



No. 12-014462- -00000-0000

Fecha: 2012-01-31 12:01:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 112



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

EXPEDIENTE No _____

TITULO "UNA COMPOSICION ACUOSA Y
METODO PARA PREPARARLA, PARA EL
BLOQUEO PARCIAL O TOTAL DE LA
PRODUCCION DE AGUA EN POZOS DE
PRODUCCION O INYECCION"

CLASIFICACION INTERNACIONAL _____

SOLICITANTE: SERVICIOS ESPECIALES SAN
ANTONIO S.A.

DOMICILIO: BUENOS AIRES, ARGENTINA

APODERADO DARIO CARDENAS NAVAS

BOGOTA D.C. _____

PETITORIO



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-014462- -00000-0000

Fecha: 2012-01-31 12:01:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 112

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

SOLICITUD DE:

1



Patente de Invención



Patente de Modelo de Utilidad

2

SOLICITANTE

Nombre:

SERVICIOS ESPECIALES SAN ANTONIO S.A.

Dirección:

Viamonte 1133, Piso 7 Ciudad de Buenos Aires

Nacionalidad o Domicilio:

Buenos Aires, Argentina

Lugar de Constitución:

Buenos Aires, Argentina

Teléfono:

313 7800

Fax:

312 2410

E-mail:

general@cardenasycardenas.com

IDENTIFICACION

☐ C.C.

☐ NIT

☐ C.E.

☐ Otro

Cuál
Número

3

REPRESENTANTE
O
APODERADO

Nombre:

DARIO CARDENAS NAVAS

Dirección:

Carrera 7 No 71-52 Torre B Piso 9

Teléfono:

312 3600

Fax:

312 2410

E-Mail:

general@cardenasycardenas.com

IDENTIFICACION

☒ C.C.

☐ NIT

☐ C.E.

☐ Otro

TP.
Número 17066629 C.S.J. 1.250

4

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre:

1. ISABEL VEGA
2. FRANCISCO PALENCIA

Dirección:

1. Viamonte 1133, Piso 7 Ciudad de Buenos Aires, Argentina
2. 6007 Dover CT, Midland, Michigan 48640, Estados Unidos de América

Nacionalidad O Domicilio:

1. Argentina
2. Mexicano

5

Título(54):

"UNA COMPOSICION ACUOSA Y METODO PARA PREPARARLA, PARA EL BLOQUEO

PARCIAL O TOTAL DE LA PRODUCCIÓN DE AGUA EN POZOS DE PRODUCCION O INYECCION"

6

Clasificación Internacional (51)

7

Prioridad

SI



NO



(33)País de Origen

US

(32)Fecha

03.02.2011

(31)N° de Solicitud

61/439.069

8

Para publicar a partir de la fecha de la presente solicitud a los:



6 meses



12 meses



18 meses



Otro

Cuál

9

Comprobante de Pago No.:

12-006345

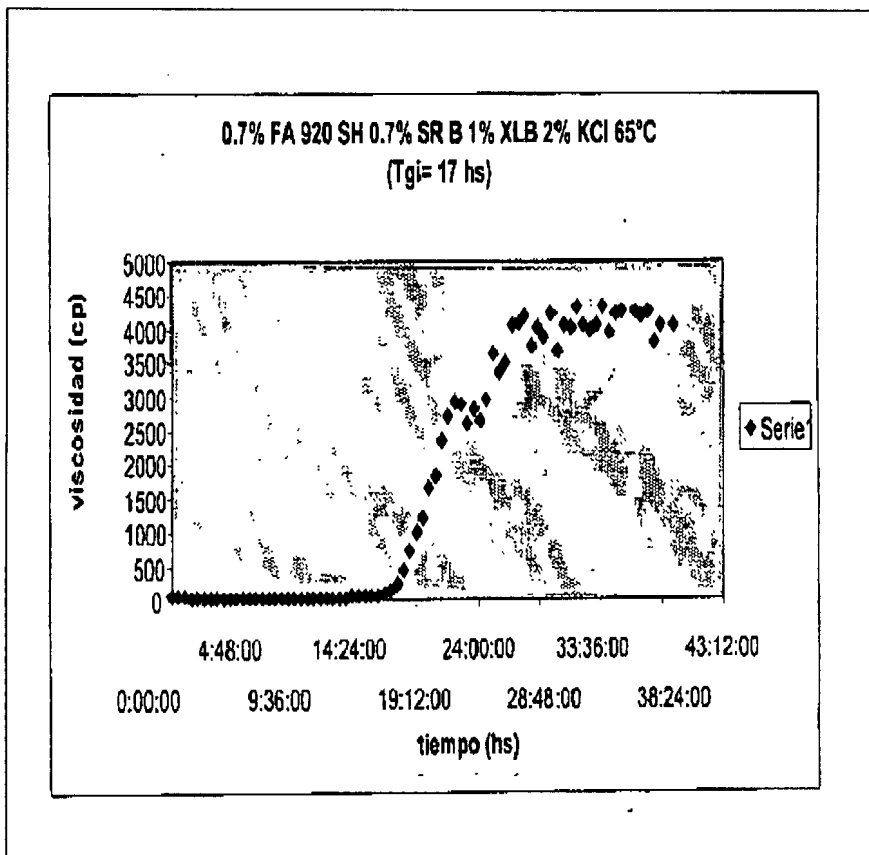
Fecha

Enero 23/2012

10 ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.
- ☒ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad No. 12-006349
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Certificado de la fecha de presentación de la solicitud prioridad expedida por la autoridad correspondiente y una copia certificada de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☒ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Resumen
- ☒ Descripción de la invención.
- ☒ Una o más reivindicaciones.
- ☒ Dibujos y/o planos necesarios.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de la comunidad de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☒ Recibo correspondiente a 5 reivindicaciones adicionales No. 12-004478/12-004466/12-004465/12-004464/12-001417/12-001416/12-001415/12-001414/12-000433

11 FIGURA CARACTERISTICA



12 Solicito la concesión de la patente.

NOMBRE: DARIO CARDENAS NAVAS

FIRMA:

C.C.17066629 BTA

TP. 1250
C.S.J.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 12 - 006345

Bogotá D.C., Enero 23 de 2012 - 15:13:45

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA NI 830.083.491

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	191690531	23/01/2012	7.167.200.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	590.000.00	590.000.00
				\$590.000.00

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

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-014462- -00000-0000

Fecha: 2012-01-31 12:01:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 112

CARDENAS & CARDENAS
ABOGADOS

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

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

Enero 23 de 2012 - 15:13:46

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 12 - 006349
		Bogotá D.C., Enero 23 de 2012 - 15:13:45

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA				NI 830.083.491	
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	191690531	23/01/2012	7.167.200.00

*** Conceptos Pagados ***				
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	82 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN NUEVAS CREACIONES	170.000.00
				170.000.00
				\$170.000.00
				=====

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

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

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 12-014462- -00000-0000
Fecha: 2012-01-31 12:01:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 112

CARDENAS & CARDENAS
ABOGADOS

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 12 - 004478

Bogotá D.C., Enero 17 de 2012 - 15:27:24

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA NI 830.083.491

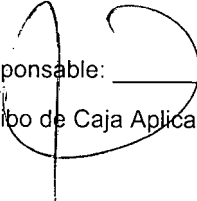
*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	181445331	17/01/2012	10.580.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-08 PRORROGA DE TERMINOS	1609 S.DISTINTIVOS PRORROGA DE TERMINOS O PLAZO ADICIONAL	100.000.00	100.000.00
				\$100.000.00

SON: **CIEN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-014462- -00000-0000

Fecha: 2012-01-31 12:01:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 112

CARDENAS & CARDENAS
ABOGADOS

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

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

Enero 17 de 2012 - 15:27:28

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 12 - 004466

Bogotá D.C., Enero 17 de 2012 - 15:27:24

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA NI 830.083.491

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	181445331	17/01/2012	10.580.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	21 CERTIFICACIONES	15.000.00	15.000.00
				\$15.000.00

SON: **QUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-014462- -00000-0000

Fecha: 2012-01-31 12:01:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 112

CARDENAS & CARDENAS
ABOGADOS

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

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

Enero 17 de 2012 - 15:27:28

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 12 - 004465

Bogotá D.C., Enero 17 de 2012 - 15:27:24

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA NI 830.083.491

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	181445331	17/01/2012	10.580.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	21 CERTIFICACIONES	15.000.00	15.000.00
				\$15.000.00

SON: **QUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-014462- -00000-0000

Fecha: 2012-01-31 12:01:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 112

CARDENAS & CARDENAS
ABOGADOS

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

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

Enero 17 de 2012 - 15:27:28

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 12 - 004464

Bogotá D.C., Enero 17 de 2012 - 15:27:24

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA NI 830.083.491

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	181445331	17/01/2012	10.580.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	21 CERTIFICACIONES	15.000.00	15.000.00
				\$15.000.00

SON: **QUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-014462- -00000-0000

Fecha: 2012-01-31 12:01:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 112

CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA

181445331

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

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

Enero 17 de 2012 - 15:27:28

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 12 - 001417

Bogotá D.C., Enero 05 de 2012 - 13:50:45

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA NI 830.083.491

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	186856530	05/01/2012	5.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	1.000.00	1.000.00
				\$1.000.00

SON: **MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-014462- -00000-0000

Fecha: 2012-01-31 12:01:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 112

CARDENAS & CARDENAS

ABOGADOS

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

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

Enero 5 de 2012 - 13:50:45

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 12 - 001416
		Bogotá D.C., Enero 05 de 2012 - 13:50:45

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA					NI 830.083.491
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	186856530	05/01/2012	5.000.00

*** Conceptos Pagados ***				
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	1.000.00	1.000.00
				\$1.000.00
			=====	

SON: **MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

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

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-014462- -00000-0000

Fecha: 2012-01-31 12:01:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 112

CARDENAS & CARDENAS
ABOGADOS

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 12 - 001415			
		Bogotá D.C., Enero 05 de 2012 - 13:50:45			
RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA		NI 830.083.491			
*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	186856530	05/01/2012	5.000.00
*** Conceptos Pagados ***					
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO	
1 50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	1.000.00	1.000.00	
				\$1.000.00	
SON: **MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***					
Responsable: _____					
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____					
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 12-014462- -00000-0000 Fecha: 2012-01-31 12:01:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO Act. 411 PRESENTACION Folios: 112					
CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS					
Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia					
Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240					
Enero 5 de 2012 - 13:50:45					

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 12 - 001414

Bogotá D.C., Enero 05 de 2012 - 13:50:45

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA NI 830.083.491

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	186856530	05/01/2012	5.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO		
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99	OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	1.000.00	1.000.00
					\$1.000.00	

SON: **MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-014462- -00000-0000

Fecha: 2012-01-31 12:01:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 112

CARDENAS & CARDENAS
ABOGADOS

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

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

Enero 5 de 2012 - 13:50:45

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 12 - 000433

Bogotá D.C., Enero 03 de 2012 - 09:55:23

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA NI 830.083.491

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	181445305	03/01/2012	48.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	1.000.00	1.000.00
				\$1.000.00

SON: **MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-014462- -00000-0000

Fecha: 2012-01-31 12:01:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve. 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 112

CARDENAS & CARDENAS
ABOGADOS

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

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

Enero 3 de 2012 - 09:55:24

	EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN X Patente de Invención ☐ Patente modelo de utilidad ☐ PCT
(21) No. De solicitud	(51) int. Cl:
(22) Fecha de solicitud	(71) Solicitante (s) SERVICIOS ESPECIALES SAN ANTONIO S.A.
(30) Prioridad	(72) Interventor (es)
(31) No. Prioridad: 61/439.069	1. Isabel Vega
(32) Fecha : Febrero 03, 2011	2. Francisco Palencia
(33) Pais: Estados Unidos de América	(74) Apoderado (s) DARIO CARDENAS NAVAS
(54) Título "UNA COMPOSICION ACUOSA Y METODO PARA PREPARARLA, PARA EL BLOQUEO PARCIAL O TOTAL DE LA PRODUCCIÓN DE AGUA EN POZOS DE PRODUCCION O INYECCION"	
Las casillas identificadas con 85, 86 y 87 sólo aplican para PCT	
(85) Fecha límite inicio Fase Nacional	(87) Publicación internacional
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud Fecha No. de solicitud PCT	Fecha Fecha (dd/mm/aa) No. Publicación WO
Resumen reivindicación (es): Un sistema acuoso y su metodología de preparación, para la obtención de bloqueo parcial o total de la producción de agua tanto en pozos productores como inyectoras, de la industria de petróleo y/o gas, útil para el bloqueo de áreas muy permeables con el objeto de reducir la producción de agua y redireccionar su flujo dentro de los reservorios, comprendiendo el sistema productos orgánicos de baja viscosidad para ser bombeados en el pozo en estado líquido, y que luego de un cierto periodo de tiempo alcance la consistencia de gel deseada.	

-Colombia -

En la ciudad de Buenos Aires a los 13 (Trece) días del mes de Enero de dos mil doce (2012), compareció Héctor Denis Pi mayor de edad, de nacionalidad argentino y estado civil casado y declaró:

PRIMERO-. Que obra en este acto en su calidad de representante legal de **SERVICIOS ESPECIALES SAN ANTONIO S.A.** sociedad legalmente constituida bajo las leyes de LA República Argentina y domiciliada en Viamonte 1133, piso 7 Ciudad de Buenos Aires, Argentina, todo lo cual consta en los siguientes documentos:

SEGUNDO-. Que otorga **Poder Especial** amplio y suficiente a los doctores **Dario Cardenas Navas y/o Eduardo Cardenas Caballero y/o James Valdiri Reyes y/o Bernardo p. Cardenas Martinez y/o Luz Helena Adarve Gomez y/o Juanita Acosta Gómez y/o July Galindo Quintero** todos abogados titulados de la firma **Cardenas & Cardenas Abogados PI Ltda.** con domicilio en la Carrera 7 No. 71-52, Torre B, Piso 9° de Bogotá, D. C., Colombia, para tramitar conjunta o separadamente ante las oficinas y autoridades nacionales de Colombia que correspondan la obtención del registro de marcas, patentes, modelos de utilidad, diseños y dibujos industriales, depósitos de nombres comerciales y enseññas, así como la tramitación de renovaciones, cesiones y traspasos, cambios de nombre o domicilio del titular, renunciias y licencias de los mismos, a cuyo efecto les faculta para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al objeto indicado, elevar solicitudes, declaraciones, reclamos, formular descripciones enmiendas, oposiciones, desistimientos, renunciias, observaciones, y apelaciones, abonar todos los impuestos y cuotas y efectuar todos los demás pagos determinados por la ley; recibir todos los documentos y valores dando el descargo respectivo; llenar cualesquiera otros requisitos y tomar todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de todos los derechos de propiedad industrial e intelectual de la compañía en caso de producirse infracciones, piratería, oposiciones, juicio de cancelación, nulidad, etc., pasando los antecedentes a los tribunales; quedando facultados para tomar intervención como demandantes o como demandados ante los jueces que sean competentes, pudiendo transigir, someter a árbitros, desistir, percibir, apelar y todas las demás facultades legales que resulten necesarias, y por el presente declara desde ahora válido y bueno cuanto dichos apoderados hicieren en su beneficio, ratificando todo lo hasta ahora actuado por los apoderados aquí designados al momento de la presentación de esta poder dándoles asimismo facultad para sustituir el presente y en caso necesario revocar dichas sustituciones.

TERCERO-. Que el objeto para el cual este poder se confiere está incluido en aquellos que constituyen el objeto social de la mencionada compañía.

CUARTO-. Que para los efectos de los artículos 597 y 543 del Código del Comercio Colombiano los apoderados quedan facultados para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales y extrajudiciales.

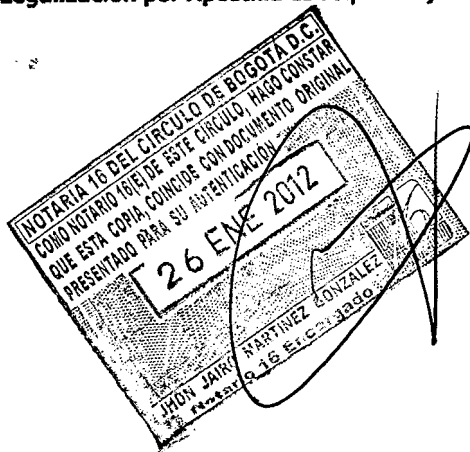
Firmado en Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

Por Héctor Denis Pi

Fecha Trece de Enero de Dos Mil Doce (13/01/2012)

Notario Publico

(Legalización por Apostilla es requerida)



El suscrito Notario Público certifica que el Señor Héctor Denis Pi compareció ante mi y firmó el documento precedente; que lo conozco personalmente y que he verificado que tiene capacidad legal amplia y suficiente para suscribirlo en su calidad de Representante Legal de la sociedad Servicios Especiales Antonio S.A. y que por tanto está autorizado para suscribir este tipo de documentos; que la mencionada sociedad existe y que fue constituida de acuerdo con las leyes de la República Argentina con domicilio en Viamonte 1133 6º Piso, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina; y que los actos para los cuales el presente documento se suscribió está incluido en aquellos que constituyen el objeto social de la mencionada sociedad.

