

MÉTODO CONTINUO Y EN LÍNEA DE RECUBRIMIENTO DE APUNTALANTE

Esta solicitud reivindica la prioridad de las siguientes solicitudes de patente provisional, ambas incorporadas en la presente por referencia: (1) Solicitud de patente provisional estadounidense N.º 62/789106, presentada el 7 de enero de 2019; y (2) solicitud de patente provisional estadounidense N.º 62/881149, presentada el 31 de julio de 2019.

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a procesos para preparar apuntalantes recubiertos.

INTRODUCCIÓN

El petróleo y el gas natural se obtienen mediante la perforación de depósitos subterráneos. A menudo, los productos de petróleo y gas están contenidos dentro de una formación geológica que tiene baja porosidad y baja permeabilidad y no pueden extraerse fácilmente. Estas formaciones a menudo se fracturan hidráulicamente al bombear fluidos a alta presión y velocidad hacia las formaciones. El petróleo y el gas atrapados se liberan de la formación fracturada. La fractura también forma canales de flujo a través de los cuales esos productos pueden desplazarse hacia el pozo, de donde pueden extraerse.

Debido a las altas presiones localizadas, esas fracturas y fisuras tienden a cerrarse cuando se completa la etapa de fractura. Esto cierra los canales de flujo, lo que reduce o elimina el flujo de producto al pozo. Para evitar este problema, se inyectan a menudo apuntalantes en el pozo junto con el fluido de fracturación hidráulica. Los apuntalantes son materiales sólidos que ocupan espacio en las fracturas e impiden de esta manera que se cierren. Los apuntalantes están en forma de partículas pequeñas. Se usa arena ampliamente porque está ampliamente disponible, es económica y tiene un tamaño adecuado de partícula. Aunque las partículas de apuntalante ocupan espacio dentro de las fracturas, hay lugar en los espacios entre ellas para que fluyan los productos de petróleo y gas.

El flujo de petróleo y gas puede sacar mediante lavado los apuntalantes de la formación y regresarlos al pozo, un fenómeno conocido como "retorno de apuntalante". Esto no es deseable porque las fracturas se cierran parcial o totalmente una vez que los apuntalantes se sacan mediante lavado, lo que lleva a una disminución de las tasas de producción y tiempo de inactividad. Los apuntalantes

también deben estar separados de los productos. Los apuntalantes, especialmente la arena de sílice, son abrasivos y pueden dañar las bombas sumergibles y otros equipos si se envían nuevamente al pozo mediante lavado.

Una forma común de reducir el flujo de retorno del apuntalante es aplicar un recubrimiento polimérico a las partículas. En las condiciones de temperatura y presión en el pozo, el recubrimiento de polímero hace que las partículas se peguen entre sí y también a la formación de roca subyacente. Esto hace que las partículas sean más resistentes a que se las saque mediante lavado de las fracturas y, por lo tanto, proporciona conductividad a largo plazo de las fracturas, lo que mejora el flujo de petróleo y gas hacia fuera del pozo.

Entre los polímeros que se han utilizado están las resinas fenólicas, diversas resinas epoxi y polímeros a base de isocianato que tienen uretano, urea, carbodiimida, isocianurato y enlaces similares. Los apuntalantes recubiertos con polímero de este tipo se describen, por ejemplo, en WO 2017/003813, las solicitudes de patente publicadas estadounidenses N.º 2008-0072941 y 2016-0186049 y las patentes estadounidenses N.º 9.725.645, 9.896.620 y 9.714.378.

Si bien se ha obtenido un buen rendimiento en algunos casos, estos sistemas de polímeros adolecen de inconvenientes significativos.

En primer lugar, un problema muy importante es la necesidad de calentar las partículas hasta temperaturas bastante altas antes del proceso de recubrimiento.

Por lo general, las partículas nativas se tratan primero en una planta húmeda donde se separan el lodo y los limos, junto con partículas muy finas. Las partículas luego se almacenan para decantar agua y luego se envían a una planta de secado donde las partículas se secan a una temperatura por lo general cercana a 500-1500 C para eliminar el agua. Las partículas secadas se separan luego de acuerdo con diferentes grados de tamaño y se almacenan en silos para su transporte a sitios de transbordo o sitio de *fracking*, es decir, un pozo. En un proceso de recubrimiento con resina típico, las partículas almacenadas se llevan a una cámara de calentamiento, antes de agregarlas a un recipiente de recubrimiento. Suele ser esencial calentar las partículas hasta una temperatura por encima de 120°C antes de introducir las partículas en el recipiente de recubrimiento. La etapa de calentamiento es necesaria ya sea para fundir las resinas termoplásticas, tales como las fenólicas, o para completar una reacción de curado para obtener resinas termoestables, tales como poliuretanos. Si no se cura de manera adecuada, el recubrimiento de polímero no funcionará correctamente en la formación: el recubrimiento o los componentes de este

pueden filtrarse durante el transporte y la manipulación, o en la formación subterránea, lo que no es deseable desde un punto de vista ambiental y de riesgos laborales.

A pesar de que el recubrimiento de polímero se aplica generalmente en pequeñas cantidades, tales como un bajo porcentaje en peso en función del peso de las partículas de apuntalante, se debe calentar toda la masa de las partículas de apuntalante, lo que aumenta en gran medida los costos del proceso de recubrimiento, incluso el costo de capital de los insumos y equipo de calentamiento, y reduce el rendimiento.

En segundo lugar, el estado actual de la técnica utiliza normalmente mezcladoras por lotes para recubrir las partículas con resinas y otros ingredientes. Es decir, las partículas se pesan previamente, se calientan hasta la temperatura deseada y se transfieren a una mezcladora por lotes. Las resinas y los aditivos se agregan luego de manera secuencial y se mantienen en la mezcladora hasta que los materiales hayan alcanzado la etapa de curado requerida. La mezcla se descarga luego de la mezcladora y se repite el ciclo. Hay varias etapas de manipulación involucradas en el proceso de mezcla por lotes que se usa para crear un producto que fluye libremente, y estas etapas requieren una transferencia considerable de los materiales a través de diversos sistemas de manipulación de materiales dentro de la planta de proceso, lo que consume una energía considerable.

En tercer lugar, las composiciones de recubrimiento para recubrir apuntalantes tienden a ser formulaciones complejas, lo que hace que el proceso de mezcla continua no sea deseable.

Por lo tanto, se desea desarrollar un nuevo proceso continuo para preparar apuntalantes recubiertos que elimine la etapa de calentar las partículas después del proceso de secado que se lleva a cabo de manera rutinaria en las minas de apuntalante, lo que reduce el tiempo, el espacio y el consumo de energía. También se desea alimentar una composición de recubrimiento que comprende un pequeño número de ingredientes que puede simplificar aún más la adición y el curado en el proceso continuo. La invención proporciona ventajas significativas tanto desde el punto de vista de la producción como desde el de la utilidad. A diferencia de los procesos convencionales, este proceso para preparar apuntalantes recubiertos es más rápido y más eficiente en términos energéticos, tiene un bajo costo de capital y puede integrarse fácilmente en la cadena de suministro preexistente para la manipulación de partículas sin recubrimiento. A diferencia de los procesos convencionales, no es necesario transportar los apuntalantes a una instalación separada para su

recubrimiento, lo que proporciona una ventaja logística significativa.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona un proceso continuo para formar un apuntalante recubierto, en donde dicho proceso comprende las siguientes etapas:

