

Señor Director

**DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES**

Superintendencia de Industria y Comercio

E.        S.        D.

Referencia                :    Expediente No. 16142524  
Asunto                     :    Solicitud de Patente para: ***“AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE  
POLVO MEJORADO”***  
Solicitante                :    **ROHM AND HAAS COMPANY AND DOW GLOBAL TECHNOLOGIES  
LLC.**  
Fecha de solicitud       :    31 de mayo de 2016

**RESPUESTA A EXAMEN PRELIMINAR**

Andrés RINCÓN USCÁTEGUI, identificado como aparece al pie de mi firma, en mi condición de apoderado de la sociedad solicitante de la patente de la referencia, doy respuesta al Oficio No. **11385**, notificado por fijación en lista de fecha 04 de octubre de 2016.

**I.        MODIFICACIONES AL PLIEGO REIVINDICATORIO**

Con el fin de atender las observaciones realizadas por el examinador de manera preliminar al examen de patentabilidad, el solicitante decide aportar un nuevo capítulo reivindicatorio conformado por 10 reivindicaciones en las que se han incluido las siguientes modificaciones:

**1.**        Se han eliminado los términos *“al menos”* y *“aproximadamente”* de las reivindicaciones que lo contenían con el fin de darle mayor claridad al pliego reivindicatorio.

Estas modificaciones se ajustan al artículo 34 de la Decisión 486 de 2000 y no constituyen una ampliación de la protección que correspondería a la divulgación contenida en la solicitud inicial.

**“EXCELENCIA LEGAL EN UN MUNDO SIN FRONTERAS”**

BOGOTÁ - Edificio Siski - Carrera 4 No. 72 - 35 - Tel: (57-1) 347 8611 - Fax (57-1) 211 8650 - Fax in U.S.A: (1-305) 675 7743 - COLOMBIA  
MEDELLÍN - San Fernando Plaza - Carrera 43 A No. 1 - 50 - Torre Protección Oficina 352 - Tel: (57-4) 520 4760 / (57-4) 326 0789 / (57) 317 365 8663 / (57) 318 532 2365- COLOMBIA

www.cavelier.com  
cavelier@cavelier.com

## CAVELIER ABOGADOS

A pesar de eliminar materia del pliego reivindicatorio originalmente presentado, mi representada no renuncia a la protección que pueda obtener sobre dicha materia y se reserva el derecho de presentar una solicitud divisional que la contenga durante el trámite de la presente solicitud.

### II. EN CUANTO A LAS OBJECIONES DE SUPUESTA FALTA DE CLARIDAD

1. Con respecto a la objeción formulada al pliego reivindicatorio por incluir términos imprecisos, se desea poner de presente que considerando que el nuevo pliego reivindicatorio ya no contiene los términos *“al menos”* y *“opcionalmente”*, de manera que dicha objeción se debe tener por superada.
2. Con respecto a la objeción presentada frente al capítulo reivindicatorio por carecer de sustento, se desea poner de presente que de acuerdo con el GUÍA PARA EXAMEN DE SOLICITUDES DE PATENTE DE INVENCION Y MODELO DE UTILIDAD *“En referencia a la mejor manera de realizar la invención se considerará que los ejemplos son casos particulares que sirven para ilustrar la mejor manera conocida por el solicitante para ejecutar o llevar a la práctica la invención”*, la materia contenida en la invención no debe estar únicamente limitada a los ejemplos demostrados en la descripción. Por lo tanto, consideramos que no es necesario limitar el tema sólo a los ejemplos probados o restringir a una cantidad razonable de agentes de sostén de acuerdo a lo que se prueba. y por tanto, dicha objeción se debe tener por superada.
3. Con respecto a la objeción presentada frente a la reivindicación 10 por contener el término *“además”*, se desea poner de presente que dicho término es claro y representa una limitación del alcance de la materia a proteger en la reivindicación dependiente 10. En consecuencia, esta objeción se debe tener por superada.
4. Con respecto a la objeción presentada frente a las reivindicaciones 2 y 4 dado que no están correctamente caracterizadas, se desea poner de presente que dichas reivindicaciones están correctamente caracterizadas por sus características técnicas esenciales y de hecho sólo se limita el alcance del agente de sostén reivindicado. Por lo tanto, las reivindicaciones 2 y 4 son claras que no incurren en ninguna violación de las normas establecidas.
5. Con respecto a las objeciones formuladas a la reivindicaciones 1 y 7 por falta de concisión al contener los términos *“una partícula”*, *“revestimiento acuosa”*, *“polímero de emulsión insoluble en agua”*, *“aglutinante polimérico”*, *“dispersión acuosa de partículas”*,