He conocido los anteriores hechos ya que he examinado los documentos pertinentes como lo son los siguientes:

_____ todo lo cual certifico.

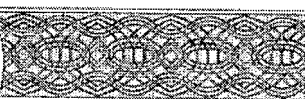
Dado en
Fecha

(Legalización por Apostilla es Requerida)



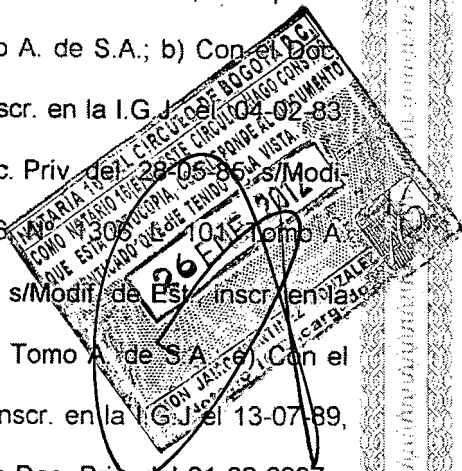


ACTA DE CERTIFICACION DE FIRMAS
LEY 404



F 007931919

1 Buenos Aires, 16 de Enero de 2012 . En mi carácter de escribano
2 Titular del Registro Notarial número 522 de la Capital Federal
3 CERTIFICO: Que la/s firma que obra/n en el
4 documento que adjunto a esta foja, cuyo requerimiento de certificación se
5 formaliza simultáneamente por ACTA número 159 del LIBRO
6 número 92 , es/son puesta/s en mi presencia por la/s persona/s
7 cuyo/s nombre/s y documento/s de identidad se menciona/n a continuación así como
8 la justificación de su identidad. Héctor Denis PI, DNI N° 17.046.378, a quien
9 identifico por conocimiento, doy fe, en los términos del artículo 1002, inciso
10 a) del Código Civil.- Que dicha persona manifiesta actuar como Presidente
11 de "SERVICIOS ESPECIALES SAN ANTONIO S.A", como lo justifica: a)
12 Con el Estatuto Social otorgado por escr. del 30-06-77, F°1918 del
13 Reg.282 Cap.Fed., a cargo del Escr. Guillermo F. Forniellles, inscripta en
14 el R.P.C. el 21-12-77, N° 4406, L° 89, Tomo A. de S.A.; b) Con el Doc
15 Priv. del 28-05-82, s/ Modific. del Estatuto, inscr. en la I.G.J. el 04-02-83
16 N° 131, L° 98, Tomo A. de S.A.; c) Con el Doc. Priv. del 28-05-86, s/Modi-
17 fic. de Estatuto, inscr. en la I.G.J. el 14-03-86, N° 101, Tomo A. de S.A.;
18 de S. A.; d) Con el Doc. Priv. del 28-01-86, s/Modif. de Est. inscr. en la
19 I.G.J., el 14-03-86, bajo el N° 1305, L° 101, Tomo A. de S.A. Con el
20 Doc. Priv. del 31-03-89, s/Modif. de Estat., inscr. en la I.G.J. el 13-07-89,
21 N° 4181, L° 107, Tomo A. de S.A.; f) Con los Doc. Priv. del 31-08-2007 y
22 02-10-2007, s/Modif. de Estatutos, inscr. en la I.G.J el 30-10-2007, N°
23 17.851, L° 37, Tomo de S.A.; g) Con el acta de Asamblea General Ordinar.
24 del 07-06-2010, s/elecc. de autoridades y distribución de cargos, folios 35
25 a 37, del Libro de Actas de Asambleas N° 2 rubricado en la I.G.J. el





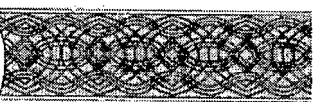
F 007931919

07-08-07, Nº 67403-07; todo lo cual en sus originales he tenido a la vista para este acto con facultad suficiente, doy fe.- Se deja constancia que el documento dice: Buenos Aires, 13 de enero de 2012.- El instrumento no cumple con las normas exigidas por las leyes vigentes en la República Argentina, debiendo juzgarse su validez con sujeción a las normas del Estado donde ha de ejercerse, conforme voluntad del otorgante y lo dispuesto en el artículo 2º de la Convención Interamericana sobre régimen legal de poderes para ser utilizados en el extranjero suscripta en Panamá el 30 de enero de 1975.-

del otorgante y lo dispusieron en el
ana sobre régimen legal de pade-
scripta en Panamá e 30 de enero

CLAUDIO H. BENAZZI
MAT. 3847
ESCRIBANO

26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50



L 010606036

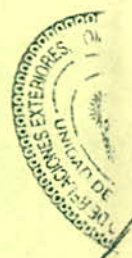
EL COLEGIO DE ESCRIBANOS de la Ciudad de Buenos Aires, Capital Federal de la República Argentina, en virtud de las facultades que le confiere la ley orgánica vigente, LEGALIZA la firma y sello del escribano **CLAUDIO HECTOR BENAZZI** obrantes en el documento anexo, presentado en el día de la fecha bajo el N° 120119031980/A. La presente legalización no juzga sobre el contenido y forma del documento.



Buenos Aires, Jueves 19 de Enero de 2012

ESC. TOMAS PAMPLIEGA
COLEGIO DE ESCRIBANOS
CONSEJERO







REPÚBLICA ARGENTINA
MINISTERIO de
RELACIONES EXTERIORES
COMERCIO INTERNACIONAL Y CULTO

APOSTILLE
(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. País ARGENTINA
El presente documento público
2. Ha sido firmado por TOMAS PAMPLIEGA
3. Quien actúa en calidad de FUNCIONARIO HABILITANTE
4. Lleva el sello/timbre de COLEGIO DE ESCRIBANOS - CIUDAD DE BUENOS AIRES
5. En BUENOS AIRES 6. El día 20/01/2012
7. Por UNIDAD DE COORDINACION LEGALIZACIONES
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES, COMERCIO
INTERNACIONAL Y CULTO
8. Bajo el Número: 12076/2012
9. Sello/Timbre: 39

PAULA MELISA TOMAS
Unidad de Coordinación Legalizaciones
Ministerio de Relaciones Exteriores
y Culto

Tipo de Documento: CERTIFICACION DE FIRMA
Titular del Documento: SERVICIOS ESPECIALES SAN ANTONIO S.A.



2012012076



3F360E70AEE1BB62D9B11F5044E37453

**UNA COMPOSICIÓN ACUOSA Y MÉTODO PARA PREPARARLA, PARA EL
BLOQUEO PARCIAL O TOTAL DE LA PRODUCCIÓN DE AGUA EN POZOS DE
PRODUCCIÓN O INYECCIÓN**

ESTADO DEL ARTE DE LA INVENCION

Campo de la Invención

La presente invención se refiere a una composición o, como se conoce en el arte, un sistema para ser aplicado como tratamiento a pozos de la industria del petróleo y el gas, y más particularmente se refiere a una composición química para “Bloqueo de Agua” que permite el bloqueo de áreas de la formación que son muy permeables, reduciendo la producción y redireccionando el flujo de agua de inyección dentro de los reservorios, siendo un sistema versátil capaz de generar geles sellantes o no sellantes según su composición para controlar la producción de agua.

Descripción del Arte Previo

En la industria del petróleo, las técnicas de “recuperación secundaria” se han aplicado cada vez en mayor grado para mejorar la producción de hidrocarburos. Esta técnica consiste en la inyección de agua químicamente tratada la cual se inyecta a través de los pozos que son acondicionados para este propósito, a los fines de “barrer” o arrastrar el petróleo residual retenido en la formación. Dado que el agua inyectada generalmente presenta una viscosidad que es menor que la del petróleo crudo, y debido a la heterogeneidad innata del reservorio, luego de un cierto periodo de tiempo, el agua se canaliza a través de zonas altamente permeables limitando la eficiencia del tratamiento. Esto conduce a altos costos asociados con el tratamiento con agua de producción, con el manejo y los desechos del agua, lo cual hace que la recuperación secundaria no sea rentable.

Teniendo en cuenta estas limitaciones, se han desarrollado diversas técnicas para redireccionar el flujo de agua inyectada dentro del reservorio a los fines de tratar la formación que no ha sido barrida adecuadamente. La mayoría de los sistemas propuestos consiste en bombear productos orgánicos en estado líquido dentro de la perforación de pozo, sea un pozo de inyección o de producción y, luego de un cierto periodo de tiempo, como horas o días, se genera un gel rígido que crea un sello permanente parcial o completo en las capas más permeables de las formaciones tratadas. De esta manera, es posible redirigir el agua de inyección a las zonas del reservorio que contienen reservas de hidrocarburo. Estos tratamientos de bloqueo, preparados en tandas, se conocen comúnmente como tratamientos, sistemas, o composiciones de “Bloqueo de Agua” (WSO - del Inglés “Agua Shut-off”).

El objetivo de esta técnica es la reducción de la producción de agua y los costos asociados a los procesos de separación del agua en el petróleo. Más aún, también se busca la reducción de los costos de equipamiento, así como también los costos generados por la corrosión, por la formación de sarros y por la producción de arena. Por otra parte, los tratamientos WSO también permiten reducir la cantidad de agua de formación extraída y los costos de re-inyección, minimizando el impacto ambiental.

Los tratamientos de Bloqueo de Agua (WSO) aumentan la producción de hidrocarburos, incrementando el área de barrido del reservorio bajo recuperación secundaria. Por lo tanto, aumenta la vida útil del reservorio optimizando la recuperación de petróleo.

La tecnología de Bloqueo de Agua es aplicada no solamente en pozos durante la recuperación secundaria sino también en pozos de producción con altos cortes naturales de salmuera que vienen de zonas acuosas.

En la actualidad, existen muchos métodos en uso para controlar la producción de agua. Uno de los primeros métodos utilizado en la industria del petróleo y el gas consistía en la aplicación de tapones de carbonato de calcio, arena o cemento. Luego de esto, se desarrollaron nuevas herramientas para proveer aislaciones o bloqueos mecánicos, por ejemplo, empaquetadores y parches de encamisado. Recientemente, también se desarrollaron nuevos sistemas químicos tales como la inyección de geles, resinas, fluidos espumados, emulsiones y particulados, entre otros.

entre los métodos químicos se pueden citar tres técnicas utilizadas para la optimización de la recuperación secundaria, o Recuperación Secundaria de Petróleo (Conocida como EOR del Inglés “Enhanced Oil Recovery”) o para el control de agua:

Polímeros para inundación con agua. Son sistemas poliméricos para aumentar la viscosidad del agua y son utilizados para mejorar la relación de movilidad entre el agua y el petróleo, optimizando el barrido del petróleo durante la inyección de agua (inundación con agua). Estos sistemas son comúnmente bombeados a través de pozos de inyección.

Modificadores de Permeabilidad Relativa (MPR). Son tratamientos basados en polímeros hidrofílicos que son bombeados dentro de las formaciones reduciendo la permeabilidad al agua sin afectar significativamente la permeabilidad al petróleo. Aunque este tipo de tratamiento se aplica directamente a pozos de producción, los sistemas basados en MPR han sido propuestos para tratar pozos de inyección. Los sistemas basados en MPR presentan, en general, baja viscosidad y no generan un significativo bloqueo de los espacios porales.

Sistemas de Bloqueo de Permeabilidad para Bloqueo de Agua. Son sistemas diseñados para el bloqueo parcial o total de la formación, utilizados para sellar canales de la formación altamente permeables en donde se produce agua. Estos tratamientos están diseñados tanto para pozos inyectoros como para productores. Una solución polimérica de baja viscosidad es bombeada al interior de la formación y una vez que se encuentra en la zona a ser tratada, se convierte en un gel rígido que aumenta su viscosidad drásticamente. Esto crea un efecto de bloqueo en las capas más permeables en donde el agua está siendo producida.

Aún cuando los sistemas de bloqueo de permeabilidad han demostrado operar satisfactoriamente todavía presentan algunas deficiencias que podrían mejorarse en relación con, por ejemplo, la estabilidad de la composición, que suele perderse ante particulares condiciones del pozo, la generación de gel, que puede no ser controlable como fuese deseado, y la posibilidad de remoción del bloqueo cuando sea necesario dentro de plazos determinados, lo cual no es posible con los bloqueadores conocidos.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

Es por lo tanto un objeto de la presente invención proveer una nueva composición acuosa, o sistema como se lo denomina en el arte, para el bloqueo de agua, que permita el bloqueo de áreas de la formación que son muy permeables, reduciendo la producción y redireccionando el flujo de agua de inyección dentro del reservorio, siendo una composición que comprende productos orgánicos con viscosidad relativamente baja, para ser bombeados en el pozo de inyección o de producción en estado líquido, y luego de un cierto período de tiempo, tal como horas o días, alcanza la consistencia deseada de acuerdo con las necesidades de cada tratamiento, en donde el gel formado no se desestabilice ante la presencia de sal en el agua.

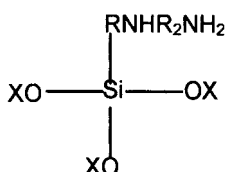
Es aún otro objeto de la presente invención proveer una nueva composición acuosa para el tratamiento de pozos de la industria del petróleo y el gas, que puede variar para formar desde un gel rígido, utilizado como sellante para producir el complete bloqueo del flujo de agua dentro del pozo, hasta un gel deformable, que produce solamente un efecto de bloqueo parcial, reduciendo significativamente el pasaje de agua pero permitiendo el pasaje de petróleo, en donde tales composiciones o tratamientos pueden ser preparadas en tandas o partidas y se denominan tratamientos de Bloqueo de Agua (bien conocidos por las siglas WSO) y pueden ser removidos del pozo, dentro de cierto plazo.

Es todavía un objeto de la presente invención proveer una composición acuosa para el bloqueo parcial o total de la producción de agua en pozos productores o inyectores, en donde la composición comprende la mezcla de:

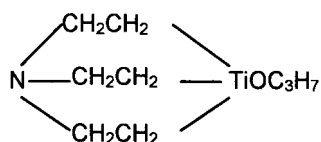
- a) poliacrilamida o poliacrilamida parcialmente hidrolizada de $0.1\text{MDa} < M_w < 20\text{MDa}$;
- b) un compuesto alcoxisilano con dos o más grupos amina unidos a un sustituyente R usado como entrecruzador, y
- c) un organotitanato usado como acelerador.

Es aún un objeto de la presente invención proveer una composición acuosa para el bloqueo parcial o total de la producción de agua en pozos productores o inyectores, en

donde el compuesto organosilicio de la mezcla mencionada es un N-(β aminoR)-γ-aminoR₂trialcoxisilano, en donde R puede ser grupos alquilo o arilo y OX son los grupos alcoxi:



Es también un objeto de la presente invención proveer una composición acuosa para el bloqueo parcial o total de la producción de agua en pozos productores o inyectores, en donde el compuesto organotitanato de la mezcla mencionada es un quelato de acetilacetato titanato, sal de amonio del quelato del ácido láctico titanato, quelato de trietanolamina titanato o una mezcla de quelatos con por lo menos un componente que contiene la siguiente estructura:



Es además un objeto de la presente invención proveer un método para preparar la composición de la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas de:

Preparar sal muera o solución salina fuerte de KCl de acuerdo con el volumen de tratamiento a ser bombeado;

Bajo fuerte agitación, agregar el polímero a la solución salina previamente preparada, agitando hasta obtener una viscosidad constante y apariencia transparente. Luego se agrega el titanato y seguidamente el entrecruzador en las cantidades deseadas y agitar hasta obtener la total dispersión.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

Para mayor claridad y comprensión del objeto de la presente invención, la misma ha sido ilustrada en varias figuras, en las que se ha representado al invento en algunas de las formas preferidas de realización, todo a título de ejemplo, en donde:

Las Figuras 1 a 6 son gráficos que muestran el tiempo de gelificación inicial (Tgi) a 45 y 65°C evaluada a una velocidad de corte de 30 s^{-1} , indicando estos gráficos la influencia de la concentración del entrecruzador y el acelerador en las soluciones acuosas iniciales.

La Figura 7 muestra la secuencia de bombeo utilizada en el ensayo, en donde la variación de la permeabilidad para cada fluido es en función del tiempo.

La Figura 8 es un gráfico que muestra las variaciones del Factor de Resistencia Residual (RRF) para el petróleo y el agua como una función del gradiente de presión aplicado, expresadas en psi/ft.

La Figura 9 representa un posible mecanismo de reacción entre la poliacrilamida y el entrecruzador.

La Figura 10 describe el mecanismo de reacción más probable entre la poliacrilamida, el entrecruzador y el acelerador (quelato de titanato).

La Figura 11 muestra una reacción con la formación de ésteres y generación de una red tridimensional compuesta por polímero y titanato.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La composición de Bloqueo de Agua de la presente invención comprende el uso de una solución acuosa polimérica de medio a alto peso molecular, tal como poliacrilamida parcialmente hidrolizada y no-hidrolizada, y un entrecruzador de la familia de los organosilanos que contiene 2 o más grupos amino dispuestos en el mismo sustituyente silano R_n . La composición, o sistema como también se denomina en el arte, contiene aceleradores en concentraciones variables para aumentar los rangos de reacción y la consistencia final del gel formado, dependiendo de los tratamientos necesarios para cada pozo específico y la formación bajo intervención. Tales aceleradores son quelatos de organotitanatos o también tetraalquiltitanatos.

La invención comprende una composición versátil del sistema de Bloqueo de Agua, que puede generar geles sellantes o no sellantes para ser aplicados ya sea en pozos productores o en pozos inyectores como tratamientos para controlar la producción de agua. La versatilidad de la composición está basada en la posibilidad de formar geles de diferentes consistencias frente a la variación de las concentraciones del polímero, preferiblemente poliacrilamida, el entrecruzador, preferiblemente organosilanos y el o los aceleradores, tales como organotitanatos, así como también las variaciones del peso molecular y el grado de hidrólisis de la poliacrilamida usada.