- (a) lavar partículas,
 - (b) secar las partículas a una primera temperatura predeterminada,
 - (c) enfriar las partículas,
 - (d) alimentar las partículas enfriadas con una segunda temperatura predeterminada menor que la primera temperatura predeterminada a una entrada de una unidad combinada de mezcla continua y transporte,
 - (e) alimentar una composición de recubrimiento en la unidad combinada de mezcla continua y transporte,
 - (f) mezclar y transportar de manera simultánea las partículas y la composición de recubrimiento durante un período predeterminado de tiempo,
 - (g) curar la composición de recubrimiento mediante transferencia de calor desde las partículas,
 - (h) descargar las partículas recubiertas de una salida de la unidad combinada de mezcla continua y transporte,
- en donde dicho proceso no comprende una etapa de calentamiento de las partículas después del secado.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

En el dibujo adjunto, que se incorpora en esta memoria descriptiva y constituye una parte de esta, se ilustran formas de realización de la invención, las cuales, junto con una descripción general de la invención proporcionada anteriormente y la descripción detallada proporcionada más adelante, sirven para ilustrar los principios de esta invención. Las formas de realización ilustradas no pretenden limitar la invención de manera tal que modificaciones simples, tales como las que podría realizar una persona del oficio de nivel medio, no estén también dentro del alcance y el espíritu de los conceptos inventivos analizados y reivindicados en la presente. La presente invención puede entenderse más fácilmente por referencia a la Figura 1.

La Figura 1 muestra un esquema del proceso para formar un apuntalante recubierto.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un proceso continuo para formar un apuntalante recubierto, en donde dicho proceso comprende las siguientes etapas:

- (a) lavar partículas,
 - (b) secar las partículas a una primera temperatura predeterminada,
 - (c) enfriar las partículas,
 - (d) alimentar las partículas enfriadas con una segunda temperatura predeterminada menor que la primera temperatura predeterminada a una entrada de una unidad combinada de mezcla continua y transporte,
 - (e) alimentar una composición de recubrimiento en la unidad combinada de mezcla continua y transporte,
 - (f) mezclar y transportar de manera simultánea las partículas y la composición de recubrimiento durante un período predeterminado de tiempo,
 - (g) curar la composición de recubrimiento mediante transferencia de calor desde las partículas,
 - (h) descargar las partículas recubiertas de una salida de la unidad combinada de mezcla continua y transporte,
- en donde dicho proceso no comprende una etapa de calentamiento de las partículas después del secado.

Preferentemente, dicho proceso no comprende una etapa de enfriamiento de las partículas recubiertas después de la descarga.

A continuación se describirá un ejemplo de la presente invención con referencia a la Figura 1 del dibujo adjunto, que ilustra esquemáticamente una forma de aparato para llevar a cabo el proceso objeto de esta invención.

Las partículas se lavan, por lo general, para eliminar las partículas no deseadas de tamaño muy pequeño, tales como arcillas. En el proceso de lavado, las partículas se mezclan con agua y se hacen pasar a través de filtros para eliminar partículas grandes, seguido de la eliminación de pequeñas partículas de arcilla mediante agitación, por ejemplo, con separadores de ciclón.

Luego, las partículas húmedas se introducen en una entrada **11** de una secadora **10**. Las partículas húmedas pasan a través de la secadora **10** desde la entrada **11** a una salida **12**, y se secan en la secadora **10** a una primera temperatura predeterminada. Preferentemente, la primera temperatura predeterminada está en el rango de 500-1500 C.

En una forma de realización, se usa un secador de tambor. Las partículas

húmedas se mueven por la rotación del tambor y por la acción transportadora de los accesorios en el tambor. Las cuchillas de elevación recogen las partículas húmedas del fondo del tambor y las dejan caer nuevamente después de elevarlas y, como resultado, las partículas húmedas entran en contacto con el aire de secado caliente.

Las partículas secadas se enfrían luego en la secadora **10** o fuera de la secadora **10**. Las partículas secadas pueden enfriarse mediante enfriamiento evaporativo o enfriamiento por aire. El enfriamiento evaporativo se basa en un fenómeno físico en el que la evaporación de un líquido, generalmente agua, hacia el aire circundante enfría un objeto o un líquido en contacto con este. El enfriamiento por aire funciona mediante la expansión del área de superficie o el aumento del flujo de aire sobre un objeto a enfriar, o ambos.

Un sistema de tambor combinado de secado-enfriamiento se encuentra disponible en el comercio a través de Allgaier Process Technology GmbH como Mozer TK.

Las partículas enfriadas con una segunda temperatura predeterminada menor que la primera temperatura predeterminada en el proceso de secado que salen de la salida **12** de la secadora **10** se alimentan en una corriente continua a una velocidad predeterminada a una unidad combinada de mezcla continua y transporte **40**, a través de una tolva de alimentación **30** y luego a través de una entrada **41**, ubicada en un extremo de la unidad combinada de mezcla continua y transporte **40**, mediante la cinta transportadora **20**, mientras se alimenta una composición de recubrimiento a la unidad combinada de mezcla continua y transporte **40** a través de un puerto de inyección **42**. La segunda temperatura predeterminada está generalmente en el rango de 50 °C a 220 °C.

En particular, las partículas que salen de la secadora **10** se alimentan a la unidad combinada de mezcla continua y transporte **40** para recubrir las partículas a fin de permitir que el calor residual del proceso de secado se use en el proceso de recubrimiento, lo que elimina las etapas de calentamiento después del proceso de secado.

Alternativamente, las partículas pueden alimentarse a una unidad combinada de mezcla continua y transporte mediante un soplador. La unidad combinada de mezcla continua y transporte bate y mezcla los materiales, lo que proporciona un recubrimiento uniforme sobre las partículas. Alternativamente, las partículas pueden alimentarse a una unidad combinada de mezcla continua y transporte mediante un alimentador de husillos.

Alternativamente, los componentes de la composición de recubrimiento pueden alimentarse por separado al proceso de recubrimiento en dos o más ubicaciones a lo largo de una trayectoria de desplazamiento de la unidad combinada de mezcla continua y transporte hacia dentro de la unidad combinada de mezcla continua y transporte. Por lo tanto, la mezcla pasa por la unidad combinada de mezcla continua y transporte donde pasa por debajo de puertos de inyección adicionales para la adición de componentes.

Las partículas y la composición de recubrimiento se mezclan y pasan a través de la unidad combinada de mezcla continua y transporte **40** hacia una salida **43** de la unidad combinada de mezcla continua y transporte **40**. La velocidad de la mezcla es establecida por la velocidad de inyección de partículas, el flujo de la composición de recubrimiento, la velocidad (y el diámetro) de la unidad combinada de mezcla continua y transporte y la sección transversal del conducto de la unidad combinada de mezcla continua y transporte. La composición de recubrimiento se cura en la unidad combinada de mezcla continua y transporte mediante transferencia de calor desde las partículas a lo largo de la trayectoria de desplazamiento de la unidad combinada de mezcla continua y transporte **40**. Las partículas recubiertas se envían a la salida **43** de la unidad combinada de mezcla continua y transporte **40** y luego se envían a un área de envasado o almacenamiento mediante una cinta transportadora de descarga, un soplador o un alimentador de husillos. Una vez en el área de envasado o almacenamiento, las partículas recubiertas pueden embolsarse para su envío o colocarse en tanques de retención, silos o pilas grandes para su almacenamiento.

Esencialmente, se puede usar cualquier mezcladora capaz de mezclar exhaustivamente partículas sólidas de forma continua y de mover mezclas a través de una trayectoria de desplazamiento para la unidad combinada de mezcla continua y transporte para la presente invención. Las mezcladoras preferidas son aquellas que fuerzan a la mezcla a moverse de una entrada a una salida a lo largo de una trayectoria de desplazamiento que es al menos tres, preferentemente al menos cinco y aun con mayor preferencia al menos ocho veces más larga que ancha. El diámetro interior de la mezcladora puede variar de 10 pulgadas (25,4 cm) a 20 pulgadas (50,8 cm) y la longitud de la mezcladora puede variar de 80 pulgadas (203,2 cm) a 200 pulgadas (508 cm). Un ejemplo es una mezcladora de paletas que tiene paletas dispuestas en un eje giratorio a fin de empujar la mezcla de la entrada a la salida de la trayectoria de desplazamiento. Otro ejemplo es una mezcladora de husillos (tornillos sinfín). Asimismo, otro ejemplo es una mezcladora de transporte en la que la

trayectoria de desplazamiento está dispuesta en un ángulo agudo con respecto al plano horizontal, preferentemente en el rango de alrededor de 30-60 grados y con máxima preferencia en un ángulo de alrededor de 45 grados.

La unidad combinada de mezcla continua y transporte puede funcionar, por ejemplo, a un rendimiento de 50-200 toneladas/hora (138,9-555,6 kg/s). Preferentemente, la unidad combinada de mezcla continua y transporte puede proporcionar un tiempo de residencia de hasta tres minutos para proporcionar un período adecuado de tiempo para que tenga lugar el curado. La unidad combinada de mezcla continua y transporte está disponible en el comercio, por ejemplo, a través de Palmer Manufacturing, WebAc, Tinker Omega y Del Sol Industrial Services como mezcladoras de arena continuas.

En función de los diferentes tipos de mezcladoras seleccionados, la unidad combinada de mezcla continua y transporte puede utilizar una variedad de elementos de mezcla, tales como elementos de cuchilla fija, mezcladora helicoidal y husillo. Los elementos de mezcla podrían disponerse en una inclinación y un ángulo que proporcionen la mezcla y el transporte de las partículas. En una forma de realización, los elementos de mezcla podrían disponerse de manera tal que haya una alta velocidad de cizallamiento y una mezcla vigorosa inmediatamente después de que las composiciones de recubrimiento se agreguen a la unidad combinada de mezcla continua y transporte para proporcionar un recubrimiento uniforme. El elemento de mezcla podría luego ajustarse para proporcionar una mezcla menos vigorosa a fin de minimizar el consumo de energía mientras se sigue proporcionando el tiempo de residencia y convección para que la composición de recubrimiento se cure y forme un producto de flujo libre.

En una forma de realización de la presente invención, la unidad combinada de mezcla continua y transporte está equipada con una mezcladora de husillo único, que tiene un eje de husillo y paletas de husillo asociadas. Las paletas están montadas en un eje de husillo, en una inclinación que asegurará el movimiento de la mezcla a través de la unidad combinada de mezcla continua y transporte a medida que gira el eje de husillo.

Se pueden utilizar múltiples mezcladoras continuas conectadas en serie o en paralelo para lograr el rendimiento y tiempo de curado requeridos.

Las mezcladoras de husillos funcionan con motores de velocidad variable y la inclinación de las paletas puede cambiarse de forma manual o automática. Por lo tanto, la combinación de la inclinación de las paletas y la velocidad de los husillos

(tornillos sinfín) establecerá el tiempo de residencia en la mezcladora de husillos. Algunas paletas pueden ajustarse para hacer que la mezcla se desplace hacia atrás, lo que hace que la mezcla "vacile" en la mezcladora de husillos, lo que aumenta el tiempo de residencia. Se puede elegir una inclinación que esté en un ángulo de entre 3 y 60 grados para impulsar el material hacia adelante. Si la inclinación es demasiado pronunciada, las partículas se mezclarán y no se transportarán y, si la inclinación es demasiado plana, se obtendrá el mismo resultado.

La unidad combinada de mezcla continua y transporte recibe partículas calientes en la entrada y tiene uno o más puertos de inyección para componentes de composiciones de recubrimiento. Los puertos de inyección para la composición de recubrimiento pueden distribuirse radialmente para agregar la composición de recubrimiento de manera uniforme sobre las partículas. La ubicación física real de los puertos de inyección se establece según tiempos de proceso y la velocidad de la mezcla que se desplaza por la unidad combinada de mezcla continua y transporte. Los puertos de inyección están en comunicación con las instalaciones de almacenamiento (tanques o silos según lo requiera el material). Las válvulas de control (controladas por un sistema de control) se abren según lo establecido por los requisitos del producto y recubren las partículas. El término recubrir significa recubrir o adherirse físicamente a las partículas, así como "recubrir" las partículas con aditivos según lo requiera un producto en particular. El recubrimiento o recubrimientos aditivos pueden considerarse una encapsulación del recubrimiento que está físicamente adherido a la partícula.

Como se indicó anteriormente, los puertos de inyección pueden inyectar un material que se adhiere a una partícula o inyectar un material que "recubre" la partícula o ambos. Por lo tanto, los materiales (o ingredientes) de recubrimiento pueden significar un material, tal como resina, que se adhiere a la partícula; o un aditivo, tal como cera, que recubre el material adherido. Se utilizan diferentes aditivos (ingredientes) para diferentes productos. Los inventores visualizan un sistema en el que uno o más puertos están en comunicación con el mismo ingrediente o con diferentes ingredientes para que la inyección pueda ocurrir en un punto diferente del proceso de mezcla/recubrimiento. El sistema de control elegiría qué puerto se activa para un producto dado.

La composición de recubrimiento (o cualquier componente de esta) puede aplicarse mediante pulverización u otro método adecuado. Las partículas se revuelven preferentemente o, de otro modo, se agitan.

La partícula puede ser de cualquier material que sea sólido y térmicamente

estable a una temperatura de al menos 100 °C. Preferentemente, la partícula es térmicamente estable a una temperatura de al menos 200 °C y, con mayor preferencia, de al menos 300 °C. Por "térmicamente estable", se entiende que la partícula no se funde ni se ablanda por el calor de alguna otra manera para formar un material fluido, ni se degrada o descompone térmicamente, a la temperatura establecida. Los ejemplos de partículas incluyen arena y otros materiales minerales y/o cerámicos, tales como óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de zinc, dióxido de circonio, dióxido de cerio, dióxido de manganeso, óxido de hierro, óxido de calcio, nitruro de boro, carburo de silicona, carburo de aluminio, bauxita, óxido de aluminio y vidrio, así como metales, tales como granalla.

Las partículas pueden tener un tamaño de partícula tal que al menos 90 por ciento en peso de las partículas pase a través de un filtro de malla U.S. 15, que tiene aberturas nominales de 4.0 mm. En algunas formas de realización, al menos 90% en peso de las partículas pasa a través de un filtro de malla U.S. 10, que tiene aberturas nominales de 2.0 mm, o al menos 90% en peso pasa a través de un filtro de malla 20, que tiene aberturas nominales de 1.0 mm. En algunas formas de realización, al menos 90% en peso de las partículas se retienen preferentemente en un filtro de malla U.S. 400, un filtro de malla U.S. 200, un filtro de malla U.S. 140, que tienen aberturas nominales de 0.037 mm, 0.074 mm y 0.105 mm, respectivamente. Debido a que los pesos de los recubrimientos son bajos, como se describe más adelante, los recubrimientos son delgados y los apuntalantes recubiertos tienen generalmente tamaños de partícula similares.

Preferentemente, una composición de recubrimiento comprende un poliisocianato y un catalizador de trimerización de isocianato. Una mezcla de dos o más poliisocianatos puede estar presente en la composición de recubrimiento. Con mayor preferencia, la composición de recubrimiento solo consiste en un poliisocianato y un catalizador de trimerización de isocianato. Preferentemente, la composición de recubrimiento está en forma líquida.

El poliisocianato tiene preferentemente una funcionalidad promedio de alrededor de 1,9 a 4, y con mayor preferencia de 2,0 a 3,5. Es preferentemente un líquido a la temperatura de aplicación. El peso equivalente de isocianato promedio puede ser de alrededor de 80 a 500, con mayor preferencia de 80 a 200 y aun con mayor preferencia de 125 a 175. Los poliisocianatos pueden ser aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. Los ejemplos de poliisocianatos incluyen, por ejemplo, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno (TDI), los diversos isómeros de

difenilmetandiisocianato (MDI), hexameten-1,6-diisocianato, tetrameten-1,4-diisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, diisocianato de hexahidrotolueno, MDI hidrogenado (H_{12} MDI), naftilen-1,5-diisocianato, metoxifenil-2,4-diisocianato, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilo, 3,3'-dimetildifenilmetan-4,4'-diisocianato, tri-isocianato de 4,4',4"-trifenilmetano, polifenilisocianatos de polimetileno, polifenilisocianatos de polimetileno hidrogenados, toluen-2,4,6-triisocianato y difenilmetan-2,2',5,5'-tetraisocianato de 4,4'-dimetilo. Los poliisocianatos preferidos incluyen MDI y derivados de MDI, tales como productos de MDI "líquidos" modificados con biuret y MDI polimérico. "MDI polimérico" es una mezcla de MDI (cualquier isómero o mezcla de isómeros) con uno o más polifenilisocianatos de polimetileno que tienen tres o más grupos fenilisocianato. El "MDI polimérico" puede tener, por ejemplo, un peso equivalente de isocianato de 126 a 150 y una funcionalidad de isocianato promedio en número de 2,05 a 3,5, especialmente de 2,2 a 3,2 o de 2,2 a 2,8.

El catalizador de trimerización de isocianato es un material que promueve la reacción de grupos isocianato con otros grupos isocianato para formar anillos de isocianurato. Preferentemente, es, como mucho, un catalizador formador de urea y uretano débil, es decir, tiene poca o ninguna actividad que catalice la reacción de un grupo isocianato con un alcohol, agua o un grupo amina primaria o secundaria en las condiciones de la etapa de curado. También es preferentemente como máximo un catalizador de carbodiimida débil, es decir, tiene poca o ninguna actividad que catalice la reacción de grupos isocianato para formar carbodiimidas. Los catalizadores de trimerización de isocianato útiles incluyen bases fuertes, tales como fenolatos de metales alcalinos, alcóxidos de metales alcalinos, carboxilatos de metales alcalinos, sales de amonio cuaternario y similares. Los ejemplos específicos de tales catalizadores de trimerización incluyen p-nonilfenolato de sodio, p-octilfenolato de sodio, p-ter-butilfenolato de sodio, acetato de sodio, 2-etilhexanoato de sodio, propionato de sodio, butirato de sodio, los análogos de potasio de cualquiera de los anteriores, sales de carboxilato de trimetil-2-hidroxipropilamonio, y similares.

El catalizador de trimerización de isocianato puede proporcionarse en forma de dispersión o solución en un portador. El portador en algunas formas de realización es, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol y similares.

Los ejemplos de catalizadores de trimerización útiles disponibles en el comercio incluyen los comercializados como catalizadores Dabco TMR18, Dabco TMR-30, Dabco TMR2, Dabco TMR-7, Dabco TMR-20 y Dabco TMR, de Air Products.

El catalizador de trimerización de isocianato está presente en cantidades catalíticas, tales como de 0,05 a 10 partes en peso por 100 partes en peso del poliisocianato. En formas de realización específicas, este catalizador puede estar presente en una cantidad de al menos 0,1, 0,25, 0,5 o 1 parte en peso por 100 partes en peso del poliisocianato, y puede estar presente en una cantidad de hasta 7,5, hasta 5 o hasta 2.5 partes en peso por 100 partes en peso del poliisocianato.

Todos los demás componentes de la composición de recubrimiento son opcionales y pueden excluirse de esta. En particular, se prefiere que ciertos materiales estén ausentes o, si están presentes, estén presentes solo en pequeñas cantidades. Tales materiales incluyen:

(a) Catalizadores de uretano, ureas y/o carbodiimida (distintos del catalizador de trimerización de isocianato), es decir, catalizadores para la reacción de un grupo isocianato hacia un alcohol, agua, un grupo amino primario o un grupo amino segundo, y/o de un grupo isocianato con otro grupo isocianato para formar una carbodiimida. Si están presentes en absoluto, tales catalizadores están presentes solo en cantidades muy pequeñas, tales como no más de 0,01 partes en peso por 100 partes en peso del poliisocianato. Entre tales catalizadores se encuentran los catalizadores de estaño (II) y estaño (IV), catalizadores que contienen otros metales del Grupo III al Grupo XV; compuestos de amina terciaria, amidinas, fosfinas terciarias, óxidos de fosfoleno y similares, cada uno de los cuales está preferentemente ausente o, si está presente, lo está solo en pequeñas cantidades como se indicó en la oración anterior.

(b) Alcoholes, incluso monoalcoholes y polialcoholes. Si están presentes en absoluto, están presentes preferentemente en cantidades no mayores de 10 partes en peso, con mayor preferencia no mayores de 5 partes en peso, por 100 partes en peso de los poliisocianatos. Se observa que los productos comerciales de catalizador de trimerización de isocianato pueden contener alcoholes que tienen pesos equivalentes de hidroxilo de hasta 100 como solvente o diluyente; tales pequeñas cantidades son adecuadas para su uso en la composición de recubrimiento. Se prefiere especialmente que la composición de recubrimiento contenga no más de 5 partes, especialmente no más de 1 parte y aun con mayor preferencia no más de 0.01 partes, de alcoholes que tengan un peso equivalente de más de 100.

(c) Compuestos que tienen uno o más grupos amino primarios y/o secundarios. Si están presentes en absoluto, están presentes preferentemente en cantidades no mayores de 5 partes en peso, con mayor preferencia no mayores de 2,5 partes en

peso o no mayores de 1 parte en peso, por 100 partes en peso de los poliisocianatos.

La composición de recubrimiento puede comprender además ciertos componentes opcionales. Un componente opcional de particular interés es un sólido particulado finamente dividido, que no se funde, degrada o descompone en las condiciones de la etapa de recubrimiento o el uso de los apuntalantes recubiertos en una formación subterránea. El sólido particulado finamente dividido debe tener un tamaño de partícula mucho menor que el de las partículas. El tamaño de partícula puede ser, por ejemplo, menor de 100 μm , menor de 10 μm , menor de 1 μm , menor de 500 nm o menor de 100 nm, según la medición con métodos de dispersión de luz dinámica. El tamaño de partícula puede ser de al menos 5 nm, al menos 10 nm o al menos 20 nm. Los ejemplos de tales partículas finamente divididas incluyen sílice ahumada, diversos metales, diversos óxidos de metal, esteatita de talco, otras partículas cerámicas, polímeros termoestables finamente divididos y similares. Se prefiere, en particular, la sílice ahumada.

La cantidad de sólido particulado finamente dividido, cuando está presente, puede ser de, por ejemplo, al menos 1, al menos 5, al menos 10 o al menos 25 partes en peso por 100 partes en peso del poliisocianato y hasta 100, hasta 75 o hasta 50 partes en peso por 100 partes en peso del poliisocianato.

Como se analiza a continuación, se puede aplicar un sólido particulado finamente dividido a las partículas como parte de la composición de recubrimiento (es decir, al mismo tiempo que se aplica el catalizador de trimerización de poliisocianato y/o isocianato, antes del curado). Alternativamente, el sólido particulado finamente dividido puede aplicarse después de que la composición de recubrimiento se haya aplicado y curado al menos parcialmente (o por completo).

Puede haber agua en la composición de recubrimiento. Aunque no es necesaria, el agua es a veces útil como portador para el sólido particulado finamente dividido, que en tales casos puede proporcionarse en forma de una dispersión de las partículas en agua o una fase acuosa que contiene agua. En los casos en los que el sólido particulado finamente dividido es un ingrediente de la composición de recubrimiento, se proporciona convenientemente en forma de tal dispersión, y en tales casos la composición de recubrimiento puede contener una cantidad significativa de agua por ese motivo. El agua, si está presente en absoluto, puede estar presente en una cantidad de, por ejemplo, hasta 100 partes en peso por 100 partes en peso del poliisocianato y puede estar presente en cantidades menores, tales como de hasta 75 o hasta 50 partes en peso sobre la misma base. Aunque el agua puede reaccionar con

los isocianatos para formar ureas, se cree que esto se minimiza debido a la ausencia sustancial de un catalizador para la reacción del agua con un grupo isocianato. La formación de urea puede evitarse o minimizarse al aplicar la dispersión de sólido particulado finamente dividido después de que la composición de recubrimiento se haya aplicado y curado al menos parcialmente.

De manera similar, la composición de recubrimiento puede contener uno o más solventes o diluyentes, que pueden estar presentes, por ejemplo, como una fase líquida en la que están dispersas las partículas finamente divididas, el catalizador de trimerización de isocianato o ambos.

Otro ingrediente opcional es un promotor de adhesión. Los ejemplos de promotores de adhesión adecuados incluyen compuestos de silano hidrolizables, tales como aminosilanos (por ejemplo, 3-aminopropil trietoxisilano) y epoxisilanos.

En formas de realización específicas, la composición de recubrimiento incluye (i) el poliisocianato, (ii) el catalizador de trimerización de isocianato, (iii) partículas de sílice ahumada finamente divididas, (iv) de 0 a 10 partes (especialmente de 0 a 5 partes) en peso por 100 partes en peso del poliisocianato, de un mono y/o polialcohol, cuyo alcohol es preferentemente un diluyente para el catalizador de trimerización de isocianato, (v) de 0 a 100 partes (preferentemente de 0 a 50 partes) en peso de agua por 100 partes en peso del poliisocianato, que se proporciona preferentemente como una fase líquida en la que se dispersan las partículas de sílice ahumada, (vi) de 0 a 0,01 por ciento en peso de catalizadores para la reacción de un grupo isocianato hacia un alcohol, agua, un grupo amino primario o un grupo amino segundo, o de un grupo isocianato con otro grupo isocianato para formar una carbodiimida y (vii) de 0 a 2,5 partes (especialmente de 0 a 1 parte) en peso de uno o más compuestos de amino primario y/o amino segundo. En algunas formas de realización, la composición de recubrimiento incluye solo los ingredientes (i)-(vi) en ausencia de (vii) y, en aun otras formas de realización, la composición de recubrimiento incluye solo los ingredientes (i)-(v) en ausencia de (vi) y (vii), solo los ingredientes (i)-(iv) en ausencia de (v)-(vii) o solo los ingredientes (i)-(iii) en ausencia de (iv)-(vii). La composición de recubrimiento puede incluir solo los ingredientes (i) y (ii).

Los diversos ingredientes de la composición de recubrimiento pueden combinarse para formar una mezcla que se aplica a las partículas. Alternativamente, los diversos ingredientes pueden aplicarse de manera secuencial a las partículas, o en diversas subcombinaciones. Si la composición de recubrimiento no está completamente formulada antes de la aplicación, se prefiere aplicar primero el

poliisocianato solo o alguna subcombinación de ingredientes que incluyen el poliisocianato, seguido de los ingredientes restantes.

Por ejemplo, puede ser conveniente aplicar primero el poliisocianato, para luego los otros ingredientes juntos, solos o en alguna combinación. En tal caso, el catalizador puede aplicarse a continuación, seguido de, o acompañado por, las partículas finamente divididas (si se usan), que se dispersan preferentemente en agua u otra fase líquida. En otras formas de realización de la invención, se pueden aplicar partículas finamente divididas después de aplicar la composición de recubrimiento, ya sea durante la etapa de curado o después de que el poliisocianato se haya curado para formar el recubrimiento de poliisocianurato.

En otras formas de realización, el poliisocianato y al menos una porción del catalizador de trimerización de isocianato se combinan y aplican juntos, seguidos de una dispersión de partículas finamente divididas. En tal forma de realización, se puede aplicar una porción del catalizador después de que se haya aplicado el poliisocianato pero preferentemente antes de que se aplique la dispersión; se cree que esto promueve un curado y endurecimiento adicionales en la superficie del recubrimiento aplicado.

En aun otra forma de realización, el catalizador de trimerización de isocianato y la dispersión de partículas finamente divididas se combinan en un componente de una composición de recubrimiento de dos componentes, en donde el segundo componente es el poliisocianato. Tal composición de recubrimiento de dos componentes puede aplicarse a través de la mezcla de los componentes y su aplicación en conjunto, o mediante la aplicación en primer lugar del componente de poliisocianato y la aplicación posterior de la mezcla de catalizador/dispersión, seguido de curado.

La cantidad de composición de recubrimiento aplicada es suficiente para proporcionar de 0,1 a 10 partes en peso del componente de poliisocianato por 100 partes en peso de las partículas. Una cantidad preferida es suficiente para proporcionar de 0,1 a 5, de 0,1 a 2,5 o de 0,1 a 1,5 partes en peso del componente de poliisocianato, sobre la misma base.

La composición de recubrimiento aplicada de la presente invención se calienta hasta la temperatura de curado mediante la transferencia del calor generado en el proceso de secado desde las partículas, sin la necesidad de aplicar un calentamiento adicional para el proceso de curado después del secado. El curado se realiza a una temperatura deseada de hasta 120 °C, preferentemente de al menos 50 °C o al menos 60 °C, y puede ser de hasta 90 °C o hasta 80 °C. Por lo tanto, preferentemente, las

partículas enfriadas con la segunda temperatura predeterminada en el rango de 50-120 °C, con mayor preferencia en el rango de 60-90 °C, menor que la primera temperatura predeterminada se alimentan a la entrada de la unidad combinada de mezcla continua y transporte. Otra ventaja de esta invención es que el recubrimiento se cura rápidamente a tales temperaturas moderadamente elevadas para formar partículas de apuntalante recubiertas que fluyen libremente. Por lo general, el tiempo de curado a tales temperaturas no es mayor de 10 minutos y puede ser de un mínimo de un minuto. Un tiempo de curado típico puede ser de 1 a 5 minutos o de 2 a 5 minutos.

El curado produce enlaces isocianurato *in situ* en la superficie de la partícula a medida que se produce la reacción de curado. Otros tipos de enlaces formados en la reacción de un grupo isocianato consigo mismo u otras especies se forman en la mayoría de las cantidades menores (por lo general 5 % molar o menos en función de moles totales de enlaces formados en la reacción de uno o más isocianatos) debido a la falta de cantidades eficaces de catalizadores de uretano, urea y carbodiimida (y la deficiente actividad catalítica del catalizador de trimerización de isocianato hacia las reacciones que forman tales grupos). Como resultado, el curado y la solidificación del poliisocianato inicial líquido tiene lugar principalmente a través de la formación de isocianuratos. En presencia del catalizador de trimerización de isocianato, estos enlaces se forman rápidamente a las temperaturas moderadas descritas anteriormente. Las proporciones relativas de enlaces isocianurato y otros enlaces formados en la reacción de un grupo isocianato consigo mismo u otras especies pueden determinarse mediante espectroscopía infrarroja, al comparar las intensidades de las señales de absorción.

El almidón puede estar presente durante una porción de la etapa de curado, y se incorpora al recubrimiento polimérico. El almidón puede incorporarse parcialmente al recubrimiento polimérico en forma de partículas incrustadas en una superficie interior y/o exterior del recubrimiento polimérico sólido. El almidón tiene grupos hidroxilo, que pueden reaccionar con grupos isocianato para adherirse químicamente al recubrimiento polimérico, por lo que el almidón puede incorporarse al recubrimiento polimérico de esa manera, además de, o en lugar de, formar partículas incrustadas. Las partículas incrustadas pueden adherirse al recubrimiento polimérico a través de la formación de tales enlaces químicos.

El almidón es un carbohidrato polimérico de unidades de glucosa unidas por enlaces glicosídicos, el cual es sólido a 23 °C. Las moléculas de carbohidrato

polimérico pueden ser no ramificadas o ramificadas. El almidón es, por lo general, una mezcla de amilosa, que es un polisacárido lineal y helicoidal compuesto de unidades de α -D-glucosa unidas a través de enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$ glicosídicos y no más de un enlace $\alpha(1\rightarrow6)$ glicosídico por 50 unidades de glucosa, y amilopectina, que está compuesta de unidades de α -D-glucosa unidas a través de enlaces $\alpha(1\rightarrow4)$ glicosídicos y más de un enlace $\alpha(1\rightarrow6)$ glicosídico por 50 unidades de glucosa.

Son ejemplos de almidones útiles los productos de una o más plantas, por ejemplo, cereales, tales como maíz, trigo, cebada, mijo, avena, centeno, trigo sarraceno y arroz, y tubérculos, tales como papas, batatas, ñames y mandiocas, así como otras fuentes de origen vegetal, tales como bellotas, arrurruz, arracacha, bananas, frutipán, canna, colocasia, katakuri, kudzu, malanga, sagú, oca, sorgo, taro, castañas y castañas de agua. Los almidones de maíz, trigo, papa, arroz y mandioca son totalmente adecuados. Se pueden usar formas modificadas de almidón, tales como almidón pregelatinizado.

En algunas formas de realización, la composición de recubrimiento incluye el almidón, es decir, el almidón se combina con uno o más de los otros ingredientes de la composición de recubrimiento y entra en contacto con el sustrato junto con estos otros ingredientes. En tal caso, el curado se produce en presencia del almidón, que se incorpora en el recubrimiento resultante. Alternativamente, los componentes de la composición de recubrimiento y el almidón pueden alimentarse por separado a la unidad combinada de mezcla continua y transporte en dos o más ubicaciones a lo largo de una trayectoria de desplazamiento de la unidad combinada de mezcla continua y transporte.

En otras formas de realización, la composición de recubrimiento se aplica a las partículas de sustrato y se cura parcialmente antes de agregar el almidón. Este método tiene la ventaja de simplificar la composición de recubrimiento y de concentrar el almidón cerca de la superficie expuesta del recubrimiento curado.

Las partículas de apuntalante recubiertas resultantes pueden usarse de la misma manera que las partículas de apuntalante convencionales. En una operación de fracturación hidráulica típica, se prepara una composición de fracturación hidráulica que comprende un fluido de fracturación, el apuntalante recubierto y opcionalmente otros componentes diversos. El fluido de fractura puede ser una amplia variedad de fluidos, tales como queroseno y agua. Otros componentes diversos que pueden agregarse a la mezcla incluyen, entre otros, guar y polisacáridos, así como otros

componentes que puedan ser útiles.

El fluido de fractura puede contener un agente gelificante para ayudar a impedir que las partículas de apuntalante se asienten de manera prematura. Tal agente gelificante puede disolverse una vez que la formación se haya fracturado para permitir que las partículas de apuntalante se asienten en las fracturas.

La mezcla se bombea a la formación subterránea con presión para crear o agrandar fracturas en la formación subterránea. Las partículas de apuntalante recubiertas ingresan a las fracturas y quedan retenidas allí. Cuando se libera la presión hidráulica, las partículas de apuntalante recubiertas mantienen abiertas las fracturas, lo que mantiene una trayectoria de flujo a través de las fracturas para facilitar la extracción de combustibles de petróleo u otros fluidos desde la formación hasta el pozo.

Una ventaja de la invención es que el apuntalante recubierto se adhiere a sí mismo en condiciones de temperatura y presión elevadas. Esta propiedad permite que los apuntalantes recubiertos formen masas aglomeradas dentro de la fractura subterránea. Las masas aglomeradas son más resistentes al flujo de retorno del apuntalante que las partículas individuales del apuntalante.

La capacidad del apuntalante recubierto para adherirse a sí mismo puede medirse de acuerdo con la prueba de resistencia a la compresión no confinada (UCS) descrita en los siguientes ejemplos. Cuando se adhieren entre sí en condiciones de 1000 psi (6,89 MPa) y 70 °C durante 16 horas, la resistencia a la compresión de la masa adherida resultante, medida con la prueba de USC, es, en formas de realización preferidas, de al menos 40 kPa. La resistencia a la compresión en esta prueba puede ser de al menos 70 kPa o al menos 100 kPa y puede ser de hasta 500 kPa o hasta 300 kPa.

Una persona de nivel medio del oficio de transferencia de material y recubrimiento de partículas puede comprender fácilmente esta divulgación y hacer los cálculos necesarios de tiempo de residencia, inclinación de las paletas, velocidad de los husillos, las dimensiones, etc. Por lo tanto, se cree que se ha divulgado completamente un proceso para formar un apuntalante recubierto.

Como se describió anteriormente, las secuencias, los tiempos y las temperaturas pueden variar y se considera que tales variaciones están dentro del alcance de esta divulgación. La presente invención reducirá significativamente los costos de capital de los equipos, aumentará la productividad, demostrará un producto más consistente en comparación con los procesos por lotes de la técnica actual y

reducirá los costos de energía.

EJEMPLO

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, y no pretenden limitar su alcance. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

El poliisocianato A es un producto de MDI polimérico que tiene una funcionalidad de isocianato de 2,7 grupos isocianato por molécula y un contenido de isocianato de 30,4-32,0 %.

El poliisocianato B es un producto de MDI polimérico que tiene una funcionalidad de isocianato de 2,2-2,3 grupos isocianato por molécula y un contenido de isocianato de 32,1-33,3 %.

El poliisocianato C es un producto de MDI polimérico que tiene una funcionalidad de isocianato de 2,3 grupos isocianato por molécula y un contenido de isocianato de 31,3-32,6 %.

El poliisocianato D es un producto de MDI polimérico que tiene una funcionalidad de isocianato de 3,2 grupos isocianato por molécula y un contenido de isocianato de 29,0-31,3 %.

El catalizador A es un producto de formiato de 2-(hidroxilpropil)trimetilamonio en un portador hidroxílico, disponible en el comercio a través de Air Products como catalizador Dabco TMR-2.

El catalizador B es un producto de catalizador de trimerización de amina cuaternaria en un portador hidroxílico, disponible en el comercio a través de Air Products como catalizador Dabco TMR-7.

El catalizador C es un producto de catalizador de trimerización de amina cuaternaria en un portador hidroxílico, disponible en el comercio a través de Air Products como catalizador Dabco TMR-18.

El catalizador D es un producto de catalizador de trimerización de amina cuaternaria en un portador hidroxílico, disponible en el comercio a través de Air Products como catalizador Dabco TMR-20.

El catalizador E es una mezcla a 1:2,7 en peso de 3-metil-1-fenil-2-fosfolen-óxido en glicerol.

La sílice ahumada es una dispersión alcalina con 30 % de sólidos de partículas de sílice ahumada de tamaño submicrométrico en una fase acuosa.

La arena utilizada en los siguientes experimentos es un producto de arena de

mallá 40/70.

El almidón es un producto de almidón de maíz en el que las partículas tienen un tamaño menor de 25 μm .

Ejemplos 1-11 y Muestras comparativas A-G

Procedimiento de recubrimiento estándar para los Ejemplos 1-10: se precalientan 750 gramos de arena hasta la temperatura de recubrimiento indicada en la Tabla 1 y se cargan en una mezcladora de laboratorio tipo Hobart. Por separado, se prepara una mezcla de poliisocianato y catalizador como se indica en la Tabla 1 y se la agrega a la arena precalentada con mezcla vigorosa. Después de mezclar durante un minuto, se agrega la dispersión de sílice ahumada y se sigue mezclando durante otros dos minutos. El producto de arena que fluye libremente así obtenido se descarga en bolsas de plástico y se almacena a temperatura ambiente durante varios días antes de evaluar su resistencia a la compresión no confinada (UCS).

Para el Ejemplo 11, el procedimiento de recubrimiento estándar se modifica ya que el poliisocianato y el catalizador se agregan a la arena por separado pero de manera simultánea.

En estas condiciones de curado (temperatura, tiempo, presencia de catalizador de trimerización y ausencia de catalizador de uretano), el poliisocianato reacciona predominantemente consigo mismo para formar isocianuratos. Se puede formar una pequeña cantidad de ureas debido a la reacción de grupos isocianato con agua, y se puede formar una pequeña cantidad de otros enlaces, tales como biurets, pero estos grupos están presentes en cantidades menores de 5 % molar.

La Muestra comparativa A es arena sin recubrimiento. Las Muestras comparativas B-E se elaboran con el procedimiento de recubrimiento estándar, pero se omite el catalizador de trimerización. En las Muestras comparativas D y E, está presente un catalizador de carbodiimida en lugar de un catalizador de trimerización. En el Ejemplo comparativo F, la arena está recubierta solo por la dispersión de sílice ahumada. En el Ejemplo comparativo G, se omite el catalizador de trimerización pero se agrega dispersión de sílice ahumada. Las formulaciones son como se informan en la Tabla 1.

La UCS se mide al tamizar primero la arena recubierta a través de filtros de metal de 1 mm. La arena tamizada se mezcla con una solución de cloruro de potasio al 2 % en agua, a razón de una relación en volumen de 4 partes de arena por 3 partes de solución. Se agrega 1 gota de detergente para eliminar el arrastre de aire. Se deja que la suspensión resultante repose durante 5 minutos, y luego se la carga en una

celda cilíndrica de acero de 1,125 de diámetro interior con conjuntos superior e inferior extraíbles. El exceso de agua se drena de la celda. Se coloca un pistón en la parte superior de la cámara de muestra y se martilla hacia dentro de la celda. El conjunto superior equipado con una válvula de alivio de presión y una entrada de nitrógeno está unido a la celda. La celda se presuriza a 1000 psi (6.89 MPa) con nitrógeno, y luego se mantiene durante la noche en un horno a 70 °C. La celda se enfría luego hasta temperatura ambiente. El tapón de arena se retira de la celda y se seca en condiciones ambientales durante un día para eliminar el agua absorbida. Luego, el tapón se rompe en pedazos de 2 pulgadas (5,08 cm), y sus bordes se liman para alisarlos. Los tapones se ponen a prueba para determinar la resistencia a la compresión con un sistema de pruebas electromecánicas MTS Insight con una celda de carga de 2000 kilonewtons y una velocidad de compresión de 0.01 in/minuto (0.254 mm/minuto). El valor de tensión máxima se informa como la UCS.

Tabla 1

Muestra	Arena, pbw	Poliisocianato		Catalizador		Dispersión de sílice ahumada, pbw	Condiciones de curado	
		Tipo	pbw	Tipo	pbw		Temp., °C	Tiempo, s
A*	750	Arena sin tratar						
B*	750	A	7,5	Ninguno		Ninguno	60	120-180
C*	750	B	7,5	Ninguno		Ninguno	60	120-180
D*	750	A	7,5	E	0.34	Ninguno	60	120-180
E*	750	B	7,5	E	0.34	Ninguno	60	120-180
F*	750	Ninguno	0	Ninguno	0	10.2	60	120-180
G*	750	A	7,5	Ninguno	0	10.2	70	120-180
1	750	A	7,5	A	0.09	10.2	60	120-180
2	750	A	7,5	B	0.15	10.2	60	120-180
3	750	A	7,5	C	0.09	10.2	60	120-180
4	750	A	7,5	D	0.15	10.2	60	120-180
5	750	A	7,5	A	0.13	8.4	70	120-180
6	750	A	7,5	A	0.20	6	70	120-180
7	750	A	5,0	A	0.06	5.4	60	120-180
8	750	A	3,8	A	0.06	5.4	60	120-180
9	750	B	7,5	A	0.27	9.6	70	120-180
10	750	C	7,5	A	0.18	10.2	70	120-180
11	750	D	7,5	A	0.4	10.2	70	120-180

* Comparativa. "pbw" significa partes en peso.

Tabla 2

Muestra	Características de arena recubierta	UCS, kPa (psi)
A*	Fluye libremente	0
B*	Completamente agregada	NM
C*	Completamente agregada	NM
D*	Completamente agregada	NM
E*	Completamente agregada	NM
F*	Fluye libremente	0
G*	No fluye libremente	NM
1	Fluye libremente	165 (24)
2	Fluye libremente	200 (29)
3	Fluye libremente	193 (28)
4	Fluye libremente	165 (24)
5	Fluye libremente	241 (35)
6	Fluye libremente	159 (23)
7	Fluye libremente	48 (7)
8	Fluye libremente	41 (6)
9	Fluye libremente	152 (22)
10	Fluye libremente	145 (21)
11	Fluye libremente	117 (17)

*Comparativa. "NM" significa no medido.

Como muestran los datos en la Tabla 2, la arena sin recubrimiento fluye libremente pero no se adhiere en las condiciones de prueba de UCS.

En ausencia de un catalizador (Muestras comparativas B, C y G), el poliisocianato no se cura en estas condiciones y la arena se agrega total o parcialmente durante el proceso de recubrimiento. La adición de un catalizador de carbodiimida (Muestras comparativas D y E) no promueve el curado en estas condiciones, lo que conduce nuevamente a la agregación completa de la arena a medida que se recubre. En ausencia de poliisocianato (Ejemplo comparativo F), la arena no puede adherirse a otras partículas y no tiene UCS.

En contraste, cada una de las formulaciones de recubrimiento de los Ejemplos 1-11 se cura dentro de los 3 minutos a una temperatura moderada de 60-70 °C. La arena recubierta en cada caso fluye libremente, al igual que la arena sin tratar del Ejemplo 1. En la prueba de UCS, la arena recubierta se adhiere para formar un tapón fuerte. Se cree que los valores de UCS más bajos de los Ejemplos 7 y 8 son atribuibles a los pesos de recubrimiento más bajos. En particular, los Ejemplos 1-10, en los que el poliisocianato y el catalizador se mezclan primero y luego se agregan a la arena, logran el buen rendimiento deseado, y se prefieren para la presente invención.

Ejemplos 12-14

La arena recubierta mediante pulverización se elabora de la siguiente manera. El poliisocianato y el catalizador se mezclan a temperatura ambiente en una mezcladora de laboratorio de alta velocidad. La arena se precalienta hasta 70 °C y se carga en una mezcladora tipo Hobart. La mezcla de poliisocianato/catalizador se pulveriza sobre la arena a medida que se mezcla en la mezcladora, con un pulverizador Paasche VL Airbrush que funciona a una presión de 3800-5000 kPa (80-100 psi). Después de que la composición de recubrimiento se cura al menos parcialmente, la dispersión de sílice ahumada se pulveriza sobre la arena de la misma manera. La arena recubierta que fluye libremente resultante se descarga en una bolsa de plástico después de una duración de ciclo (recubrimiento y curado) de 120-180 segundos. Se evaluó la arena recubierta para determinar la UCS. Los detalles de la formulación, las condiciones de recubrimiento y los valores de UCS son como se describen en la tabla a continuación:

Tabla 3

Número de ejemplo	12	13	14
Arena, pbw	750	750	750
Poliisocianato A, pbw	7,3		
Poliisocianato B, pbw		7,5	
Poliisocianato C, pbw			7,5
Catalizador A, pbw	0,09	0,18	0,27
Dispersión de sílice ahumada, pbw	9,3	10,0	10,1
Temperatura de recubrimiento, °C	70	70	70
Duración de ciclo, s.	120-180	120-180	120-180
UCS, kPa (psi)	76 (11)	48 (7)	103 (15)

Se obtienen buenos resultados en un proceso de recubrimiento por pulverización. La arena no se agrega cuando está recubierta, pero se adhiere bien con calor y presión.

Los Ejemplos 12-14 también demuestran que la sílice ahumada puede agregarse al apuntalante por separado, después de que se haya aplicado el poliisocianato y el catalizador.

Ejemplos 15-17

Se mezclan 10 partes de poliisocianato A y 0,12 partes de catalizador A a temperatura ambiente en una mezcladora de laboratorio de alta velocidad. La arena se precalienta hasta 70 °C y se carga en una mezcladora tipo Hobart. La mezcla de poliisocianato/catalizador se combina con la arena a medida que la arena se mezcla, y se deja curar durante 1 minuto. Luego se agrega una cantidad adicional de catalizador A, y la dispersión de sílice ahumada se pulveriza sobre la arena recubierta con un pulverizador Paasche VL Airbrush. La duración de ciclo es de 2-3 minutos. La arena recubierta que fluye libremente obtenida al final del proceso de recubrimiento se descarga en una bolsa de plástico y se pone a prueba para determinar la UCS. Los detalles de la formulación, las condiciones de recubrimiento y los valores de UCS se describen en la tabla a continuación.

Tabla 4

Número de ejemplo	15	16	17
Arena, pbw	750	750	750
Mezcla de poliisocianato A/catalizador A, pbw	7,5	7,5	7,5
Adición de segundo catalizador A, pbw	0,4	0,3	0,2
Dispersión de sílice ahumada, pbw	2,6	6,5	8,5
UCS, kPa, (psi)	90 (13)	110 (16)	200 (29)

Al agregar más catalizador después de que el recubrimiento inicial se haya aplicado y curado al menos parcialmente, la cantidad de sílice ahumada puede reducirse mientras se obtiene aún un producto que fluye libremente que se adhiere bien con aplicación de calor y presión.

Ejemplo 18

Se prepara un apuntalante al aplicar el recubrimiento sobre arena en un proceso de recubrimiento continuo. Se utilizan tres mezcladoras continuas conectadas en serie para preparar el recubrimiento. Se calentó arena de malla 40/70 a una temperatura de 87 °C, y no se aplica calentamiento adicional a la arena durante el proceso de recubrimiento posterior. La arena calentada se carga en la tolva de alimentación de una mezcladora de arena continua de alta velocidad Tinker Omega TOM50. Para preparar el recubrimiento, se alimenta arena a la mezcladora a una velocidad de alimentación de 40-45 lbs/minuto (18,18-20,45 kg/minuto). Se agrega el poliisocianato A a la arena debajo de la tolva de alimentación en la mezcladora TOM50 a una velocidad de 0,45 lbs/minuto (0,2045 kg/minuto). Se agrega el catalizador C más corriente abajo en la mezcladora TOM50 a una velocidad de 0,04

lbs/minuto (0,01818 kg/minuto). La arena se mezcla vigorosamente con los componentes de recubrimiento dentro de la mezcladora. La arena que sale de esta mezcladora se descarga en una mezcladora continua Speedflow 6S de Sintoamerica. Se agrega almidón de maíz a la arena mientras se mezcla la arena en esta mezcladora mediante un alimentador gravimétrico Coperion KT20, a una velocidad de alimentación de 0,2 lbs/minuto (0,0909 kg/minuto). La arena que sale de la mezcladora Speedflow 6S se alimenta a una mezcladora Speedflow 4S de Sintoamerica. La arena que llega a la salida de la mezcladora Speedflow 4S se recolecta en baldes de plástico para realizar más pruebas. La arena recubierta fluye libremente.

La pérdida por ignición (LOI) de este recubrimiento se mide de acuerdo con ISO 13503-2 y resulta ser de 1,61 %.

La UCS de esta muestra se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en los ejemplos anteriores y resulta ser de 32 psi (220,6 kPa).

La resistencia al aplastamiento de esta muestra se evalúa de acuerdo con ISO 13503-2 y resulta ser de 13000 psi (89,6 MPa), mientras que la arena sin recubrimiento tiene una resistencia al aplastamiento de tan solo 10.000 psi (69 MPa).

Se evalúa el apelmazamiento en seco al colocar una muestra de arena recubierta en una celda cilíndrica dividida de 2 pulgadas (5,08 cm) de diámetro. Se aplica un peso sobre la arena para generar una presión de 6 psi (41,4 kPa). Este conjunto se coloca en un horno a 50 °C durante 24 horas. Luego se quita el peso y la celda cilíndrica se abre para observar visualmente la formación de apelmazamientos. No se forman grumos ni apelmazamientos.

Este ejemplo muestra que el recubrimiento de la invención puede aplicarse en un proceso continuo mientras no se aplica calor adicional. La arena recubierta tiene los beneficios de resistencia mejorada al aplastamiento y UCS mejorada sin mostrar apelmazamiento en seco alguno.

SMS\SMS\ID-878199\WPC18862