*“tensioactivo”, “copolímero”, “monómero de ácido carboxílico”, “metal polivalente”,* manifestamos nuestro desacuerdo dado que estos términos son ampliamente conocido en el arte previo, y que al definir una familia química una persona versada en la materia podría entender a qué compuestos químicos hacen referencia. De igual manera, estos términos están incluidos de manera general en otras referencias de patentes de invenciones químicas de materia relacionada a la presente invención. Por lo tanto, considerando que una persona normalmente versada en la materia podría entender estos términos relacionados con química orgánica, esta objeción se debe tener por superada.

6. Con respecto a la objeción formulada frente a las reivindicaciones 1 y 9 dado que se refería a las mismas características esenciales, se desea poner de presente que dichas reivindicaciones no se refieren a la misma materia a proteger puesto que la reivindicación 9 contiene compuestos específicos para el tensoactivo, y el aglutinante polimérico que no están incluidos en la reivindicación independiente 1. Por lo tanto, teniendo en cuenta que ésta es una diferencia significativa, dichas reivindicaciones no incluyen la misma materia a proteger y por ende, esta objeción se debe tener por superada.

7. Con respecto a la objeción formulada frente a las reivindicaciones 1 y 9 dado que incluyen el término *“uso”*, se desea poner de presente que dicho término se encuentra en el preámbulo de las reivindicaciones y no en la parte caracterizaste, de manera que la reivindicación no está dirigida a un uso *per sé*. Por lo tanto, dicha reivindicación no está protegiendo un uso y por ende, esta objeción se debe tener por superada.

### **III. EN CUANTO A LA SUPUESTA FALTA DE CLARIDAD DE LA DESCRIPCIÓN**

Con respecto a la objeción formulada frente al capítulo descriptivo, se desea poner de presente que el mismo ha sido modificado, de manera que no incluye ninguna referencia a una marca comercial y se han ajustado todas las unidades al Sistema Internacional, de manera que esta objeción se debe tener por superada.

### **IV. PETICIÓN**

Teniendo en cuenta que la presente solicitud cumple con los requisitos de los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de 2000 y considerando que se ha dado respuesta a cada una de las

# CAVELIER

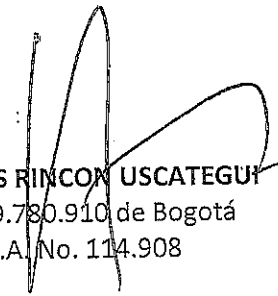
ABOGADOS

observaciones de la Dirección de Nuevas Creaciones con respecto a otros aspectos que tienen que ver con la patentabilidad de la invención, solicito a su Despacho continuar con el trámite administrativo correspondiente.

## V. ANEXOS

1. Nuevo pliego reivindicatorio conformado por 10 reivindicaciones

Señor Director,



ANDRES RINCON USCATEGUI  
C.C. 79.780.910 de Bogotá  
T.P.A. No. 114.908

COLO-19700-0841-0002-3  
DPG\DPG\ID-292495\WPC19700  
No. M-2016-292495\DPG

AGENTES DE SOSTÉN CON CONTROL DE POLVO MEJORADO

REFERENCIA CRUZADA A LAS SOLICITUDES RELACIONADAS

5

Esta solicitud reivindica la prioridad de la 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 totalidad.

10

CAMPO DE LA INVENCIÓN

15

Esta invención se refiere en general a agentes de sostén para uso en operaciones de fracturación hidráulica. 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.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

20

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 INVENCION

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).

15           A menos que se indique lo contrario, las 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 125 micras.

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 ( $\text{SiO}_2$ ), 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 1680 a 105 micras, alternativamente 841 a 210 micras, y puede incluir tamaños estándares, tales como 1680 a 841 micras, 1190 a 595 micras, 841 a 400 micra, 595 a 297 micras y 400 a 210 micras, 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 alqueno lineal o ramificado que tiene desde 9 a 22 átomos de carbono o más preferiblemente alquilo de  $C_{12}$  a  $C_{18}$ .

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, 5 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 10 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 15 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, 20 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.

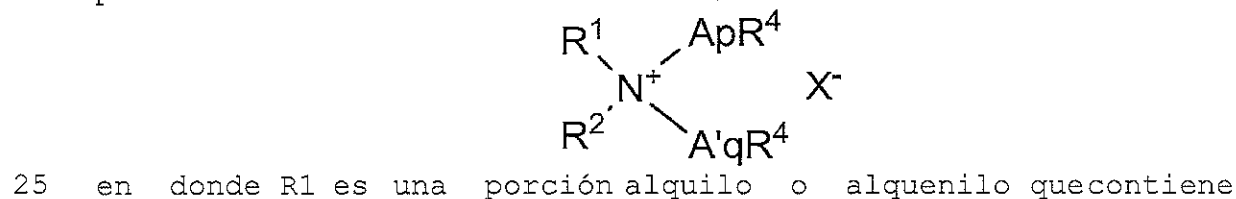
Los ejemplos de tensioactivos catiónicos que se 25 pueden utilizar en la invención incluyen tensioactivos de

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 alqueniilo 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 una 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 alcoxí, 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:



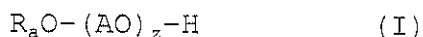
desde aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, preferiblemente 10 a aproximadamente 16 átomos de carbono, muy preferiblemente desde aproximadamente 10 a aproximadamente 14 átomos de carbono; R2 es un grupo alquilo  
5 que contiene desde uno a tres átomos de carbono, preferiblemente metilo; 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

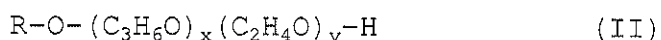
alcoxilato incluidos los que se derivan de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. Los ejemplos se describen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos 7,906,474 y Publicación Pre-Concedida de Estados Unidos  
 5 2011/0098492, cada una de las cuales se incorpora en la presente como referencia.

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



10 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.

15 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  
 20 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  
 25 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 alcoxilatos (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 e 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 <sub>6</sub>             |
| 20% en peso-40% en peso  | C <sub>8</sub>             |
| 20% en peso-45% en peso  | C <sub>10</sub>            |
| 10% en peso-45% en peso  | C <sub>12</sub>            |
| 0% en peso a 40% en peso | C <sub>14</sub>            |
| 0% en peso a 15% en peso | C <sub>16-18</sub>         |

Una o más porciones alquilero de C<sub>6</sub>, C<sub>14</sub>, y C<sub>16-18</sub> pueden, pero no tienen que, estar presentes en la presente invención. Cuando están presentes, las cantidades de porciones alquilero de C<sub>6</sub>, C<sub>14</sub>, y C<sub>16-18</sub> 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<sub>6</sub>, C<sub>14</sub>, y C<sub>16-18</sub> están presentes en una cantidad mayor de cero. En algunas modalidades, C<sub>6</sub> y C<sub>14</sub> están presentes cada una en una cantidad mayor de cero, y también hay una cantidad mayor de cero de C<sub>16-18</sub>.

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

Tabla B

25

| <u>Cantidad</u>          | <u>Porciones Alquilero</u> |
|--------------------------|----------------------------|
| 0% en peso a 36% en peso | C <sub>6</sub>             |
| 22% en peso-40% en peso  | C <sub>8</sub>             |

|                          |                    |
|--------------------------|--------------------|
| 27% en peso-44% en peso  | C <sub>10</sub>    |
| 14% en peso-35% en peso  | C <sub>12</sub>    |
| 5% en peso a 13% en peso | C <sub>14</sub>    |
| 0% en peso a 5% en peso  | C <sub>16-18</sub> |

5           La mezcla de tensioactivos como en la Tabla B incluye una mezcla de al menos cuatro porciones alquilo: C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub> y C<sub>14</sub>. Una o más porciones alquilo de C<sub>6</sub> y C<sub>16-18</sub> pueden, pero no es necesario, estar presentes en las composiciones de tensioactivo de este subconjunto preferido  
10 de los tensioactivos preferidos. Cuando están presentes, las cantidades de porciones alquilo de C<sub>6</sub> y C<sub>16-18</sub> 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 C<sub>6</sub> en R es cero. Independientemente, en algunas modalidades, la cantidad de C<sub>16-18</sub> en R no es cero.

          La Fórmula II anterior incluye variables "X" e "Y" que, en conjunto, establecen un grado de alcoxilación en una  
20 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.

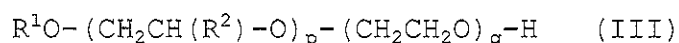
En algunas modalidades, la suma de x e y es 1 a 15. En algunas modalidades, la suma de x e y es 1 a 7. Independientemente, en algunas modalidades, y es mayor de x. En algunas modalidades, y es mayor de o igual a 2 veces x. En algunas modalidades, x está dentro de un rango desde 2.5 a 3, y está dentro 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  $C_{8-10}(PO)_{2.5}(EO)_5.8H$  (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.

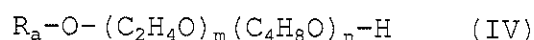
En algunas modalidades, el tensioactivo para uso en la composición de revestimiento acuosa de la invención es un alcoxilato de la fórmula III:



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.

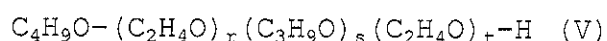
En algunas modalidades, el tensioactivo de fórmula III es  $C_8-C_{14}O-(PO)_{2-5}(EO)_{5-9}-H$ , donde el grupo  $C_8-C_{14}$  es lineal o ramificado, preferiblemente ramificado. En algunas modalidades, el tensioactivo de fórmula III es  $2EH(PO)_2(EO)_4-H$ ,  
 5  $2EH(PO)_3(EO)_{6.8}-H$ ,  $2EH(PO)_{5.5}(EO)_8-H$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



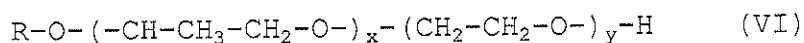
en donde  $R_a$  es independientemente uno o más grupos alquenoilo o grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tienen 3-22 átomos de carbono,  $m$  es desde 1 a 12, y  $n$  es desde 1 a 8. En  
 15 algunas modalidades,  $m$  puede ser desde 2 a 12, o desde 2 a 10, o incluso desde 5-12. En algunas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



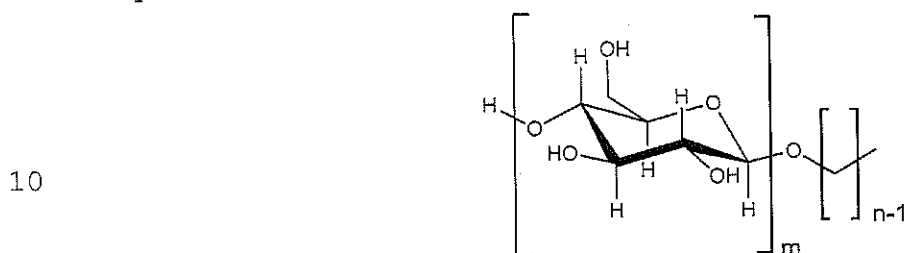
en donde  $r$  es desde 3-10,  $s$  es desde 3 a 40, y  $t$  es desde 10 a 45.

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  
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,  $\text{MW}_w$ , 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  $120^\circ\text{C}$ , tal como desde  $-20^\circ\text{C}$  a  $90^\circ\text{C}$ , o desde  $-15^\circ\text{C}$  a  $80^\circ\text{C}$ , o incluso desde  $-10^\circ\text{C}$  a  $75^\circ\text{C}$ . 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 crotónico, 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  
10 añade el reticulante como un quelato a la formulación en 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  
10 equivalente de los residuos ácido de la emulsión de 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 10 de amonio o potasio. Los iniciadores se pueden utilizar solos 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, 15 alcarilo y aralquilo, y derivados alcoxilados de ácidos 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.

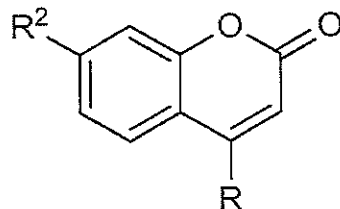
En algunas modalidades, las composiciones de revestimiento acuosas de la invención contienen opcionalmente 10 un tinte fluorescente como un abrillantador óptico. Los tintes fluorescentes se pueden utilizar para determinar la uniformidad de revestimiento y peso de revestimiento. Tal uso es beneficioso, 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

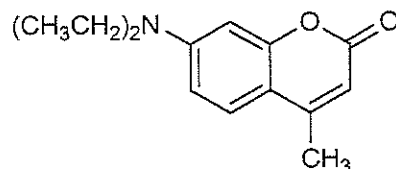
---

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  $R^2$  es H, hidroxí (-OH), amina (-NH<sub>2</sub>), 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 5 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, 10 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, 15 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 sosténutilizando técnicas bien conocidas por los 20 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. 25 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 <sub>8</sub> -C <sub>14</sub> O-(CH <sub>2</sub> CH (CH <sub>3</sub> )-O) <sub>2-5</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>5-9</sub> -H tensioactivo a 100% sólidos                                                                                                              | 30   | 30   | 0    |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-O) <sub>4-6</sub> -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>5-7</sub> -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 <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-] <sub>n</sub> -H, donde n promedia aproximadamente 80,000 a 95,000 a 100% sólidos                                                                                                                                                       | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 25 Desespumante a Base de Sillicona 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: Formulaci3n acuosa de Sales de Magnesio 23% y 75.5% agua, a 1.5% s3lidos en agua | 0.31   | 0.31   | 0.31   |
| Total                                                                                         | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

5      Tabla 2.

|    |                                                                                                                                                                                                                                                                                           |       |        |       |       |       |       |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
|    | Formulaci3n                                                                                                                                                                                                                                                                               | 4     | 5      | 6     | 7     | 8     | 9     |
|    | C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub> O-(CH <sub>2</sub> CH (CH <sub>3</sub> )-O) <sub>2-5</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>5-9</sub> -H tensioactivo a 100% s3lidos                                                                                                              | 30    | 30     | 30    | 30    | 0     | 30    |
|    | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-O) <sub>4-6</sub> -(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>5-7</sub> -H tensioactivo a 100% s3lidos                                                           | 0     | 0      | 0     | 0     | 30    | 0     |
| 10 | Emulsi3n de aglutinante polim3rico 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% s3lidos en agua | 15    | 15     | 15    | 15    | 15    | 15    |
| 15 | Floculante: HO -[-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-] <sub>n</sub> -H, donde n promedia aproximadamente 80,000 a 95,000 a 100% s3lidos                                                                                                                                                    | 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% s3lidos                                                                                                                                                                                             | 1.5   | 1.5    | 1.5   | 3.0   | 1.5   | 1.5   |
|    | Premezcla                                                                                                                                                                                                                                                                                 |       |        |       |       |       |       |
|    | Paquete de Abrillantador Optico                                                                                                                                                                                                                                                           |       |        |       |       |       |       |
| 20 | Añadir con agitaci3n                                                                                                                                                                                                                                                                      |       |        |       |       |       |       |
|    | 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 Optico: 7-dietilamino-4-metil cumarina a 100% s3lidos                                                                                                                                                                                                                       | 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: Formulaci3n acuosa de Sales de Magnesio 23% y 75.5% agua, a 1.5% s3lidos en agua | 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 |

Tabla 3.

|    |                                                                                                                                                                                                                                                                                           |        |        |        |       |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|-------|
| 5  | Formulaci3n                                                                                                                                                                                                                                                                               | 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% s3lidos                                                                                                                                                                                                       | 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% s3lidos                                                                                                                                                                                         | 0      | 0      | 0      | 0     |
| 10 | Emulsi3n de aglutinante polim3rico 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% s3lidos en agua | 15     | 15     | 15     | 15    |
|    | Floculante: $HO-[-CH_2CH_2O-]_n-H$ , donde n promedia aproximadamente 80,000 a 95,000 a 100% s3lidos                                                                                                                                                                                      | 0.02   | 0.02   | 0.02   | 0.02  |
| 15 | Desespumante de Silicona: Foamaster MO 2111, suministrado por BASF Corp a 100% s3lidos                                                                                                                                                                                                    | 1.5    | 1.5    | 3.0    | 1.5   |
|    | Premezcla                                                                                                                                                                                                                                                                                 |        |        |        |       |
|    | Paquete de Abrillantador Optico                                                                                                                                                                                                                                                           |        |        |        |       |
|    | A1adir con agitaci3n                                                                                                                                                                                                                                                                      |        |        |        |       |
|    | Solvente: Diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol                                                                                                                                                                                                                                 | 0.8    |        |        |       |
|    | Solvente: Ester dibut3lico del 1,2 - bencendicarbox3lico                                                                                                                                                                                                                                  |        | 0.8    |        | 0.8   |
| 20 | Solvente: Mono(2-metilpropanoato) de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol                                                                                                                                                                                                                       |        |        | 0.8    |       |
|    | Abrillantador Optico: 7-dietilamino-4-metilcumarina a 100% s3lidos                                                                                                                                                                                                                        | 0.084  | 0.008  | 0.042  | 0.042 |
|    | A1adir                                                                                                                                                                                                                                                                                    |        |        |        |       |
|    | Diluyente: Agua                                                                                                                                                                                                                                                                           | 53.17  | 53.17  | 53.17  | 51.6  |
|    | Conservador: Formulaci3n acuosa de Sales de Magnesio 23% y 75.5% agua, a 1.5% s3lidos en agua                                                                                                                                                                                             | 0.31   | 0.31   | 0.31   | 0.31  |
| 25 | Total                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 100.88 | 100.81 | 102.34 | 99.27 |

Tabla 4.

| Formulación                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|
| C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub> O-(CH <sub>2</sub> CH (CH <sub>3</sub> )-O) <sub>2-5</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>5-9</sub> -H<br>tensioactivo a 100% sólidos                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 30 | 30 |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-O) <sub>4-6</sub> -<br>(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>5-7</sub> -H tensioactivo a 100% sólidos |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 0  | 0  |
| 5                                                                                                                                                                                                                                   | Emulsión de aglutinante polimérico<br>derivada de 2 etapas. Etapa 1 19-21 por<br>ciento en peso de acrilato de butilo; 49-<br>51 por ciento en peso de acrilato de<br>etilo; 14-16 por ciento en peso de<br>metacrilato de hidroxietilo y 14-16 por<br>ciento en peso de ácido metacrílico. Etapa<br>2 24-26 por ciento en peso de acrilato de<br>butilo; 46-48 por ciento en peso de<br>metacrilato de metilo; 9-11 por ciento en<br>peso de metacrilato de hidroxietilo y 17-<br>19 por ciento en peso de ácido metacrílico<br>a 46% sólidos en agua. | 15 |    |    |    |    |    |    |
| 10                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |    |    |    |    |    |    |
| 15                                                                                                                                                                                                                                  | Emulsión de aglutinante polimérico<br>derivada de 27 a 29 por ciento en peso de<br>acrilato de butilo; desde 61 a 63 por<br>ciento en peso de metacrilato de metilo;<br>y desde 9 a 11 por ciento en peso de ácido<br>metacrílico, reticulado con ion zinc<br>(aproximadamente 0.5 equivalentes) a 38%<br>sólidos en agua.                                                                                                                                                                                                                              |    | 15 |    |    |    |    |    |
| 20                                                                                                                                                                                                                                  | Emulsión de aglutinante polimérico<br>derivada de 59-61 por ciento en peso de<br>etireno, 39-41 por ciento en peso de<br>butadieno a 48% sólidos en agua.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |    |    |    | 15 |    |    |
| 25                                                                                                                                                                                                                                  | Emulsión de aglutinante polimérico<br>derivada de 39 a 41 por ciento en peso de<br>estireno ; desde 29 a 31 por ciento en<br>peso de acrilato de butilo; desde 15 a 17<br>por ciento en peso de metacrilato de<br>metilo; desde 4 a 6 por ciento en peso de<br>metacrilato de hidroxietilo; desde 4 a 6<br>por ciento en peso de ácido acrílico; y<br>desde 4 a 6 por ciento en peso de ácido                                                                                                                                                           |    |    |    |    |    | 15 | 15 |

|    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |            |            |            |            |            |            |            |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 5  | metacrílico, reticulado con ion zinc<br>(aproximadamente 0.9 equivalentes) a 38%<br>sólidos en agua.                                                                                                                                                                                                        |            |            |            |            |            |            |            |
|    | Emulsión de aglutinante polimérico<br>derivada de 69 a 71 por ciento en peso de<br>acrilato de butilo; desde 27 a 29 por<br>ciento en peso de estireno ; desde 0.25 a<br>0.75 por ciento en peso de metacrilato de<br>hidroxietilo; y desde 1 - 3 por ciento en<br>peso de acrilamida a 56% sólidos en agua |            |            | 15         | 15         |            |            |            |
|    | Floculante: HO -[-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-] <sub>n</sub> -H, donde n<br>promedia aproximadamente 80,000 a 95,000 a<br>100% sólidos                                                                                                                                                                | 0.02       | 0.02       | 0.02       | 0.02       | 0.02       | 0.02       | 0.02       |
|    | Desespumante de Silicona: Foamaster MO<br>2111, suministrado por BASF Corp a 100%<br>sólidos                                                                                                                                                                                                                | 3          | 3          | 3          | 3          | 3          |            |            |
| 10 | Premezcla                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |            |            |            |            |            |            |            |
|    | Paquete de Abrillantador Optico                                                                                                                                                                                                                                                                             |            |            |            |            |            |            |            |
|    | Añadir con agitación                                                                                                                                                                                                                                                                                        |            |            |            |            |            |            |            |
|    | Solvente: Mono(2-metilpropanoato) de<br>2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol                                                                                                                                                                                                                                      | 0.8        | 0.8        | 0.8        | 0.8        | 0.8        | 0.8        | 0.8        |
| 15 | Abrillantador Optico: 7-dietilamino-4-<br>metil cumarina a 100% sólidos                                                                                                                                                                                                                                     | 0.04<br>2  | 0.04<br>2  |            |            | 0.04<br>2  | 0.04<br>2  | 0          |
|    | Abrillantador Optico SAL DISODICA DEL<br>ÁCIDO 2,2'-[(1,1'-BIFENIL)-4,4'-DIILDI-<br>2,1-ETENDIIL]-BIS-BENCENSULFÓNICO                                                                                                                                                                                       |            |            | 0.04<br>2  |            |            |            |            |
|    | Abrillantador Optico 2,5-Bis(5-terc-butyl-<br>benzoxazol-2-il)tiofeno                                                                                                                                                                                                                                       |            |            |            | 0.04<br>2  |            |            |            |
|    | Añadir                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |            |            |            |            |            |            |            |
| 20 | Diluyente: Agua                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 51.1<br>7  | 51.1<br>7  | 51.1<br>7  | 51.1<br>7  | 51.1<br>7  | 51.1<br>7  | 51.1<br>7  |
|    | Conservador: Formulación acuosa de Sales<br>de Magnesio 23% y 75.5% agua, a 1.5%<br>sólidos en agua                                                                                                                                                                                                         | 0.3<br>1   | 0.3<br>1   | 0.3<br>1   | 0.3<br>1   | 0.3<br>1   | 0.3<br>1   | 0.3<br>1   |
|    | Total                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 100.3<br>4 | 100.3<br>4 | 100.3<br>4 | 100.3<br>4 | 100.3<br>4 | 100.3<br>4 | 100.3<br>0 |
|    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |            |            |            |            |            |            |            |

Tabla 5.

|    |                                                                                                                                                                        |    |    |    |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|----|----|
| 25 | Formulación                                                                                                                                                            | 21 | 22 | 23 |
|    | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>2</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2-4</sub> OSO <sub>3</sub> Na. tensioactivo a 30%<br>sólidos | 30 | 0  | 0  |
|    | NaSO <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> )SO <sub>3</sub> Na tensioactivo a 45%              | 0  | 30 | 0  |

|    |                                                                                                                                                                                                                                                                                           |        |        |        |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
|    | sólidos                                                                                                                                                                                                                                                                                   |        |        |        |
|    | [C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O(OH) <sub>4</sub> ] 1 - 3-O-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> 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 <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-] <sub>n</sub> -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: Formulación acuosa de Sales de Magnesio 23% y 75.5% agua, 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 <sub>8</sub> -C <sub>14</sub> O-(CH <sub>2</sub> CH (CH <sub>3</sub> )-O) <sub>2-5</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>5-9</sub> -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 |       |       |       |       |
|    | $C_8-C_{14}O-(CH_2CH(CH_3)-O)_{2-5}(CH_2CH_2O)_{5-9}-H$ tensioactivo a 100% sólidos                                                                                                                                                   | 0     | 0     | 0     | 0     |
|    | $CH_3(CH_2)_{14}CH_2-N-(CH_3)_3Cl$ tensioactivo a 25% sólidos                                                                                                                                                                         | 60    | 0     | 0     | 0     |
|    | $CH_3(CH_2)_{10}CH_2(OCH_2CH_2)_{2-4}OSO_3Na.$ tensioactivo a 30% sólidos                                                                                                                                                             | 0     | 50    | 0     | 0     |
|    | $NaSO_3-C_6H_5-O-C_6H_4(C_{12}H_{26})SO_3Na$ tensioactivo a 45% sólidos                                                                                                                                                               | 0     | 0     | 50    | 0     |
| 10 | $[C_5H_5O(OH)_4]_{1-3}-O-C_6H_{17}-C_{14}H_{29}$ 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    |
|    | $C_3H_7CHO(C_2H_4O)_{4-6}C_2H_4(CH_2)_{4-6}CH_3$ tensioactivo a 100% sólidos                                                                                                                                                                                                              | 15    | 0     |
|    | $C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-O-(CH_2CH(CH_3)-O)_{4-6}-(CH_2CH_2O)_{8-10}-H$ tensioactivo a 100% sólidos                                                                                                                                                                                        | 15    | 0     |
|    | $C_3H_7CHO(C_2H_4O)_{6-8}C_2H_4(CH_2)_{4-6}CH_3$ tensioactivo a 100% sólidos                                                                                                                                                                                                              | 0     | 15    |
| 20 | $C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-O-(CH_2CH(CH_3)-O)_{4-6}-(CH_2CH_2O)_{5-7}-H$ tensioactivo a 100% sólidos                                                                                                                                                                                         | 0     | 15    |
|    | Premezcla Paquete de Abrillantador Optico                                                                                                                                                                                                                                                 |       |       |
|    | Abrillantador Optico: 7-dietilamino-4-metil cumarina a 100% sólidos                                                                                                                                                                                                                       | 0.042 | 0.042 |
|    | Solvente: Mono(2-metilpropanoato) de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol                                                                                                                                                                                                                       | 0.8   | 0.8   |
| 25 | 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 formade 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  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$ . 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 (841/400 micras) 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 depolvo 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   |
| 25 Sin Tratamiento      | 202   | 261   | 357   | 453   | 533   |

Cambio de tamaño de partícula. Los datos muestran que el tratamiento con la formulación 2 cambia distribución de la 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 <sup>are</sup> na 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)

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

(comparativa) está en la Tabla 13 y 14.

Tabla 13.

|    |            |              |              |              |              |              |
|----|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|    | Muestra    | <10%<br>(µm) | <25%<br>(µm) | <50%<br>(µm) | <75%<br>(µm) | <90%<br>(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%<br>(µm) | <25%<br>(µm) | <50%<br>(µm) | <75%<br>(µm) | <90%<br>(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 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 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 suministrada 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.

Tabla 15

| Formulación | Area Bajo la Curva | % Reducción del Area 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 |
| Area                                      | 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 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 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 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 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 la cantidad de revestimiento deseada.

Tabla 17.

|   |                              |               |                |                |
|---|------------------------------|---------------|----------------|----------------|
|   | Muestra                      | Formulación 2 | Formulación 24 | Formulación 25 |
|   | Cantidad (partes por millón) | 500           | 500            | 500            |
| 5 | Area                         | 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  
10 (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  
15 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  
20 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  
25

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 -100 - Calibración  
T  
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 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<br>(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  
10 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  
15 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<br>revestida | Formulación<br>26 | Formulación<br>27 | Formulación<br>28 | Formulación<br>29 |
| Valor de<br>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 |
|---------|------------|----------------|----------------|
| Area    | 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 MODIFICADAS**

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

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 a 65 por ciento en peso de un tensioactivo, desde 1 a 35 por ciento en peso de una aglutinante polimérico que es un polímero de emulsión insoluble en agua, y el resto agua.

2. El agente de sostén de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el aglutinante 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 un monómero etilénicamente insaturado que no incluye el 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 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 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.

4. El agente de sostén de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el aglutinante 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 un monómero etilénicamente insaturado que no incluye el 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 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.

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 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 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 polimérico derivado de acrilato de butilo, estireno, acrilamida y metacrilato de hidroxietilo; y el resto agua.

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

DPG\DPG\ID-474091\WPC19700