De acuerdo con la invención, se forman redes tridimensionales a partir de la reacción entre la poliacrilamida en concentraciones comprendidas entre 0.3 y 4% en la solución acuosa, un entrecruzador, entre 0.1 % y 3% v/v, y un acelerador. La viscosidad inicial de la solución polimérica es baja, alrededor de 20 cp @ 300 rpm. Esta condición es esencial para evitar altas presiones de inyección que podrían fracturar la formación tratada

El acelerador puede estar presente a concentraciones mayores a 0 y hasta 5% v/v, dependiendo del rango o velocidad de reacción y la consistencia requeridos.

Preferiblemente, la composición de la invención está compuesta por una solución acuosa polimérica lineal, de poliacrilamida no-hidrolizada (PAM) a poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM), con valores de peso molecular entre 0.1 y 20 MDa, un

entrecruzador o croslinkador de la familia de los alcoxisilanos que contiene dos o más grupos amino en su estructura. Estas composiciones pueden contener aceleradores o sinergizadores capaces de acelerar la generación de gel así como también su consistencia final. Los sinergizadores mencionados arriba son quelatos de titanato orgánicos, así como también los tetraalquiltitanatos.

A modo de ejemplo, se presenta una composición representativa de la invención:

0.3 a 4% p/v PAM (poliacrilamida) o HPAM ($0.1 < P_m < 50$ MDa);

0.1 a 3% v/v silano reactivo (entrecruzador);

0 a 5% v/v titanato (sinergizador);

0 a 2% p/v KCl, y

86 a 99.6% Agua.

Los organotitanatos hidrolizados son utilizados como un agente de croslinko o entrecruzador de una amplia variedad de polímeros tales como silicona. Como resultado, la estructura del gel final es bastante rígida en comparación con la misma estructura en ausencia de titanato.

Entre los posibles alcoxisilanos ensayados como entrecruzadores, el más adecuado es aquel que contiene 2 o más grupos amino en su estructura, de fórmula general R_nSiX_{4-n} , en donde R es alquilo o arilo, grupos no hidrolizables, funcionalizados con 2 o más grupos amino dispuestos en el mismo sustituyente R_n . Tales grupos son aquellos que, por compatibilidad química, interactúan con la poliacrilamida. Los grupos alcoxi son representados por X, y pueden ser metoxi o etoxi, los cuales pueden ser hidrolizados por liberación de alcoholes al medio para formar silanoles. Los silanoles pueden reaccionar con el acelerador mejorando las propiedades de la composición WSO.

Otra ventaja de usar silanos en la presente invención es su fuerte interacción con los silicatos y otros minerales presentes en la roca del reservorio. Este efecto ha sido usado extensivamente en la industria del petróleo y el gas para el control de migración. Este mismo efecto aumenta la unión o adherencia de la composición WSO a la roca del

reservorio lo que fija firmemente el gel WSO a la formación, evitando los procesos de barrido.

Haciendo primeramente referencia a las Figuras 9 a 11, la Figura 9 representa un posible mecanismo de reacción entre la poliacrilamida y el entrecruzador. Se entiende que el proceso de gelificación se debe llevar a cabo en cuatro etapas asociadas. La primera comprende la hidrólisis de los grupos alcoxi (X) del silano. Inmediatamente luego de la hidrólisis, los silanoles así formados se condensan entre sí eliminando agua. Sin embargo, cuando se calientan en un medio básico (que se crea por la presencia de grupos amina en los silanos) la poliacrilamida es parcialmente hidrolizada y los carboxilatos formados interactúan electrostáticamente con los grupos amino presentes en los silanos.

La Figura 10 describe el mecanismo de reacción más probable entre la poliacrilamida, el entrecruzador y el acelerador (quelato de titanato). En el medio básico, la hidrólisis de los titanatos es mucho más lenta que en medio ácido. El alcoxítitanato formado en la hidrólisis es muy reactivo, combinándose rápidamente con los silanos, pero sus grupos amina continúan interactuando electrostáticamente con los grupos carboxilato de la poliacrilamida como se describió más arriba.

Los geles obtenidos de esta manera son mucho más fuertes que aquellos obtenidos para las formulaciones sin titanatos. Si se comparan las Figuras 1 a 5, es posible verificar que el tiempo de gelificación disminuye en presencia de titanatos.

En medio básico (pH= 12-14) y en ausencia de silano pero en presencia de titanatos, existe un aumento de la viscosidad, pero no existe formación de gel. Por lo tanto, una molécula de titanato debería interactuar tanto con los carboxilatos formados por la hidrólisis de la poliacrilamida como con otras moléculas de titanato hidrolizado para condensar una con otra. Tales reacciones no son de manera alguna rápidas, ocurriendo sólo después de varias horas.

En medio ácido, en presencia de silano y poliacrilamida, no hay formación de gel, lo que justifica la idea de que la interacción entre el polímero y el silano se hace a través de los grupos amina del silano. Aquellos grupos en un medio ácido son protonados, lo cual evita que los mismos interactúen con los grupos carboxílicos formados ante la

hidrólisis de la poliacrilamida. Sin embargo, si el titanato es agregado a dicho medio ácido, este rápidamente hidróliza y los grupos hidroxilo formados interactúan con los grupos carboxílicos de la poliacrilamida, con la formación de ésteres y generación de la red tridimensional compuesta por polímero y titanato (Figura 11).

Cuando la composición de la poliacrilamida, el silano y el titanato es acondicionada a un $\text{pH} = 7$ y sometida a una temperatura de 65°C , no se observa formación de gel durante el período de ensayo, 1 semana.

Una ventaja adicional de esta composición es la capacidad de revertir su acción de bloqueo dentro de los primeros 15 días de haber sido preparada si el gel es tratado con una solución al 0.06% p/v de un oxidante fuerte como persulfato de amonio o hipoclorito de sodio. Una vez que el gel WSO ha pasado la quincena, el tratamiento no puede ser atacado por oxidantes o por valores extremos de pH.

El sistema, sin agregados de bases o ácidos, ha demostrado tener las mismas o mejores propiedades que los geles de Bloqueo de Agua sellantes o no-sellantes existentes. Dependiendo de las formulaciones, se pueden obtener geles no-fluidos altamente deformables (A) hasta geles rígidos (F). El tiempo de gelificación puede variar desde unas pocas horas a más de dos días, dependiendo de la concentración y tipo del polímero, concentraciones del entrecruzador, acelerador, y la temperatura. Otra ventaja de esta composición es que a temperatura ambiente, el tiempo de gelificación es muy largo, de 1 a 2 semanas. Esta diferencia en la velocidad de reacción con la temperatura permite que el sistema o composición sea más versátil durante los procedimientos de mezclado y bombeado, mientras que se elimina el riesgo de una gelificación prematura no deseada.

La siguiente tabla presenta los códigos de letras utilizados para la clasificación de consistencia usada para los geles WSO:

Listado de códigos:

- A:** gel apenas fluido. El gel fluye lentamente hacia la tapa de la botella. Una porción importante del gel no fluye por inversión del recipiente.
- B:** Gel no fluido altamente deformable. El gel no fluye por inversión del recipiente.
- C:** Gel no fluido moderadamente deformable.
- D:** Gel no fluido ligeramente deformable. Sólo la superficie se deforma por inversión.
- E:** Gel rígido. La superficie no se deforma por inversión.
- F:** Gel muy rígido. Una vibración mecánica, similar a un diapason, puede sentirse cuando la botella es

golpeada levemente.

G: Gel fluido.

H: Líquido viscoso.

Esta invención está mejor ilustrada de acuerdo con los siguientes ejemplos, los cuales no deben ser interpretados como una limitación. Por el contrario, se entenderá claramente que al leer la presente descripción, otras realizaciones, modificaciones y equivalentes se les podrán ocurrir a los expertos en el arte sin apartarse del espíritu de esta invención y/o el cumplimiento de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

Comportamiento reológico WSO.

El comportamiento de los sistemas o composiciones que varían la concentración del polímero, así como también las concentraciones del entrecruzador y el acelerador ha sido evaluado reológicamente. Se pudo observar que la consistencia del gel cambió en función del tiempo, la temperatura y las concentraciones de los componentes. Los gráficos de las Figuras 1 a 6, a modo de ejemplo, de la presente invención aplicada muestran la influencia de la concentración del entrecruzador y el acelerador en las soluciones acuosas iniciales. Las mediciones fueron hechas usando un viscosímetro tipo OFITE 900 a temperaturas desde 25 a 65°C.

Los gráficos muestran la variación inicial del gel con el tiempo (T_{gi}) a 45 y 65°C evaluada a una velocidad de corte de 30 s^{-1} . El peso molecular aproximado de la PAM es 8 MDa.

Ejemplo 1: gráfico de viscosidad versus tiempo @ 65°C (Figura 1)

0.7% PAM

0.7% PP-20

1% XLB

2% KCl

Ejemplo 2: gráfico de viscosidad versus tiempo @ 65°C (Figura 2)

1 % PAM

0.7% PP-20

1% XLB

2% KCl

Ejemplo 3: gráfico de viscosidad versus tiempo @ 65°C (ilustración 3)

1 % PAM

1 % PP-20

1% XLB

2% KCl

Ejemplo 4: gráfico de viscosidad versus tiempo @ 65°C (Figura 4)

0.7% PAM

0.7% PP-20

2% XLB

2% KCl

Ejemplo 5: gráfico de viscosidad versus tiempo @ 65°C (Figura 5)

0.7% PAM

0.7% PP-20

2% KCl

Ejemplo 6: gráfico de viscosidad versus tiempo @ 45°C (Figura 6)

1% PAM

1% PP-20

2% KCl

Los resultados de los ejemplos citados arriba muestran que el tiempo de gelificación inicial depende de las concentraciones del polímero, el entrecruzador y el acelerador, así como también la temperatura a la cual se somete a la composición.

De acuerdo con la invención, se propone un método para preparar la composición del sistema de Bloqueo de Agua descripta, en donde el método comprende las siguientes etapas:

1) Preparar una salmuera o solución salina de KCl de acuerdo con el volumen de tratamiento a ser bombeado;

2) Bajo fuerte agitación, agregar el polímero a la solución salina previamente preparada. Agitar durante aproximadamente 2 horas o hasta obtener una viscosidad constante y apariencia transparente – los gránulos de poliacrilamida deberían estar totalmente hidratados.

3) Agregar el titanato y seguidamente el entrecruzador (PP-20) en las cantidades deseadas y agitar hasta obtener la total dispersión.

Comportamiento del Sellante WSO

Esta sección presenta ensayos de laboratorio llevados a cabo de acuerdo con las formulaciones seleccionadas de WSO de la presente invención, demostrando la acción sellante y parcialmente sellante del sistema.

Metodología de Evaluación.

La eficiencia del tratamiento WSO fue evaluada por medio de ensayos de flujo en testigos de arena Bereay de formación de permeabilidad conocida.

Los testigos tienen 3.8 cm de diámetro y 7 cm de largo. Los ensayos son llevados a cabo simulando las siguientes condiciones de reservorio, 65°C y 1500 psi de presión de confinamiento.

Tabla 1 muestra las propiedades de los testigos usados en los ensayos de flujo.

Tabla 1.

Base de ensayo	Porosidad (%)	Permeabilidad (mD)	Densidad grano (g/cm ³)
Arenisca	18.1	455	2.66
Berea	13.9	87	2.64

El agua 2-API fue filtrada (5 peso% NaCl + 2 peso% KCl + 1 peso% CaCl₂). El sistema hidrocarburo usado fue gasoil. Ambos sistemas fluidos son inyectados en la dirección de producción. El testigo saturado con agua montado dentro de la celda del equipo de FRT (formation response tester) Chandler 9000, y es acondicionado a temperatura y presión de confinamiento.

Para cada caso, el caudal y el diferencial de presiones se miden en ambas caras del testigo. Cada fluido es bombeado a diferentes caudales, comenzando con el valor más bajo posible (en algunos casos por debajo de 0.01ml/min). Una vez que se alcanzó la estabilidad, el caudal es incrementado gradualmente teniendo en cuenta las limitaciones de presión de bombeo.

Una vez que el testigo es armado en el equipo, se definen las direcciones de flujo de producción e inyección. Los fluidos a bombear son:

1. Hidrocarburo antes del Tratamiento WSO (K_{Opre}). La permeabilidad del hidrocarburo a saturación de agua irreducible (K_{Owi}), es usada como referencia para la comparación de la permeabilidad del hidrocarburo luego de la inyección del polímero.

2. Solución salina antes del tratamiento WSO (K_{Wpre}). La permeabilidad del agua (2-API) a la saturación de hidrocarburo residual (K_{Wor}), es usada como referencia para la comparación de la permeabilidad al agua luego de la inyección del polímero.

3. La inyección del polímero WSO a 0.5ml/min en la dirección de inyección. El volumen típico inyectado es 5 PV (volúmenes de poro). Luego se deja descansar durante 24 horas.

4. El hidrocarburo es bombeado nuevamente a tres caudales (similares a la inicial). En base a los valores de los diferenciales de presión medidos para cada velocidad de flujo se determina la permeabilidad de hidrocarburo promedio pos-tratamiento (K_{Opos}).

Finalmente, la solución salina 2-API es bombeada en la dirección de producción a tres velocidades de flujo diferentes para obtener la permeabilidad al agua promedio pos-tratamiento (K_{Wpos}).

El factor de Resistencia de la permeabilidad residual (RRF) al agua o al petróleo se determina como sigue:

$$RRF = \frac{\frac{K_{pre}}{\mu_{pre}}}{\frac{K_{pos}}{\mu_{pos}}}$$

En donde: K_{pre} y K_{pos} permeabilidad al hidrocarburo o al agua, medidas pre- o pos-tratamiento WSO. μ_{pre} , μ_{pos} , son viscosidades (de gasoil o agua) pre- y pos-tratamiento. En los ensayos presentes, $\mu_{pre} = \mu_{pos}$. En base a los ensayos de flujo se determinan los valores RRF_w y RRF_o .

Resultados.

Los resultados de los ensayos de flujo llevados a cabo en los testigos de formación y arena Berea tratados con la composición WSO son los siguientes:

Ensayo con Arena Berea. Teniendo en cuenta que el ensayo hecho en arena Berea muestra una inferior permeabilidad y porosidad en comparación con el testigo de formación, se utilizó un sistema o composición WSO parcialmente bloqueante. Este sistema asegura una adecuada penetración matricial del tratamiento dentro de la roca, así como también una fuerte adherencia a la misma, aún a altas velocidades de flujo. La Figura 7 muestra la secuencia de bombeo utilizada en el ensayo, en donde la variación de la permeabilidad para cada fluido se muestra en función del tiempo.

La Tabla 2 resume los valores de permeabilidad promedio, pre- y pos-tratamiento, medidos para agua e hidrocarburo y sus correspondientes factores de resistencia residual *RRF*.

Tabla 2.

	<i>K_{pre} (mD)</i>	<i>K_{pos} (mD)</i>	<i>RRF</i>
<i>Gasoil</i>	14	3.5	4.0
<i>Agua</i>	22	0.9	24.4

Test con testigo de formación. Teniendo en cuenta que el testigo de formación muestra mayor permeabilidad y porosidad que el testigo de Berea previamente ensayado, se seleccionó una *composición sellante tipo WSO*. Este sistema o composición muestra buena penetración, adquiriendo alta rigidez una vez activado.

La Tabla 3 resume los valores de permeabilidad promedio, pre- y pos-tratamiento, medidos para agua e hidrocarburo y sus correspondientes factores de resistencia residual *RRF*.

Tabla 3.

	$K_{pre} (mD)$	$K_{pos} (mD)$	RRF
<i>Gasoil</i>	284	0.3	946
<i>Agua</i>	65.6	0.006	10935

Adherencia del Polímero. A los fines de evaluar el grado de unión o adherencia del gel a la formación se llevó a cabo un estudio durante el ensayo de flujo en el testigo de arena Berea. Este estudio evalúa el gradiente de presión máxima que el sistema o composición puede resistir.

La presión diferencial aplicada al tapón base mientras se bombean los fluidos de referencia (solución salina 2-API y gasoil) es aumentada gradualmente, generando condiciones de flujo extremas que podrían remover el tratamiento. En base a los datos obtenidos en este ensayo, se puede verificar en la Figura 8 las variaciones de RRF para el petróleo y agua como una función del gradiente de presión aplicado, expresadas en psi/ft. En esta figura se puede observar que el tratamiento o composición WSO de la presente invención no es barrido o arrastrado de la muestra de ensayo aún cuando los gradientes de presión es 1000 psi/ft. La relación entre RRF_w y RRF_o se mantiene en el mismo rango ($RRF_w/RRF_o \cong 6$). Un comportamiento similar se observó cuando se ensayaron testigos de formación. En este caso, la relación RRF_w/RRF_o fue mantenida entre 10 y 11.5.

Remoción del bloqueo WSO.

Como parte del estudio llevado a cabo usando un testigo de formación, una vez terminado el ensayo, se inyectó un específico tratamiento de remoción basado en agentes oxidantes. Este tratamiento resulta en una ventaja para la presente composición o tratamiento WSO dado que permite recuperar parte de la permeabilidad original del testigo de formación tratada dentro de los primeros 15 días de su colocación.

El tratamiento oxidativo es inyectado al testigo (1.5 volúmenes porales), dejándolo actuar durante 2 horas. Luego, la solución salina se inyecta a diferentes velocidades de flujo en la dirección de producción a los fines de determinar el grado de recuperación de permeabilidad. Luego de la inyección del sistema o composición de remoción, el valor promedio K_w aumentó en un factor de 6 con relación al valor de

referencia K_{wpos} (desde 0.006 a 0.036 mD). Por lo tanto, RRF_w se redujo de 10935 a aproximadamente 1820.

La composición o sistema WSO de la presente invención se adecua a un amplio rango de condiciones de servicio, tales como las composiciones y la petrofísica de las formaciones, temperatura, presión, etc., que se encuentran en los reservorios. Entre las ventajas adicionales de este sistema o composición se pueden mencionar:

1. La presencia de sal en agua no desestabiliza el gel que se ha formado;
2. El gel puede ser removido utilizando soluciones acuosas de oxidantes fuertes.

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa para el bloqueo parcial o total de la producción de agua en pozos productores o inyectores, caracterizada porque comprende la mezcla de:

- a) poliacrilamida o poliacrilamida parcialmente hidrolizada de $0.1\text{MDa} < M_w < 20\text{MDa}$;
- b) un compuesto alcoxisilano con dos o más grupos amina unidos a un sustituyente R usado como entrecruzador, y
- c) un organotitanato usado como acelerador.

2. La composición acuosa de la reivindicación 1, caracterizada porque la concentración de PAM en la solución acuosa es de entre 0.3 y 4% p/v.

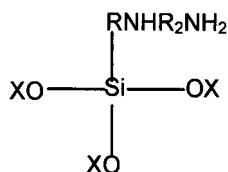
3. La composición acuosa de la reivindicación 1, caracterizada porque la concentración de compuesto alcoxisilano es desde alrededor de 0.5 a 3% p/v.

4. La composición acuosa de la reivindicación 1, caracterizada porque la concentración de compuesto alcoxitanato es desde 0 a 2% p/v.

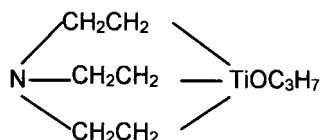
5. La composición acuosa de la reivindicación 1, caracterizada porque la viscosidad de la solución polimérica inicial no debería exceder los 50 cp@ 300 MPR.

6. La composición acuosa de la reivindicación 1, caracterizada porque la viscosidad final no debería ser inferior a 800 cp.

7. La composición acuosa de la reivindicación 1, caracterizada porque el compuesto organosilicio es un N-(β aminoR)- γ -aminoR₂trialcoxisilano, en donde R puede ser grupos alquilo o arilo y OX son los grupos alcoxi:



8. La composición acuosa de la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto organotitanato es un quelato de acetilacetonato titanato, sal de amonio del quelato del ácido láctico titanato, quelato de trietanolamina titanato o una mezcla de quelatos con por lo menos un componente que contiene la siguiente estructura:



9. La composición acuosa de la reivindicación 1, caracterizada porque la macromolécula bloqueadora de agua tiene un peso molecular de entre 0.1 MDa y 20 MDa.

10. La composición acuosa de la reivindicación 8, caracterizada porque la macromolécula es poliacrilamida y/o poliacrilamida con un grado máximo de hidrólisis del 50%.

11. La composición acuosa de la reivindicación 1, caracterizada porque los valores RRF_w superiores a 20 son obtenidos en testigos de formación.

12. La composición acuosa de la reivindicación 1, caracterizada porque es inyectable en formaciones con propiedades petrofísicas variables (porosidad y permeabilidad), asegurando una adecuada penetración de la matriz y elevada eficiencia una vez que se ha formado el gel.

13. La composición acuosa de la reivindicación 1, caracterizada porque no es barrida de la formación aún a gradientes de presión mayores a 1000 psi/ft.

14. La composición acuosa de la reivindicación 1, caracterizada porque es parcialmente removible con el uso de agentes oxidantes específicos (persulfato e hipoclorito) en caso de ser necesario la remoción del bloqueo generado en la formación durante los primeros 15 días de haberla colocado.

15. Un método para preparar la composición de la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas de:

Preparar sal muera o solución salina de KCl de acuerdo con el volumen de tratamiento a ser bombeado;

Bajo agitación energética, agregar el polímero a la solución salina previamente preparada, hasta obtener una viscosidad constante y apariencia transparente.

Agregar el titanato y seguidamente el entrecruzador en las cantidades deseadas, agitar hasta obtener la total dispersión.

RESUMEN

Un sistema acuoso y su metodología de preparación, para la obtención de bloqueo parcial o total de la producción de agua tanto en pozos productores como inyectoras, de la industria de petróleo y/o gas, útil para el bloqueo de áreas muy permeables con el objeto de reducir la producción de agua y redireccionar su flujo dentro de los reservorios, comprendiendo el sistema productos orgánicos de baja viscosidad para ser bombeados en el pozo en estado líquido, y que luego de un cierto período de tiempo alcance la consistencia de gel deseada.

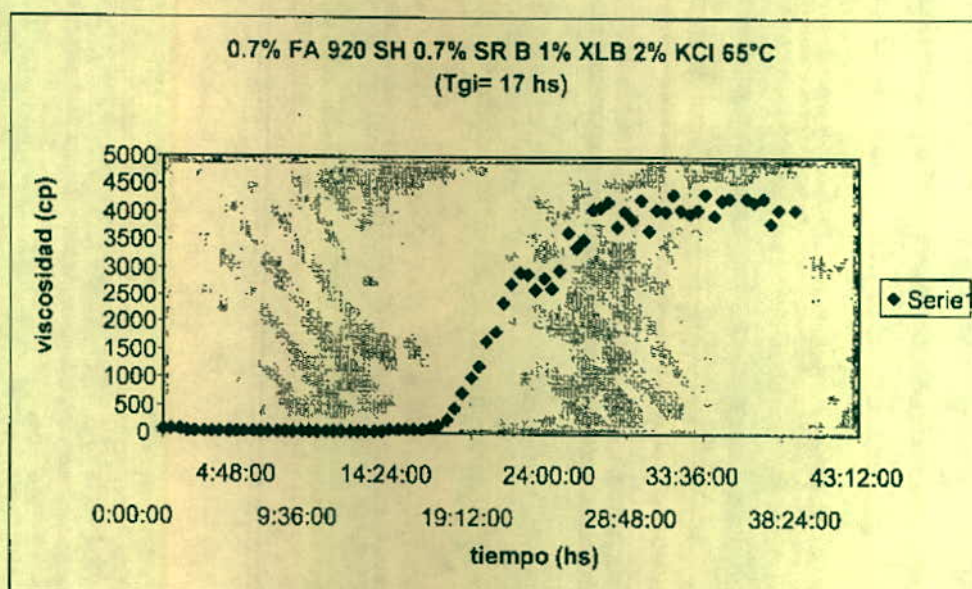


Figura 1

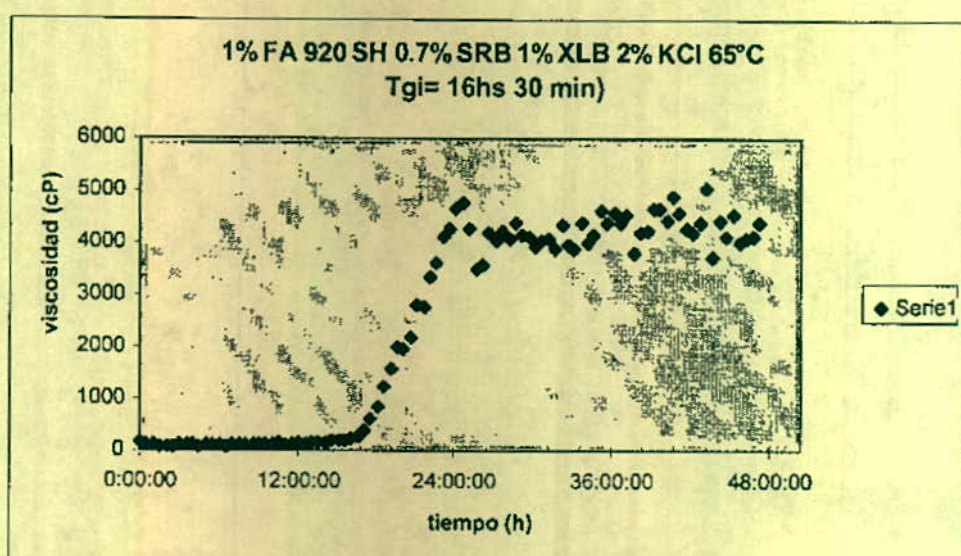


Figura 2

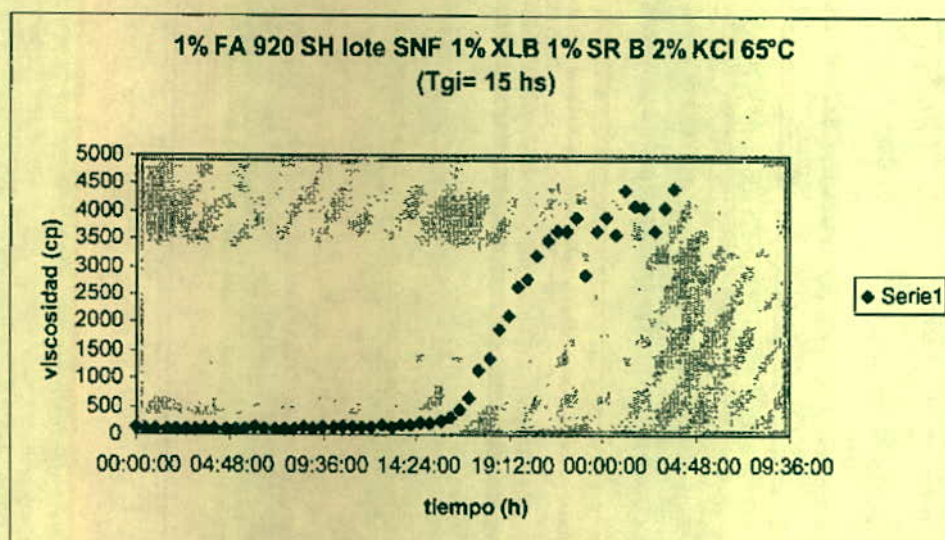


Figura 3

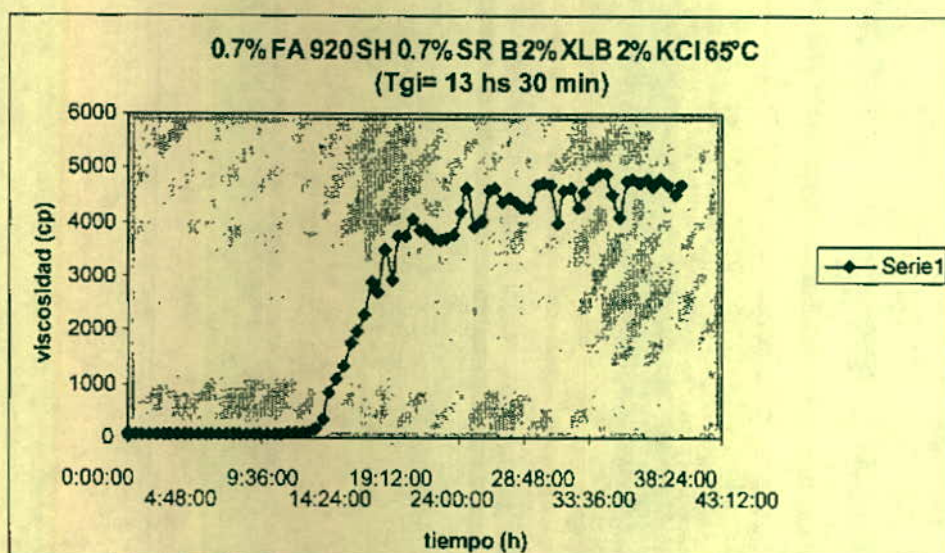


Figura 4

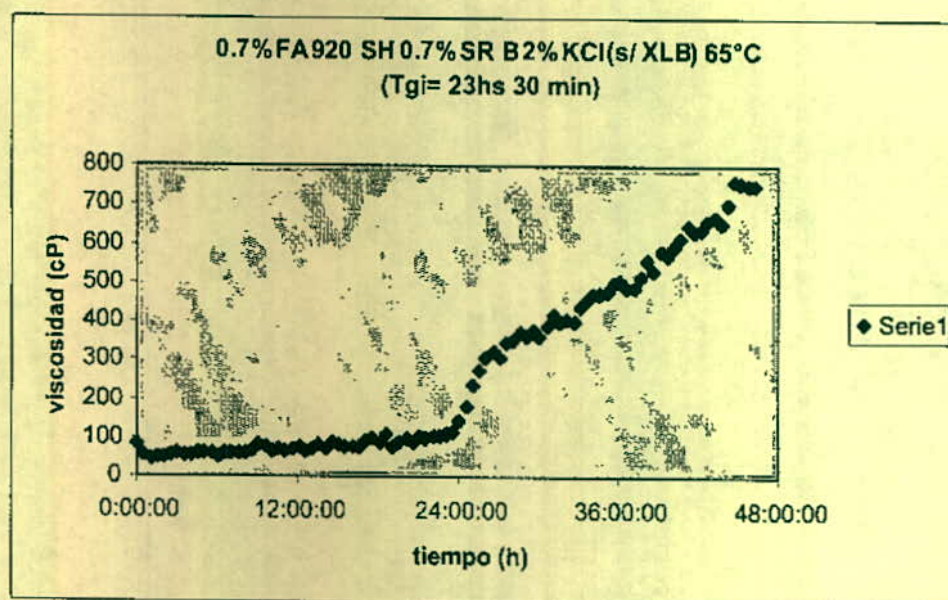


Figura 5

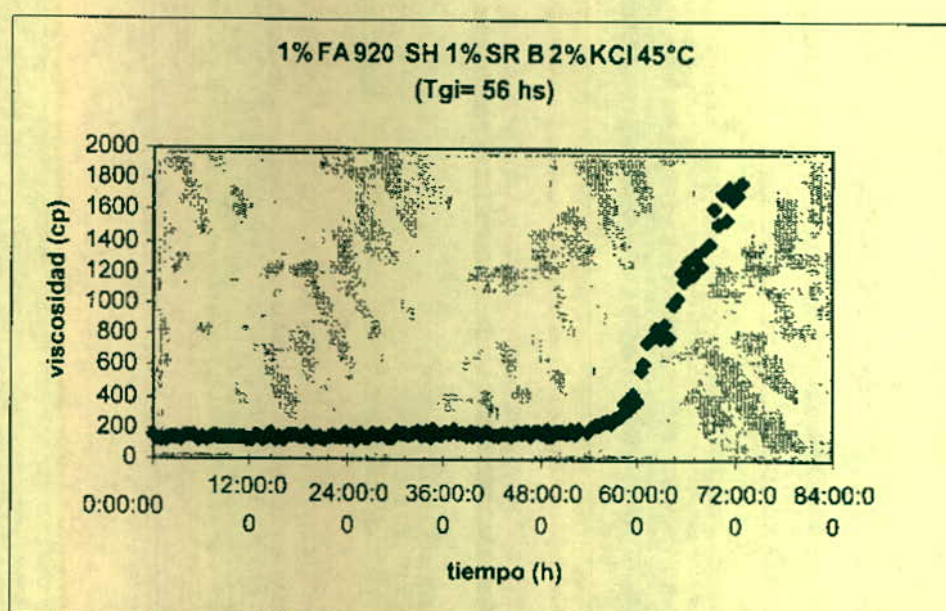


Figura 6

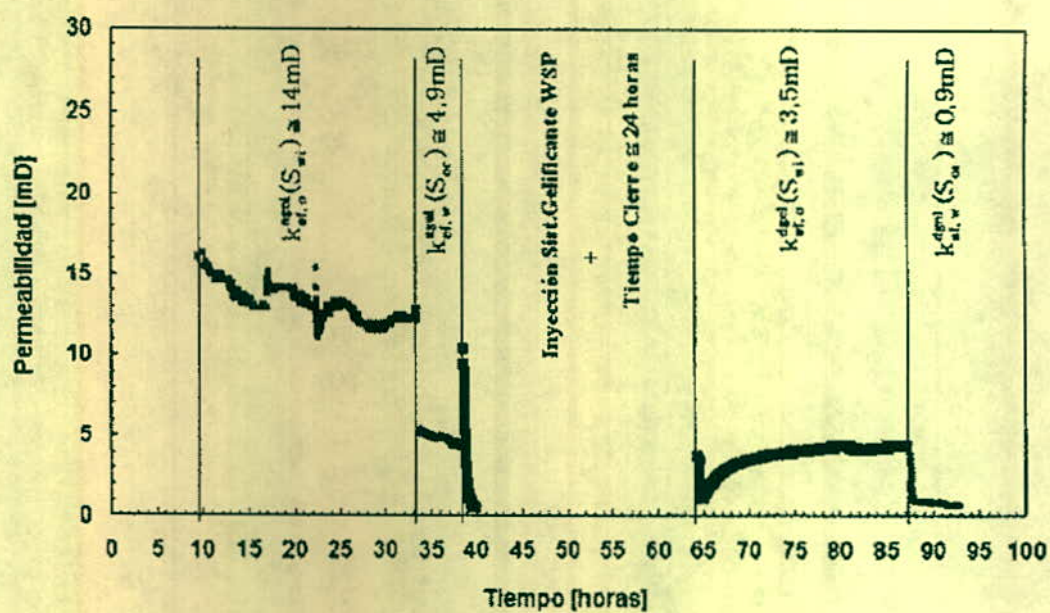


Figura 7

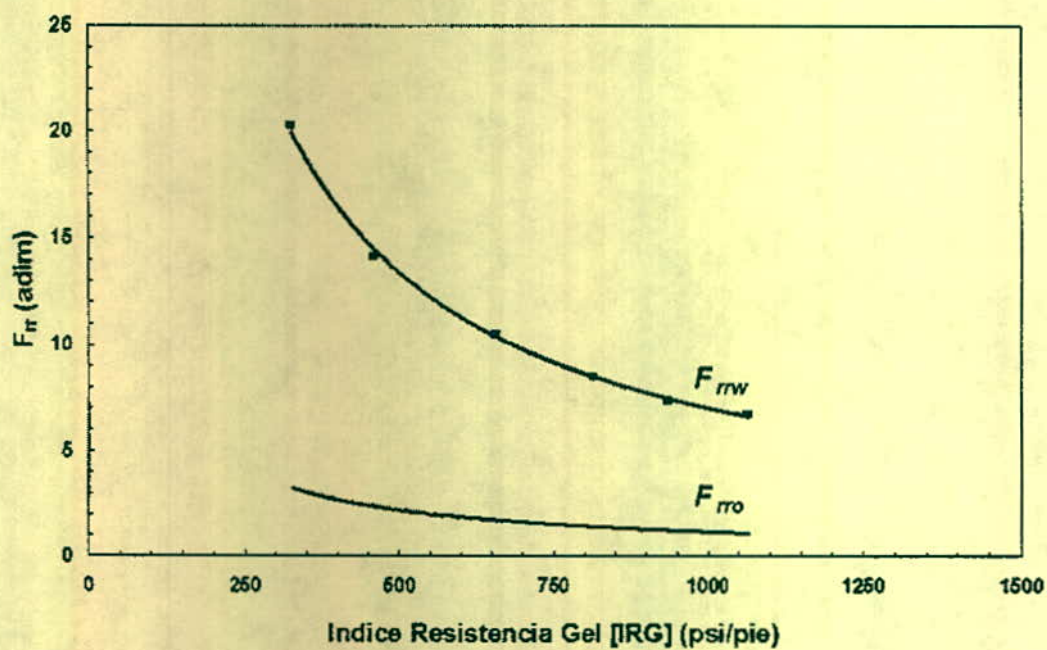


Figura 8

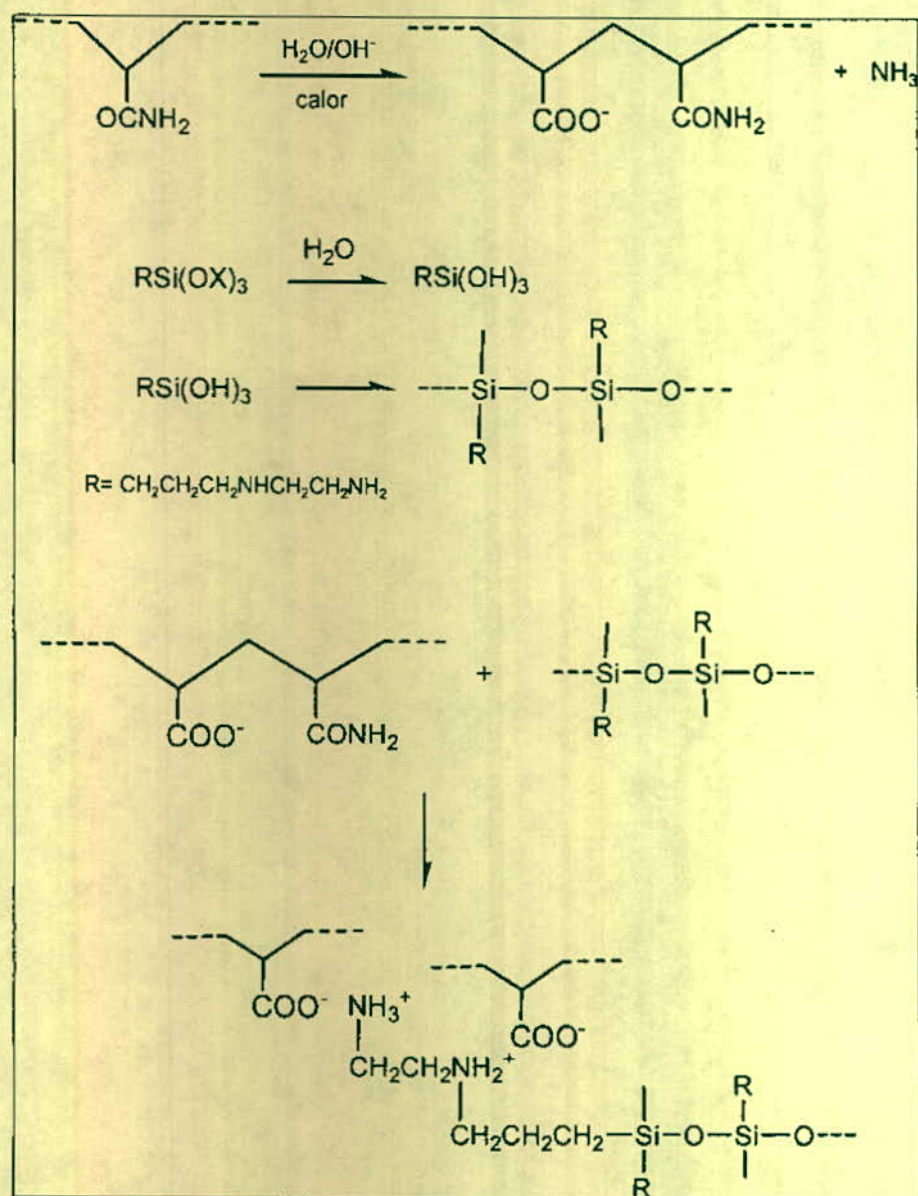


Figura 9

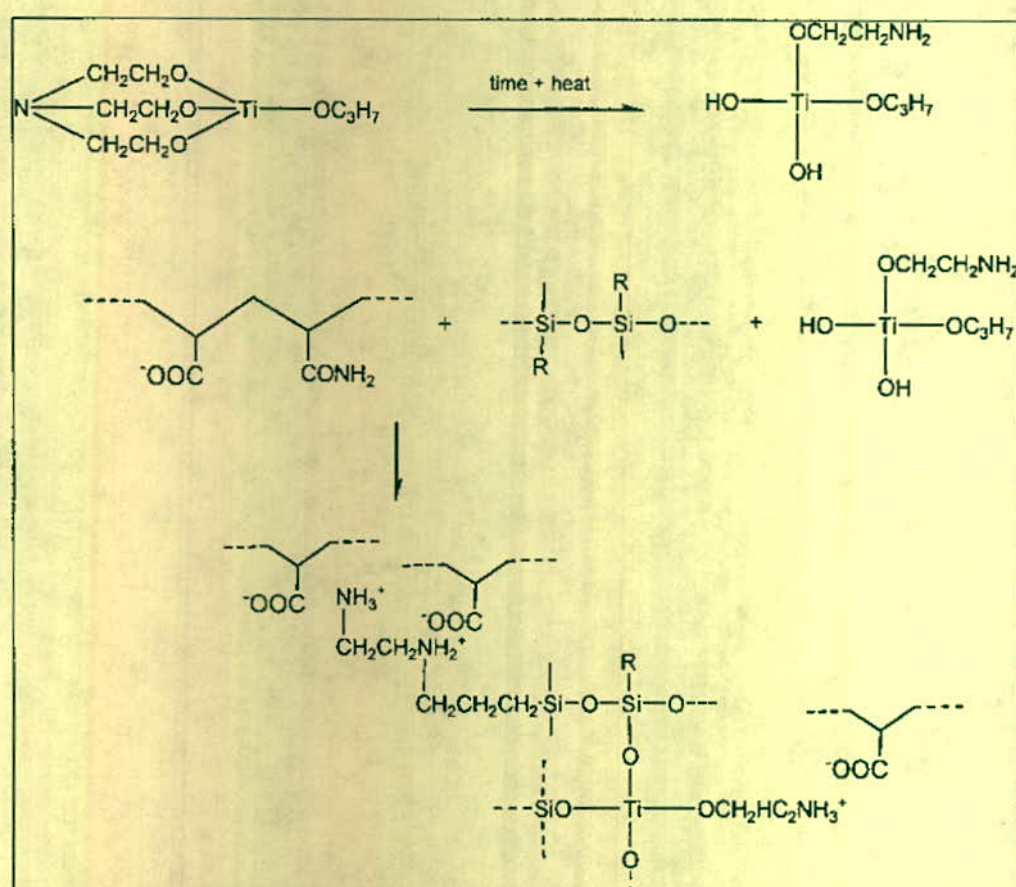


Figura 10

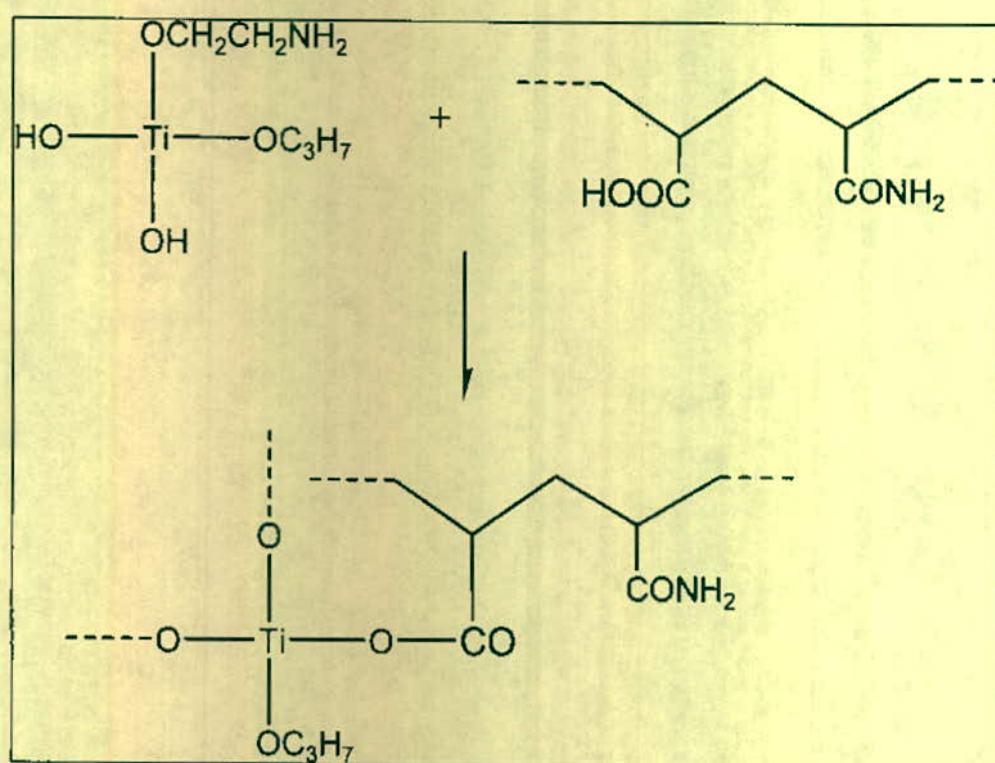
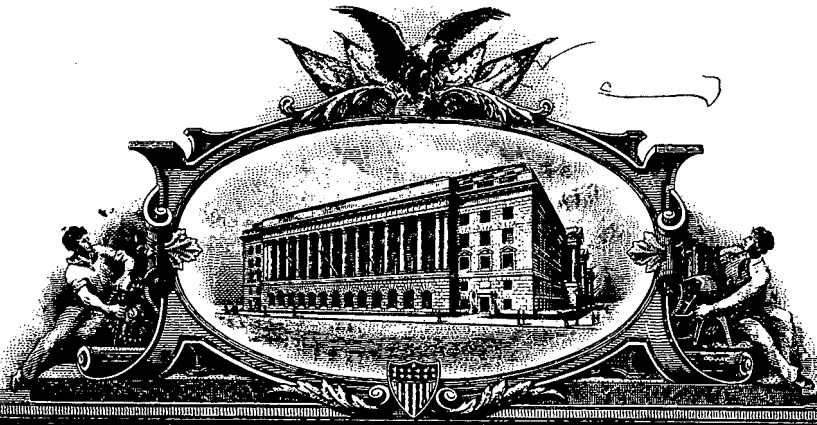


Figura 11

DOCUMENTO JTRADUCCION
DE PRIORIDAD



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME;
UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office

August 02, 2011

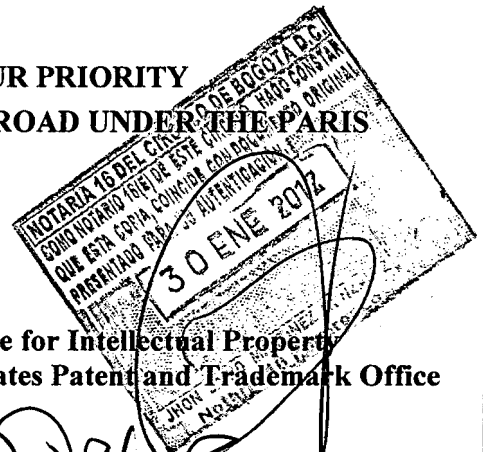
THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.

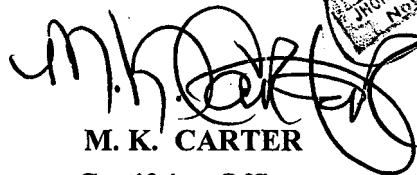
APPLICATION NUMBER: 61/439,069

FILING DATE: February 03, 2011

THE COUNTRY CODE AND NUMBER OF YOUR PRIORITY
APPLICATION, TO BE USED FOR FILING ABROAD UNDER THE PARIS
CONVENTION, IS US61/439,069

By Authority of the
Under Secretary of Commerce for Intellectual Property
and Director of the United States Patent and Trademark Office

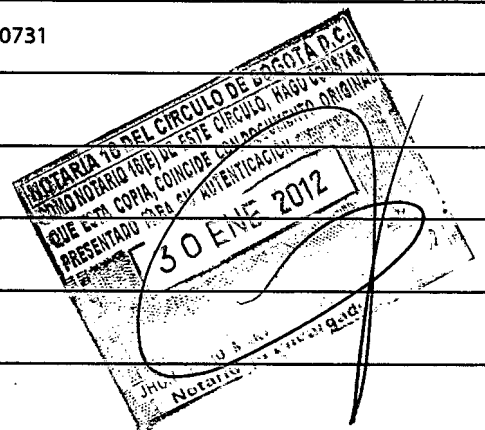



M. K. CARTER
Certifying Officer



Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	9368573
Application Number:	61439069
International Application Number:	
Confirmation Number:	1984
Title of Invention:	Blocking System For Water Shut-Off In Hydrocarbon Bearing Formation
First Named Inventor/Applicant Name:	Francisco Palencia
Customer Number:	27305
Filer:	David Michael LaPrairie/Sandra Barry
Filer Authorized By:	David Michael LaPrairie
Attorney Docket Number:	DC11176PSP1/071038.00731
Receipt Date:	03-FEB-2011
Filing Date:	
Time Stamp:	13:56:44
Application Type:	Provisional



Payment information:

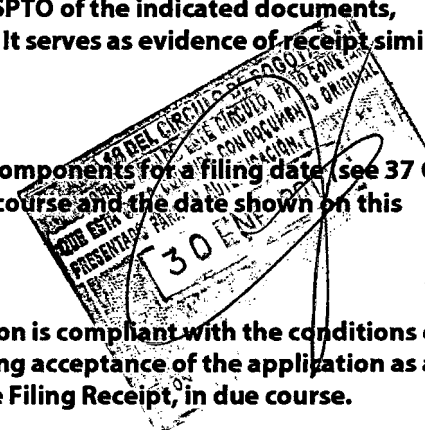
Submitted with Payment	yes
Payment Type	Deposit Account
Payment was successfully received in RAM	\$220
RAM confirmation Number	192
Deposit Account	082789
Authorized User	

The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:

Charge any Additional Fees required under 37 C.F.R. Section 1.17 (Patent application and reexamination processing fees)

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Provisional Cover Sheet (SB16)	sb0016_fill.pdf	1534368 7117016759c19352acc73a86b2c20282b8fab6e4	no	3
Warnings:					
Information:					
2		Provisional_Application_for_D C11176.pdf	308789 0efc54bf0d49aff96c7b13d4b7d5b2dd2d0729f0	yes	24
	Multipart Description/PDF files in .zip description				
	Document Description		Start	End	
	Specification		1	21	
	Claims		22	24	
Warnings:					
Information:					
3	Fee Worksheet (PTO-875)	fee-info.pdf	29585 3ec006454470b5b288d0a8dfb81ad1ec271a5b42	no	2
Warnings:					
Information:					
Total Files Size (in bytes):			1872742		
This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503. New Applications Under 35 U.S.C. 111 If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application. National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371 If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course. New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.					



54

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number

Provisional Application for Patent Cover Sheet

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c)

Inventor(s)

Inventor 1

Remove

Table with 6 columns: Given Name, Middle Name, Family Name, City, State, Country. Row 1: Francisco, , PALENCIA, Midland, MI, US

Inventor 2

Remove

Table with 6 columns: Given Name, Middle Name, Family Name, City, State, Country. Row 1: Isabel, , VEGA, Neuquen-Neuquen, AR, AR

All Inventors Must Be Listed - Additional Inventor Information blocks may be generated within this form by selecting the Add button.

Add

Table with 2 columns. Row 1: Title of Invention, Blocking System For Water Shut-Off In Hydrocarbon Bearing Formation. Row 2: Attorney Docket Number (if applicable), DC11176PSP1/071038.00731

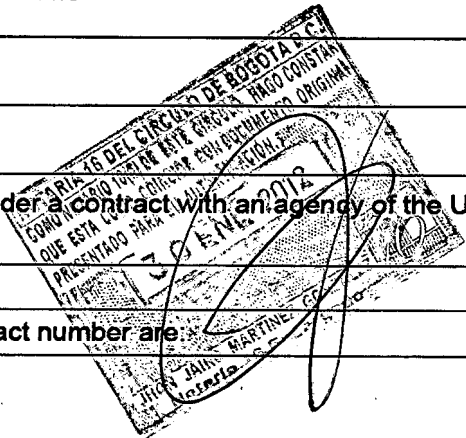
Correspondence Address

Direct all correspondence to (select one):

Table with 2 columns. Row 1: [Radio] The address corresponding to Customer Number, [Radio] Firm or Individual Name. Row 2: Customer Number, 27305

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

- [Radio] No.
[Radio] Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are



Entity Status

Applicant claims small entity status under 37 CFR 1.27

- ☐ Yes, applicant qualifies for small entity status under 37 CFR 1.27
☒ No

Warning

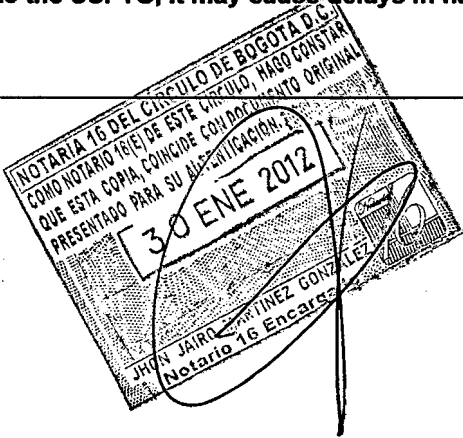
Petitioner/applicant is cautioned to avoid submitting personal information in documents filed in a patent application that may contribute to identity theft. Personal information such as social security numbers, bank account numbers, or credit card numbers (other than a check or credit card authorization form PTO-2038 submitted for payment purposes) is never required by the USPTO to support a petition or an application. If this type of personal information is included in documents submitted to the USPTO, petitioners/applicants should consider redacting such personal information from the documents before submitting them to USPTO. Petitioner/applicant is advised that the record of a patent application is available to the public after publication of the application (unless a non-publication request in compliance with 37 CFR 1.213(a) is made in the application) or issuance of a patent. Furthermore, the record from an abandoned application may also be available to the public if the application is referenced in a published application or an issued patent (see 37 CFR1.14). Checks and credit card authorization forms PTO-2038 submitted for payment purposes are not retained in the application file and therefore are not publicly available.

Signature

Please see 37 CFR 1.4(d) for the form of the signature.

Signature	/David M. LaPrairie/			Date (YYYY-MM-DD)	Feb 3, 2011
First Name	David M.	Last Name	LaPrairie	Registration Number (If appropriate)	46295

This collection of information is required by 37 CFR 1.51. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 8 hours to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. This form can only be used when in conjunction with EFS-Web. If this form is mailed to the USPTO, it may cause delays in handling the provisional application.

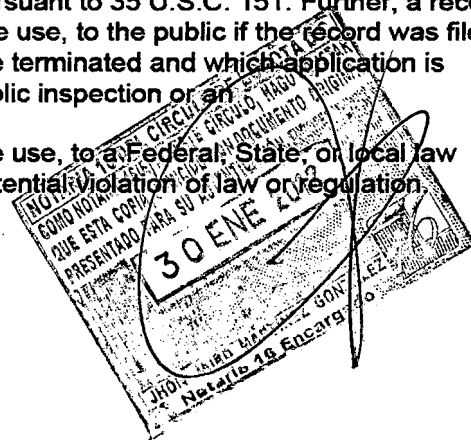


Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether disclosure of these records is required by the Freedom of Information Act.
2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.
3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.
4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).
5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.
6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).
7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.
8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspection or an issued patent.
9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.



Blocking system for water shut-off in hydrocarbon bearing formation

• **Field of the Invention**

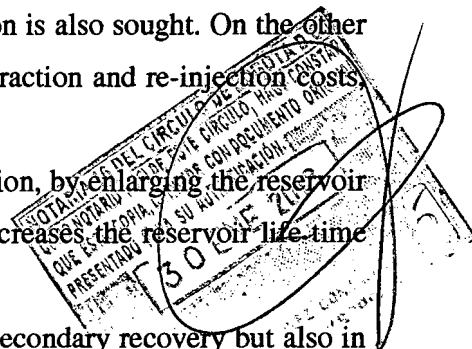
In the oil industry, “secondary recovery” techniques have been applied increasingly to improve hydrocarbon production. This technique consists in the injection of chemically treated water through wells conditioned for this purpose, in order to sweep the residual oil retained in the formation. Since the injected water generally presents lower viscosity than the crude oil, and due to the innate reservoir heterogeneity, after a certain period of time, water channels through highly permeable zones limiting the treatment efficiency. This leads to high costs associated to production water treatment, handling and disposal which make the secondary recovery unprofitable.

Taking these limitations into account, several techniques have been developed to redirection the injected water flow into the reservoir in order to treat the formations that have not been adequately swept. Most of the proposed systems consist in pumping organic products into the well (injector or production wells) in liquid state and, after a certain period of time (hours or days), a rigid gel is generated which creates a permanent partial or complete seal in the most permeable layers of the treated formations. Thus, it is possible to redirect the injection water to the reservoir zones containing hydrocarbon reserves. These blocking treatments, prepared in batch, are commonly known as “Water Shut-off” (WSO).

The aim of this technique is the reduction of water production, and the costs associated to water-oil separation process. Moreover, the reduction of equipment costs as well as the costs of corrosion, scale formation and sand production is also sought. On the other hand, WSO also allows reducing the formation water extraction and re-injection costs, minimizing the environmental impact.

Water Shut-Off treatments increases hydrocarbon production, by enlarging the reservoir sweeping area under secondary recovery. Therefore, it increases the reservoir life-time optimizing oil recovery.

The WSO technology is applied not only in wells under secondary recovery but also in production wells with high natural brines cuts coming from aqueous zones.



- **Description of the prior art**

Nowadays, there are many methods in use to control water production. One of the first methods used in the oil and gas industry consisted in the application of sand, cement or calcium carbonate plugs. Afterwards, new tools were developed for providing mechanical isolations or blockings (packers and casing-patch). Recently, new chemical systems were also performed such as the injection of gels, resins, foamed fluids, emulsions and particulates, among others.

Three different techniques can be listed, among the chemical methods used for optimizing oil recovery (Enhanced Oil Recovery, EOR) or for water production control:

Polymers for water flooding. Polymeric systems for increasing water viscosity are used to enhance the water to oil mobility ratio, optimizing the oil sweep during water injection (water flooding). These systems are commonly pumped through the injector wells.

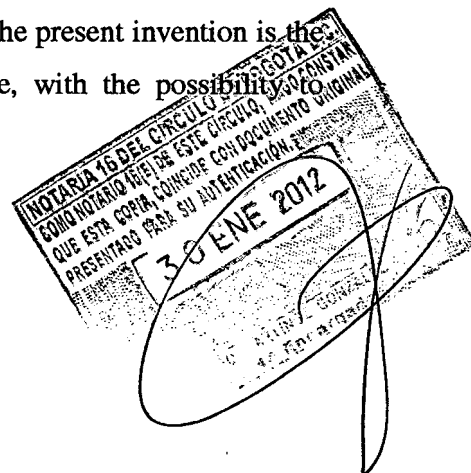
Relative Permeability Modifiers (RPM). Treatments based on hydrophilic polymers that are pumped into the formations reducing water permeability without affecting significantly oil permeability. Although this kind of treatment is directly applied to production wells, systems based on RPM have been proposed for treating injector wells. The systems based on RPM present, in general, low viscosity and do not generate a significant formation pore space blockage.

Permeability Blocking Systems for Water Shut-off. Systems designed for partial or total formation blockage, used for sealing highly permeable formation channels where water is produced. These treatments are designed for both production and injection wells. A low viscosity polymer solution is pumped into the formation and once placed in the zone to be treated, becomes a rigid gel increasing its viscosity drastically. This creates a blockage effect in the most permeable layers where the water is being produced.

This invention corresponds to a permanent blocking system for Water Shut-Off (WSO). Different from Kalfayan *et al.* (US2004/0177957) who disclose a system related to Relative Permeability Modifiers; the present invention is focused on preparations with the sole intent to block the most permeable formations layers. Even though Kalfayan *et al.* disclose PAM/HPAM formulations with aminosilanes that may include the ones described in the present invention, simple lab tests conducted with extremes PAM/HPAM Mw and concentrations as well as extreme concentrations of silane, as disclosed by Kalfayan *et al.*, showed that while keeping initial workable viscosity of maximum 40 Cp at 300rpm none could reach the desired gels strength for WSO blocking effect. To better explain these results, in Figure 1 can be observed that Kalfayan systems did not reach enough final viscosities to act as blocking agents, even if titanate is added. On the other hand, the extreme polymer concentration systems (8% PAM Mw 200KDa) showed final viscosities suitable for blockage but due to initial viscosities superior to 100 Cp, made them unsuitable for this kind of treatments.

Another key difference is the usage of titanate as modifier that allows, not only gelling times accelerations but to obtain the desired final gel consistencies.

Other important difference that reinforces the uniqueness of the present invention is the introduction of a mechanism to turn the system reversible, with the possibility to remove the WSO upon use of specific oxidative agents.



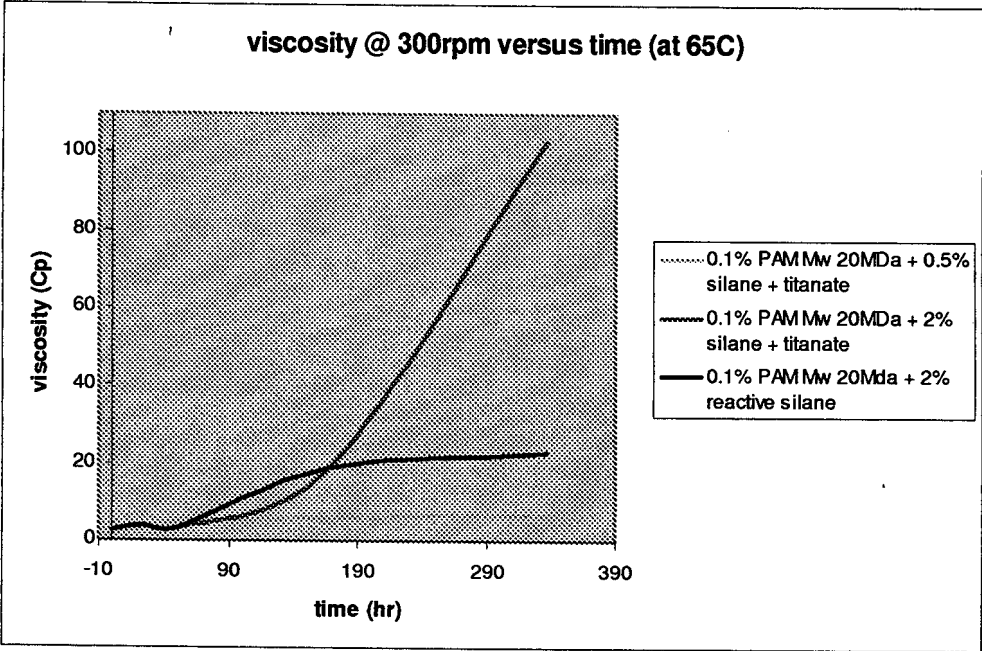


Figure 1.

• **Brief description of the invention**

General. This invention presents a new chemical system for Water Shut-off which permits the blockage of very permeable formation areas, reducing the production and redirecting the injection water flow into the reservoirs. These treatments consist in organic products with relatively low viscosity, which are pumped to the well (injector or production) in liquid state, and after a certain period of time (hours or days), reach the desired consistence according to each treatment needs.

The treatment may vary from a rigid gel, used as sealants which produce the complete water flow blockage, up to deformable gels, which produce only a partial blockage effect, reducing significantly the water passage and still allowing the oil passage. Such treatments are prepared in batches and are called Water Shut-off (WSO).

Advantages. The WSO system of the present invention suits to a wide range of service conditions (formations composition and petrophysics, temperature, pressure, etc.) found in the reservoirs. Among the additional advantages of this system, one can mention: 1.

the presence of salt in water does not destabilize the formed gel and 2. The gel can be removed using strong aqueous oxidant solutions.

Composition. The system is composed by a linear polymeric aqueous solution, of non-hydrolyzed polyacrylamide (PAM) to partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM), with molecular weight values between 2 to 20 MDa, a crosslinker from the alkoxysilanes family containing two or more amino groups in its structure. These systems can contain modifiers or synergists capable of speeding up the gel generation as well as its final consistency. The synergists mentioned above are organic chelate titanates, as well as the tetraalkyltitanates.

As an example, a representative composition of the invention is presented:

0.3 to 10% w/v PAM or HPAM ($2 < M_w < 20$ MDa)

0.1 to 5% v/v reactive silane (crosslinker)

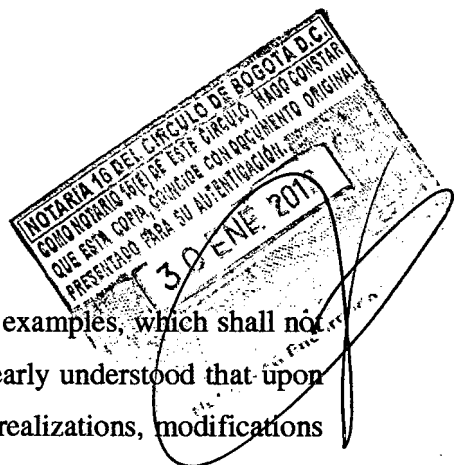
0.1 to 5% v/v titanate (modifier)

0 to 2% w/v KCl

86 to 99.5% Water

This invention is better illustrated according to the following examples, which shall not be interpreted as a limitation. On the contrary, it shall be clearly understood that upon reading the present description, to experts in the field other realizations, modifications and equivalents can occur, without distance of this invention spirit and/or the accomplishment of the attached claims.

Examples



- **Rheological behavior WSO.**

The behavior of the systems varying polymer concentration, as well as crosslinker and modifier concentrations has been rheologically evaluated. It could be observed that the gel strength consistency changed as function of time, temperature and components concentrations. The following graphs examples of the applied present invention show the influence of crosslinker and modifier concentration in the initial aqueous solutions. The measurements were performed using a viscometer type OFITE 900 at temperatures from 25 to 65°C.

The graphs show the initial gel time variation (Tgi) at 45 and 65°C evaluated at a shear rate speed of 30 s⁻¹. The approximated PAM molecular weight is 8 MDa.

Example 1: viscosity graph versus time @ 65°C (Figure 2)

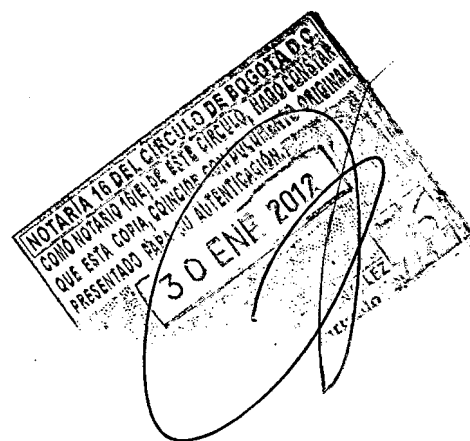
0.7% PAM
0.7% reactive silane
1% titanate
2% KCl

Example 2: viscosity graph versus time @ 65°C (Figure 3)

1 % PAM
0.7% reactive silane
1% titanate
2% KCl

Example 3: viscosity graph versus time @ 65°C (Figure 4)

1 % PAM
1 % reactive silane
1% titanate



2% KCl

Example 4: viscosity graph versus time @ 65°C (Figure 5)

0.7% PAM

0.7% reactive silane

2% titanate

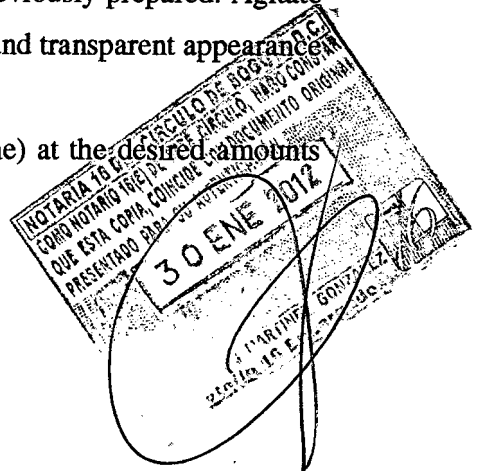
2% KCl

Results from examples cited above show that the gel time depends on the polymer, crosslinker and modifier concentrations, as well as the temperature to which the system is submitted.

According to the invention, a method for preparing the Water Shut-off system is proposed:

- 1) Prepare KCl brine according to the treatment volume to be pumped.
- 2) Under high agitation, add the polymer to the brine previously prepared. Agitate for approximately 2 hours or up to constant viscosity and transparent appearance – polyacrylamide granules should be totally hydrated.

Add the titanate and following the crosslinker (reactive silane) at the desired amounts and agitate until total dispersion.



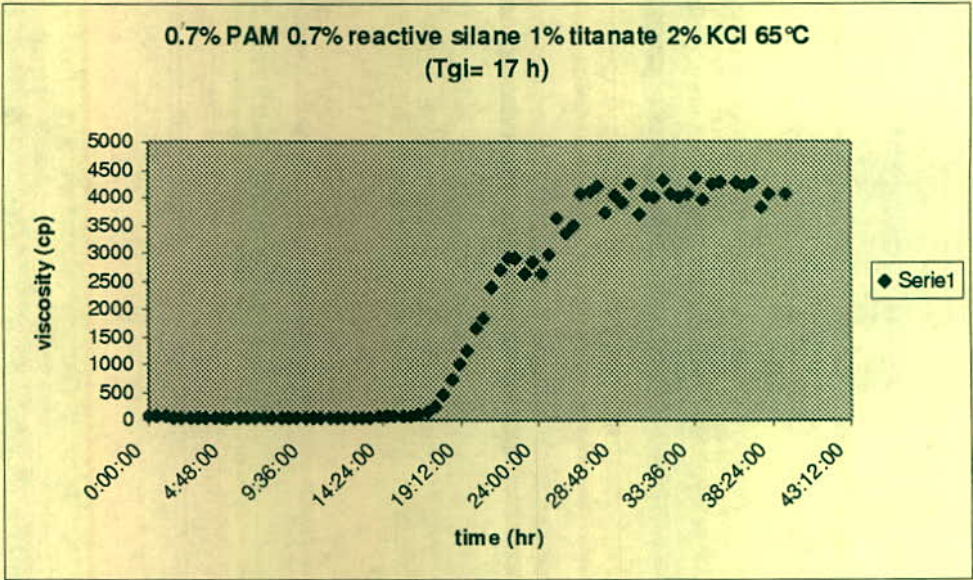


Figure 2.

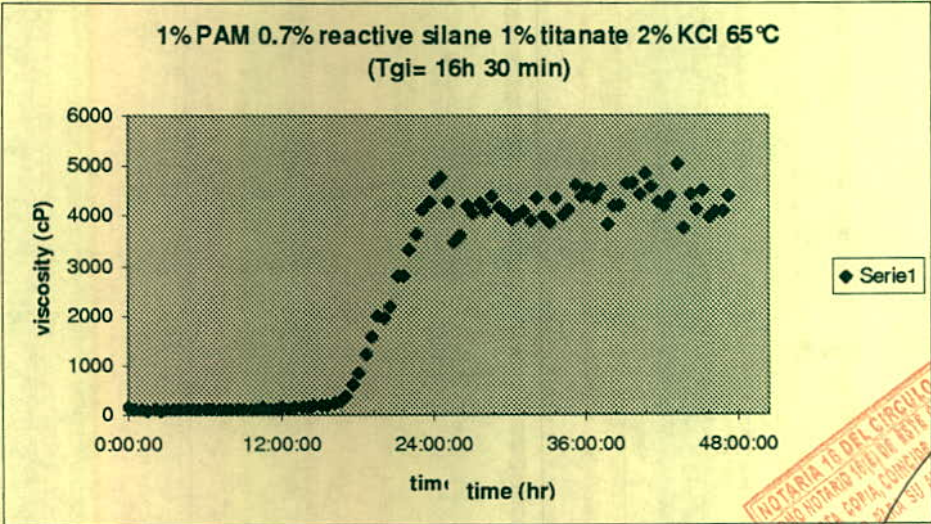


Figure 3.

NOTARIA 76 DEL CIRCULO DE BOGOTÁ D.C.
CÓMO NOTARIO EN LA DE ESTE CIRCULO, HAGO CONSTAR
QUE ESTE COPIA CONCORDA CON EL DOCUMENTO ORIGINAL
PRESENTEADO PARA SU POTESTACIÓN.
30 ENE 2018
NOTARIO JAIRO TRAPINCEZ GONZALEZ
C.C. 1.040.940-5

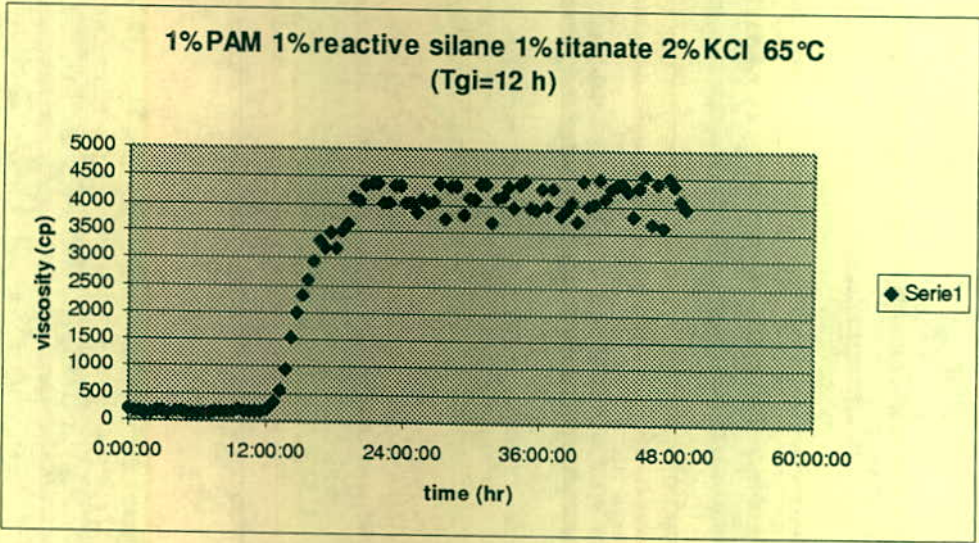


Figure 4.

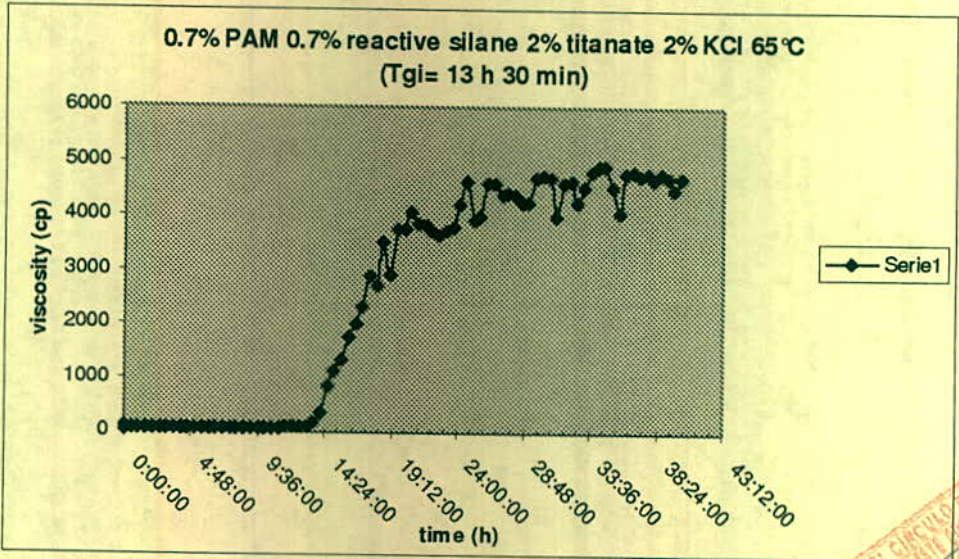


Figure 5.

- Sealant behavior WSO

This section presents laboratory tests performed according to the selected WSO formulations of the present invention, demonstrating the sealant and partially sealant action of the system.



Evaluation Methodology.

The WSO treatment efficiency was evaluated by means of flow tests performed on formation sandstone and Berea sandstone core plugs of known permeability.

The core plugs have 3.8 cm of diameter and 7 cm long. The assays are performed simulating the following reservoir conditions, 65°C and 1500 psi of confinement pressure.

Table 1 shows the properties of the core plugs used in the flow essays.

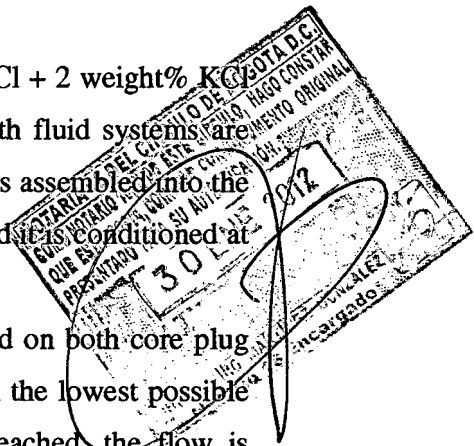
Table 1.

Test core	Porosity (%)	Permeability (mD)	Grain density (g/cm ³)
Sandstone	18.1	455	2.66
Berea	13.9	87	2.64

The aqueous system used was filtered 2-API brine (5 weight% NaCl + 2 weight% KCl + 1 weight% CaCl₂). The hydrocarbon system used is gasoil. Both fluid systems are injected in the production direction. The water saturated core plug is assembled into the testing cell of a formation response tester (FRT) Chandler 9000, and it is conditioned at temperature and confinement pressure.

For each case, the flow and the differential pressures are measured on both core plug faces. Each fluid is pumped at different flow rates, beginning with the lowest possible value (in some cases down to 0.01ml/min). Once stability is reached, the flow is gradually increased upon pumping pressure limitations.

Once the core plug is assembled in the equipment, the production and injection flow directions are defined. Pumped fluids are:



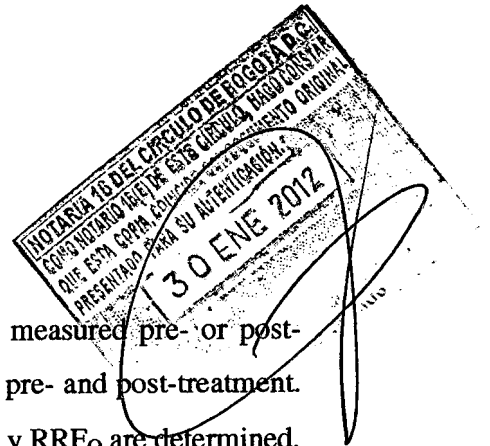
1. Hydrocarbon before WSO treatment (K_{Opre}). Hydrocarbon permeability at saturation of irreducible water (K_{Owi}), is used as reference for hydrocarbon permeability comparison after polymer injection.
2. Brine before WSO treatment (K_{Wpre}). Water (2-API) permeability at saturation of residual hydrocarbon (K_{Wor}) is used as reference for water permeability comparison after polymer injection.
3. WSO polymer injection at 0.5ml/min in the injection direction. Typical volume injected is 5 PV (pore volumes). Afterwards it is laid in rest for 24 hours.
4. Hydrocarbon is pumped again at three flow rates (similar to the initial). Based on differential pressure values measured at each flow rate, the post-treatment hydrocarbon average permeability (K_{Opos}) is determined.
5. Finally, the brine 2-API is pumped at the production direction at three different flow rates for obtaining the post-treatment water average permeability (K_{Wpos}).

The permeability residual resistance factor (RRF) to water or oil is determined as follows:

$$RRF = \frac{\frac{K_{pre}}{\mu_{pre}}}{\frac{K_{pos}}{\mu_{pos}}}$$

Where: K_{pre} and K_{pos} are hydrocarbon or water permeability, measured pre- or post- WSO treatment. μ_{pre} , μ_{pos} , are viscosities (of gasoil or water) pre- and post-treatment. In the present assays, $\mu_{pre} = \mu_{pos}$. Based on the flow tests, RRF_w y RRF_o are determined.

Results.



The flow tests results performed on the formation sandstone and Berea sandstone core plugs treated with the WSO system are as follows:

Test with Berea sandstone. Taking into account that the Berea sandstone core plug test shows lower permeability and porosity comparing to the formation core plug, a *partially blocking WSO system (0.7% PAM + 0.7% reactive silane + 1% titanate + 2% KCl)* was used. This system assures a suitable matricial penetration of the treatment into the rock, as well as a strong bonding to it, even at high flow rates.

Figure 6 shows the pumping sequence used in the test, where the permeability variation for each fluid as a function of time.

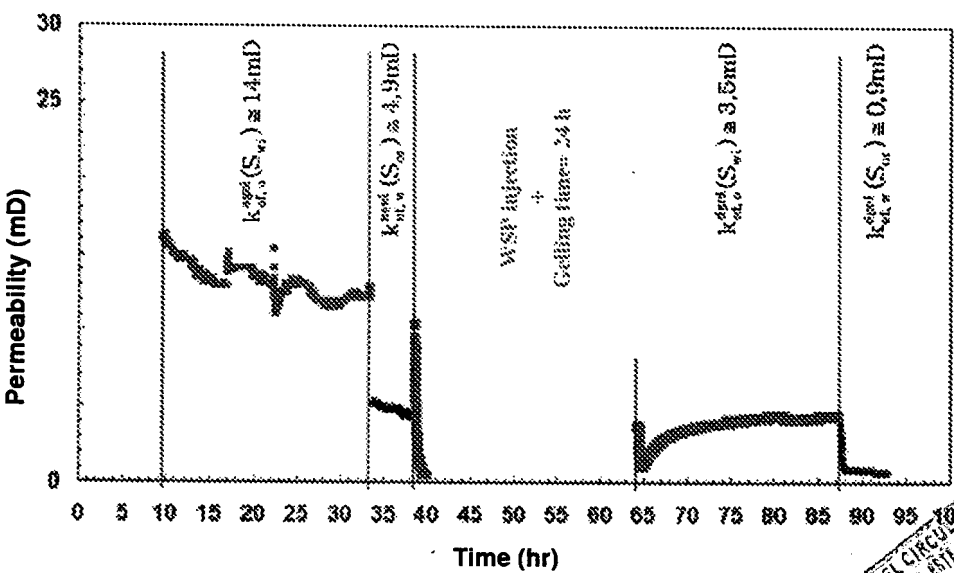


Figure 6.

Table 2 summarizes the average permeability values, pre- and post-treatment, measured for water and hydrocarbon and their corresponding residual resistance factors *RRF*.

Table 2.

	$K_{pre} (mD)$	$K_{pos} (mD)$	RRF
<i>Gasoil</i>	14	3.5	4.0
<i>Water</i>	22	0.9	24.4

Test with formation sandstone core plug. Taking into account that the formation sandstone core plug shows higher permeability and porosity than the Berea core plug previously tested, a *sealant type WSO system* was selected. This system shows good penetration, acquiring high rigidity once activated.

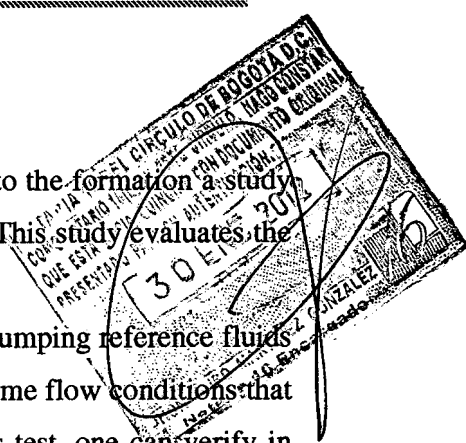
Table 3 summarizes average permeability values, pre- and post-treatment, measured for water and hydrocarbon and their corresponding residual resistance factors *RRF*.

Table 3.

	$K_{pre} (mD)$	$K_{pos} (mD)$	RRF
<i>Gasoil</i>	284	0.3	946
<i>Water</i>	65.6	0.006	10935

Polymer Bonding. In order to evaluate the gel bonding degree to the formation a study was performed during the Berea sandstone core plug flow test. This study evaluates the maximum pressure gradient that the system can resist.

The differential pressure applied to the core plug during while pumping reference fluids (2-API brine and gasoil) is gradually increased, generating extreme flow conditions that could remove the treatment. Based on the data obtained in this test, one can verify in Figure 7 the variation of *RRF* to oil and water as a function of pressure gradient applied, expressed in psi/ft. In this figure it can be observed that the present invention's WSO treatment is not swept from the test sample even when the pressure gradients arises



1000 psi/ft. The ratio between RRF_w and RRF_o is maintained in the same range ($RRF_w/RRF_o \cong 6$). A similar behavior was observed when testing the formation core plugs. In this case, the ratio RRF_w/RRF_o was kept between 10 and 11.5.

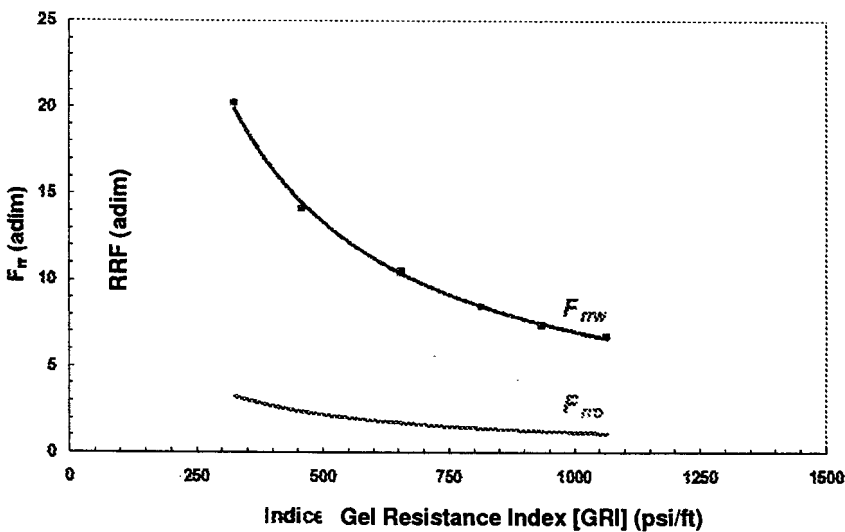
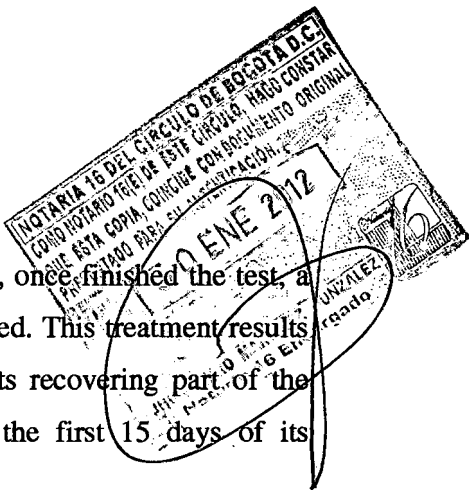


Figure 7.

- WSO blocking removal.

As part of the study carried out using the formation core plug, once finished the test, a specific removal treatment based on oxidant agents was injected. This treatment results in an advantage of the present WSO system, since it permits recovering part of the original permeability of the treated formation core within the first 15 days of its placement.

The oxidative treatment is injected to the core plug (1.5 pore volume), leaving it to act during 2 hours. Afterwards, brine is injected at different flow rates in the production direction in order to determine the permeability recovery extent. After the injection of the removal system, the K_w average value increased by a factor of 6 related to the



reference K_{wpos} (from 0.006 to 0.036 mD). Therefore, RRF_w was reduced from 10935 to approximately 1820.

- **Detailed description of the invention**

The present invention's water shut-off system comprises the use of an aqueous solution of medium to high molecular weight (non-hydrolyzed and partially hydrolyzed polyacrylamide), a crosslinker from organosilanes family which contains 2 or more amino groups placed in the same R_n silane substituent, and a modifier. The modifier is present in variable concentrations to increase reaction rates and the final consistency of the formed gel, depending on the treatments needs for each specific well and formation under intervention. Such modifiers are chelate organotitanates or also tetraalkyltitanates. The invention comprises a versatile water shut-off system, which can generate sealant or no sealant gels to be applied either on production or on injection wells as treatments for controlling water production. The versatility of the system is based on the possibility of forming gels of different consistencies upon variation of polymer (polyacrylamide), crosslinker (organosilanes) and modifiers (organotitanates) concentrations, as well as varying molecular weight and hydrolysis degree of the polyacrylamide used.

Tridimensional networks are formed from the reaction between polyacrylamide at concentrations comprised between 0.3 to 4% in the aqueous solution, a crosslinker, between 0.1 % to 3% v/v, and the modifier between 0.1 to 2% v/v. The initial polymeric solution viscosity is quite low, not exceeding 40 cp @ 300 rpm. This condition is essential to avoid high injection pressures that could fracture the treated formation.

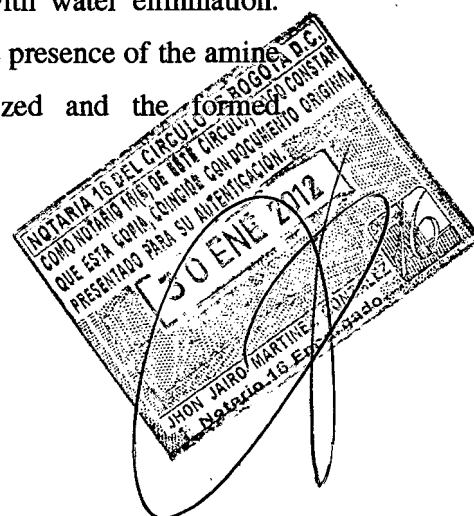
As it is well known, hydrolyzed organotitanates are used as a crosslinking agent of a wide variety of polymers such as silicone. As a result, the structure of the final gel is quite stiff comparing with the same structure in absence of titanate.

Among the possible alkoxysilanes assayed as crosslinkers, the most suitable is the one that contains 2 or more amino groups in its structure, of general formula R_nSiX_{4-n} .

where R is alkyl or aryl, non-hydrolyzable groups, functionalized with 2 or more amino groups placed in the same R_n substituent. Such groups are those that, by chemical compatibility, interact with the polyacrylamide. Alkoxy groups are represented by X, and can be methoxy or ethoxy, which can be hydrolyzed by liberating alcohols to the medium to form silanols. An organosilicon oligomer with one or more amine and alkoxy groups in each monomeric unit should also be applied as crosslinker. The silanols can react with the modifier enhancing the WSO system properties.

Another advantage of using silanes in the present invention is its strong interaction with silicates and other minerals present in the reservoir rock. This effect has been extensively used in the oil and gas industry for fine migration control. This same effect increases the WSO system bonding to the reservoir rock which tightly attaches the WSO gel to the formation, avoiding sweeping processes.

Figure 8 represents a possible reaction mechanism between polyacrylamide and crosslinker. The gelation process is believed to be carried out in four associated steps. The first one encompasses the hydrolysis of alkoxy groups (X) of the silane. Right after hydrolysis, the just formed silanols condensate each others with water elimination. However, when heated in basic medium (which is created by the presence of the amine groups in the silanes) polyacrylamide is partially hydrolyzed and the formed carboxylates interact electrostatically with silanes amine groups.



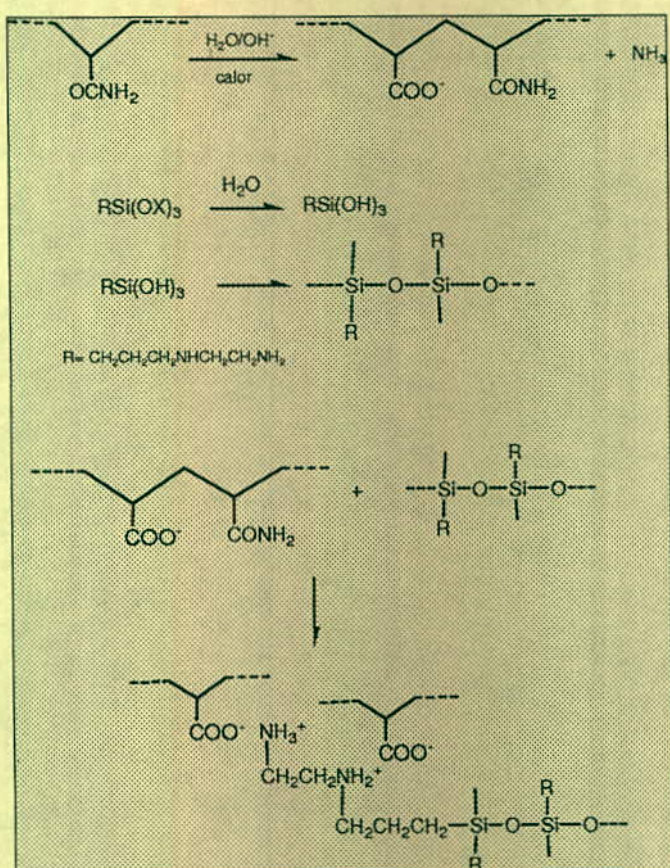
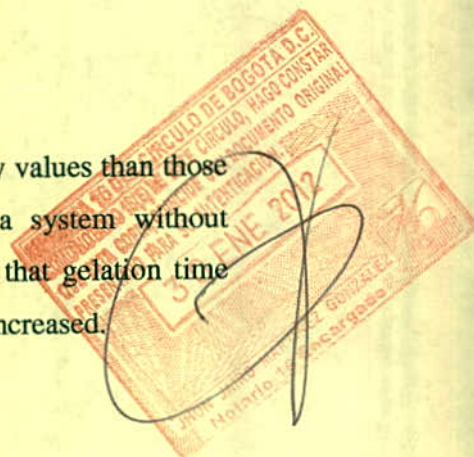


Figure 8.

The gels obtained in this way are much stronger with higher viscosity values than those obtained by formulations without titanates. Figure 9 compares a system without modifier and one which contains 1% of it. It is possible to verify that gelation time diminishes in presence of titanates and the consistency is drastically increased.



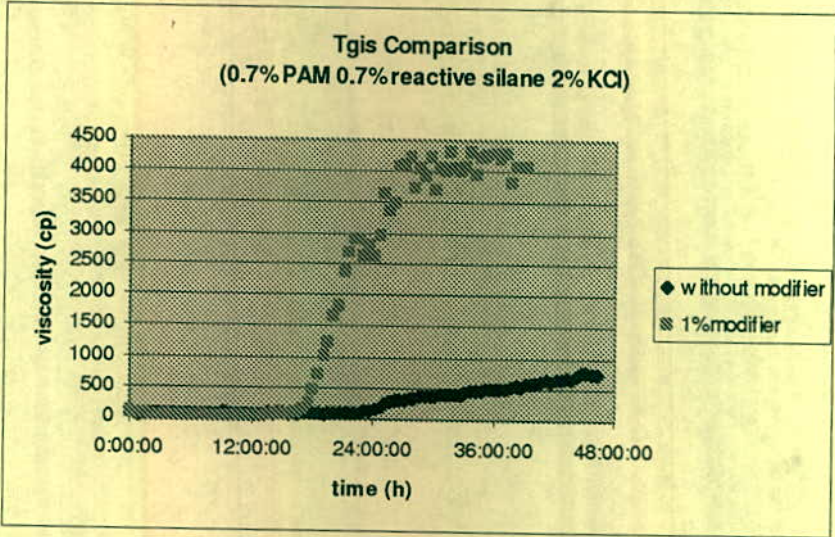


Figure 9.

Figure 10 describes the most probable reaction mechanism between polyacrylamide, crosslinker and modifier (chelate titanate). In basic medium, the titanates hydrolysis is much slower than in acid medium. The alkoxytitanate formed upon hydrolysis is very reactive; combining rapidly with silanes, but their amine groups continues interacting electrostatically with polyacrylamide carboxylate groups as above.

In basic medium (pH= 12-14) and absence of silane but in presence of titanates, there is an increase in viscosity, but no gel formation. Therefore, a titanate molecule should interact both with the carboxylates formed by hydrolysis of polyacrylamide and with other hydrolyzed titanate molecule to condensate each other. Such reactions are by no means fast, occurring just in several hours.

BOGOTÁ D.C.
CORREO ELECTRÓNICO: BOGOTA.DC@CORREO.EC
PAGO CONSTANTE
PREPAGO
30 ENE 2012
JUAN Jairo Martínez Sánchez
Matrícula: 16 Encargado

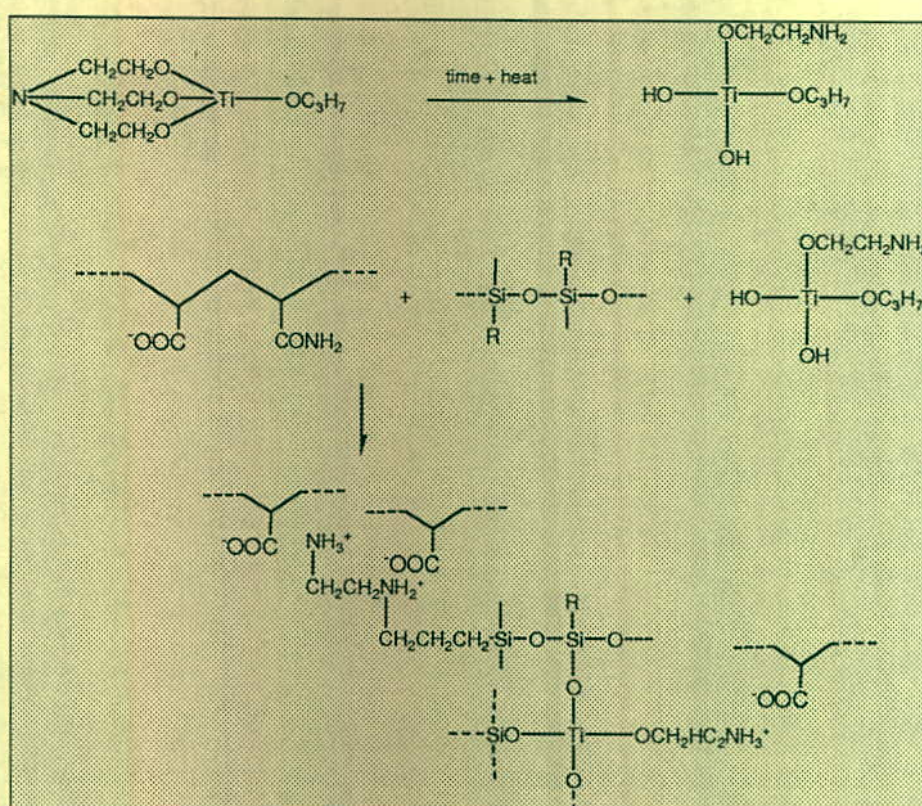


Figure 10.

In acid medium, in presence of silane and polyacrylamide, there is no gel formation, which justifies the idea that the interaction between polymer and silane is done through the amine groups from the silane. Those groups in acid medium are protonated, which prevent them from the interaction with carboxylic groups formed upon hydrolysis of polyacrylamide. However, if titanate is added to such acid medium, it rapidly hydrolyzes and the hydroxyl groups formed interact with carboxylic groups from polyacrylamide, with the formation of esters and tridimensional network generation composed by polymer and titanate (Figure 11). This reaction is almost instantaneous.

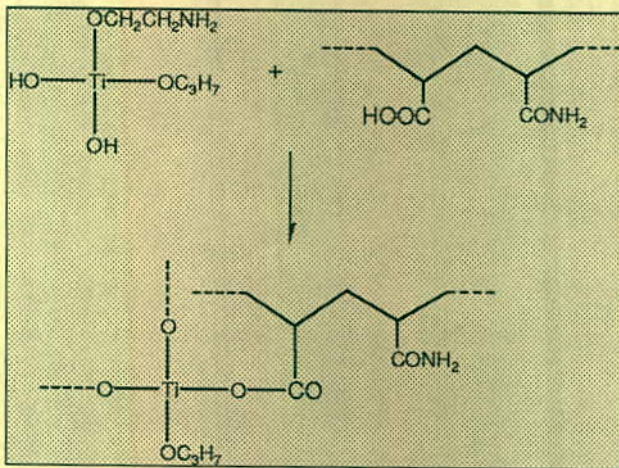


Figure 11.

When the polyacrylamide, silane and titanate system is conditioned to pH = 7 and submitted to 65°C temperature, no gel formation is observed during the testing period (1 week).

An additional advantage of this system is the capacity to revert its blocking action within the first 15 days of being prepared if the gel is treated with a 0.06% w/v solution of a strong oxidant as ammonium persulfate or sodium hypochlorite. Once the WSO gel has fortnight, the treatment cannot be attacked by oxidants or extreme pH.

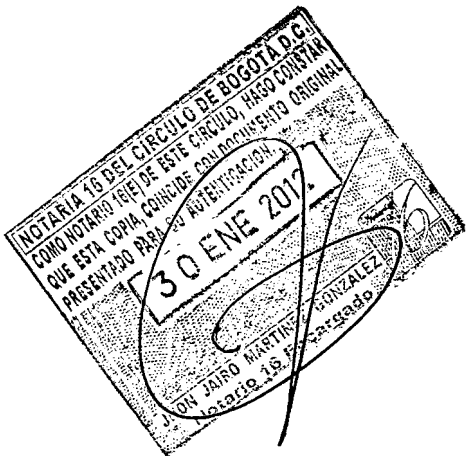
The system, without acid or base addition, has demonstrated to have the same or better properties than sealant or no sealant water shut-off gels already existent. Depending on the formulations, non-fluid, highly deformable gels can be obtained (A, according to the code list) up to rigid ones (F, according to the code list). Gelation time can vary from a few hours to more than 2 days, depending on the concentration and type of polymer, crosslinker, modifier concentrations and temperature. Other advantage of this system is that at room temperature, gelation time is very large, from 1 to 2 weeks. This difference in reaction rate with temperature allows the system to be very much versatile during

mixing and pumping procedures, as the risk of undesired premature gelling is eliminated.

The following list presents the consistency classification grades used for WSO gels:

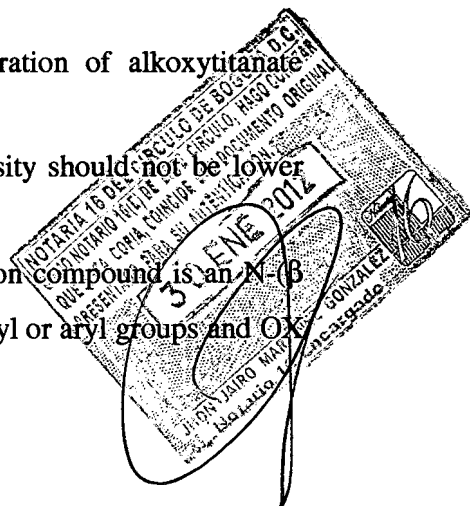
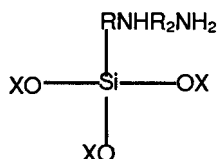
Code List:

- A:** barely fluid gel. The gel flows slowly to the bottle cap. A significant portion of the gel does not flow upon inversion.
- B:** Highly deformable non flowing gel. The gel does not flow upon inversion.
- C:** Moderately deformable nonflowing gel.
- D:** Slightly deformable nonflowing gel. Only the surface is deformed upon inversion.
- E:** Rigid gel. The surface does not deform upon inversion.
- F:** