and
 - ii) from 0.1 to 10 weight percent of (meth)acrylamide.
3. The proppant of claim 1 wherein the polymer binder comprises an aqueous dispersion of particles made from a copolymer, based on the weight of the copolymer, comprising:
 - i) from 80 to 99.9 weight percent of at least one ethylenically unsaturated monomer not including component ii; and
 - ii) from 0.1 to 20 weight percent of a carboxylic acid monomer.
4. The proppant of claim 1 wherein the polymer binder comprises an aqueous dispersion of particles made from a copolymer, based on the weight of the copolymer, comprising:
 - i) from 75 to 99 weight percent of at least one ethylenically unsaturated monomer not including component ii;
 - ii) from 1 to 25 weight percent of an ethylenically unsaturated carboxylic acid monomer stabilized with a polyvalent metal.
5. The proppant of claim 4 wherein the ethylenically unsaturated carboxylic acid monomer is (meth)acrylic acid.
6. The proppant of any one of claims 4-5 wherein the polyvalent metal is zinc or calcium.

7. The proppant of claim 1 wherein the polymer binder comprises a vinyl aromatic-diene copolymer.
8. The proppant of any one of claims 1-7 wherein the surfactant is an alkoxylate.
9. A proppant for use in hydraulic fracturing, comprising:
 - a particle; and
 - a coating disposed on the particle that is formed from an aqueous coating composition, the aqueous coating composition comprising, based on the total weight of the aqueous coating composition, from 2 to 65 weight percent of a nonionic alkoxylate surfactant; from 1 to 35 weight percent of a polymer binder derived from butyl acrylate, styrene, acrylamide, and optionally hydroxyethyl methacrylate; and balance water.
10. The proppant of any one of claims 1-9 wherein the coating further comprises an optical brightener.
11. The proppant of claim 10 wherein the optical brightener is coumarin or a coumarin derivative, a bis-stilbene compound, a bis(benzoxazolyl) thiophene compound, a 4,4'-bis(2-benzoxazolyl)stilbene compound, or a mixture of two or more thereof.
12. The proppant of any one of claims 1-12 wherein the coating further comprises an anti-freeze solvent.
13. A process for making the proppant of any one of claims 1-12 comprising blending in a mixer with mechanical agitation the particle and the aqueous coating composition; or by spraying the aqueous coating composition onto a moving bed or a falling stream of the particles.
14. A method for reducing dust generation associated with hydraulic fracturing operations, the method comprising using as the proppant of any one of claims 1-12.
15. The method of claim 14 wherein the hydraulic fracturing operation is transloading, conveying or offloading of the proppant at a wellsite and/or at intermediate shipping transload points.

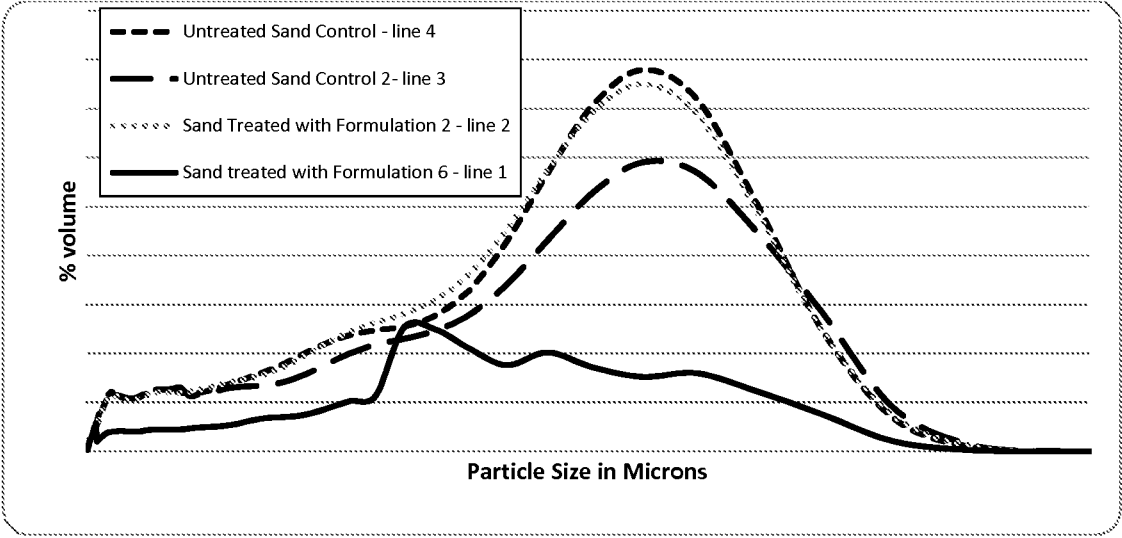


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2014/064286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K8/80
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/158306 A1 (SOANE ENERGY LLC [US]) 24 October 2013 (2013-10-24) * page 4, paragraph [0011] through page 7, paragraph [0025], page 8, paragraph [0040] through page 9, paragraph [0042], page 34, paragraph [00113] through page 36, paragraph [00120], page 58, Example 37, claims *	1-15
X	----- WO 2008/131540 A1 (TRICAN WELL SERVICE LTD [CA]; ZHANG KEWEI [CA]) 6 November 2008 (2008-11-06) * page 4, paragraph [00016] through page 7, paragraph [00028], Examples, claims * ----- -/-	1,13

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 February 2015

Date of mailing of the international search report

05/03/2015

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Nemes, Csaba A.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2014/064286

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/112251 A1 (PREFERRED UNLTD INC [US]) 1 August 2013 (2013-08-01) * page 2, paragraph [0007] through page 7, paragraph [0028], Example 2, claims * -----	1,13
A	WO 2007/147072 A1 (MI LLC [US]; SVOBODA CHARLES [US]; CAFFERY HUGH [US]; LEE LI-JEIN [US]) 21 December 2007 (2007-12-21) the whole document -----	1-15
A	WO 2006/088603 A1 (FAIRMOUNT MINERALS LTD [US]; SINCLAIR A RICHARD [US]; AKBAR SYED [US];) 24 August 2006 (2006-08-24) the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/064286

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013158306 A1	24-10-2013	AU 2013249741 A1 AU 2013249743 A1 CA 2870726 A1 CA 2870730 A1 EP 2838972 A1 EP 2838973 A1 WO 2013158306 A1 WO 2013158308 A1	06-11-2014 06-11-2014 24-10-2013 24-10-2013 25-02-2015 25-02-2015 24-10-2013 24-10-2013
WO 2008131540 A1	06-11-2008	AR 066304 A1 AU 2008243667 A1 CA 2684966 A1 CA 2848264 A1 CN 101675143 A EA 200901453 A1 EP 2147077 A1 US 2010267593 A1 US 2012267105 A1 US 2014243245 A1 WO 2008131540 A1	12-08-2009 06-11-2008 06-11-2008 06-11-2008 17-03-2010 30-04-2010 27-01-2010 21-10-2010 25-10-2012 28-08-2014 06-11-2008
WO 2013112251 A1	01-08-2013	US 2013186624 A1 WO 2013112251 A1	25-07-2013 01-08-2013
WO 2007147072 A1	21-12-2007	CA 2654871 A1 EP 2027361 A1 US 2007054054 A1 WO 2007147072 A1	21-12-2007 25-02-2009 08-03-2007 21-12-2007
WO 2006088603 A1	24-08-2006	CA 2595686 A1 CN 101146888 A GB 2437869 A US 2006175059 A1 WO 2006088603 A1	24-08-2006 19-03-2008 07-11-2007 10-08-2006 24-08-2006

Power of Attorney

Poder

The undersigned,

El suscrito,

Rohm and Haas Company

domiciled in

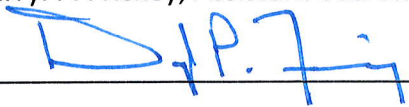
domiciliado en

100 Independence Mall West
Philadelphia, PA 19106

by means of this document hereby grants to **J. Ian Raisbeck, identified with Citizenship Identification No. 79.376.996 and Professional Card No. 135.799, and/or Natalia Castro, identified with Citizenship Identification No. 52.008.577 and Professional Card No. 70.997**, full and sufficient Power of Attorney to file, prosecute, obtain, defend and enforce, where applicable, any and all of the company's **Patents for Inventions, Patents for Utility Models, Layout-Designs (topographies) of Integrated Circuits, Industrial Designs, Trademarks, Slogans, Trade Names, Commercial Emblems, Geographical Indications, Obtainer's Certificates, Copyrights, Domain Names, Trade Secrets, Health Registrations, or any other intellectual property right** in the Republic of Colombia, to which end it empowers them to take all steps necessary before any administrative or judicial authority of any class for the objects stated, to file petitions, recourses, replies and oppositions, pay taxes and annuities, request testimonies, receive documents and securities, abandon applications, collect refunds, desist, settle, conciliate or negotiate. Sufficient power is hereby granted to receive notifications on behalf of the Company, to answer before any authority in the matter of all claims and demands that may be presented in connection with the objects stated, giving them likewise power to substitute this power and revoke such substitutions.

por medio del presente otorga a **J. Ian Raisbeck, identificado con Cédula de Ciudadanía No. 79.376.996 y con Tarjeta Profesional 135.799, y/o Natalia Castro, identificada con Cédula de Ciudadanía No. 52.008.577 y con Tarjeta Profesional No. 70.997**, poder amplio y suficiente para presentar, tramitar, obtener, defender y hacer respetar, en lo aplicable, todas y cualquiera de las **Patentes de Invención, Patentes de Modelo de Utilidad, Esquemas de Trazados de Circuitos Integrados, Diseños Industriales, Marcas, Lemas Comerciales, Nombres Comerciales, Enseñas Comerciales, Denominaciones de Origen, Certificados de Obtentor, Derechos de Autor, Nombres de Dominio, Secretos Empresariales, Registros Sanitarios, o cualquier otro bien de propiedad intelectual** de la compañía en la República de Colombia, a cuyo efecto los faculta para dar todos los pasos necesarios ante cualquier autoridad administrativa o judicial de cualquier jerarquía para cumplir con lo encomendado, elevar solicitudes, recursos, respuestas y oposiciones, pagar impuestos y anualidades, solicitar testimonios, recibir documentos y valores, desistir, transigir, y percibir. Se concede poder bastante para recibir notificaciones a nombre de la compañía, responder ante cualquier autoridad a todas las reclamaciones o demandas que por motivo de lo encomendado se presentaren, dándoles asimismo facultad para sustituir el presente y revocar dichas sustituciones.

Name/Nombre: Darryl P. Frickey, Assistant Secretary

Signature/Firma: 

Date/Fecha: January 20, 2016

City/Country/Ciudad,País: Midland, Michigan USA

Power of Attorney

Poder

The undersigned,

El suscrito,

Dow Global Technologies LLC

domiciled in

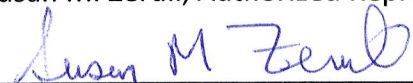
domiciliado en

2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674

by means of this document hereby grants to **J. Ian Raisbeck, identified with Citizenship Identification No. 79.376.996 and Professional Card No. 135.799, and/or Natalia Castro, identified with Citizenship Identification No. 52.008.577 and Professional Card No. 70.997**, full and sufficient Power of Attorney to file, prosecute, obtain, defend and enforce, where applicable, any and all of the company's **Patents for Inventions, Patents for Utility Models, Layout-Designs (topographies) of Integrated Circuits, Industrial Designs, Trademarks, Slogans, Trade Names, Commercial Emblems, Geographical Indications, Obtainer's Certificates, Copyrights, Domain Names, Trade Secrets, Health Registrations, or any other intellectual property right** in the Republic of Colombia, to which end it empowers them to take all steps necessary before any administrative or judicial authority of any class for the objects stated, to file petitions, recourses, replies and oppositions, pay taxes and annuities, request testimonies, receive documents and securities, abandon applications, collect refunds, desist, settle, conciliate or negotiate. Sufficient power is hereby granted to receive notifications on behalf of the Company, to answer before any authority in the matter of all claims and demands that may be presented in connection with the objects stated, giving them likewise power to substitute this power and revoke such substitutions.

por medio del presente otorga a **J. Ian Raisbeck, identificado con Cédula de Ciudadanía No. 79.376.996 y con Tarjeta Profesional 135.799, y/o Natalia Castro, identificada con Cédula de Ciudadanía No. 52.008.577 y con Tarjeta Profesional No. 70.997**, poder amplio y suficiente para presentar, tramitar, obtener, defender y hacer respetar, en lo aplicable, todas y cualquiera de las **Patentes de Invención, Patentes de Modelo de Utilidad, Esquemas de Trazados de Circuitos Integrados, Diseños Industriales, Marcas, Lemas Comerciales, Nombres Comerciales, Enseñas Comerciales, Denominaciones de Origen, Certificados de Obtentor, Derechos de Autor, Nombres de Dominio, Secretos Empresariales, Registros Sanitarios, o cualquier otro bien de propiedad intelectual** de la compañía en la República de Colombia, a cuyo efecto los faculta para dar todos los pasos necesarios ante cualquier autoridad administrativa o judicial de cualquier jerarquía para cumplir con lo encomendado, elevar solicitudes, recursos, respuestas y oposiciones, pagar impuestos y anualidades, solicitar testimonios, recibir documentos y valores, desistir, transigir, y percibir. Se concede poder bastante para recibir notificaciones a nombre de la compañía, responder ante cualquier autoridad a todas las reclamaciones o demandas que por motivo de lo encomendado se presentaren, dándoles asimismo facultad para sustituir el presente y revocar dichas sustituciones.

Name/Nombre: Susan M. Zerull, Authorized Representative

Signature/Firma: 

Date/Fecha: January 21, 2016

City/Country/Ciudad,País: Midland, Michigan USA

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a agentes de sostén para uso en operaciones de fracturación hidráulica. Los agentes de sostén comprenden partículas que tienen
5 revestimientos colocados sobre ellas como se describe en la presente. Los agentes de sostén exhiben una generación de polvo reducida, por ejemplo, durante el trasbordo, transporte y/o descarga del agente de sostén en un sitio del pozo y/o en puntos de envío y trasbordo intermedios.

10

15

20

25

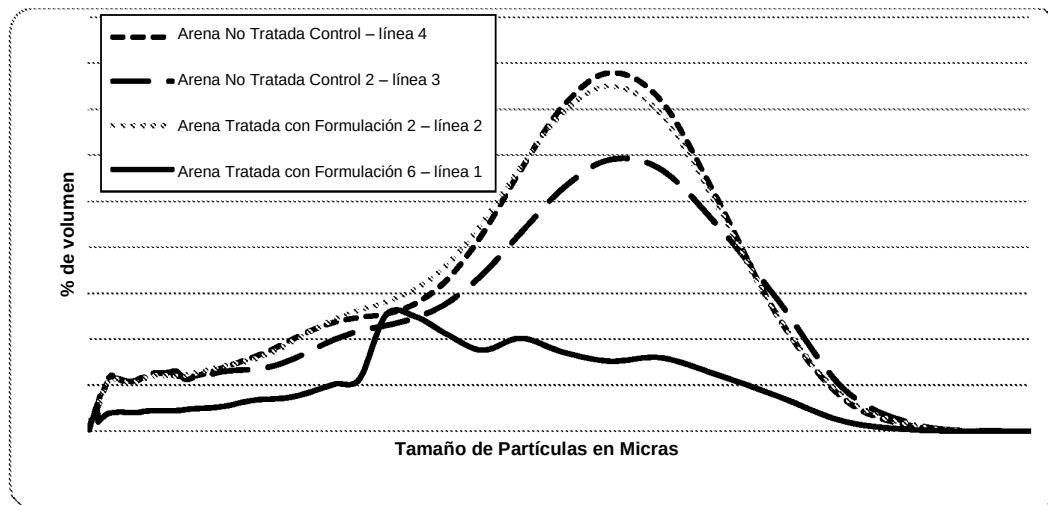


FIG. 1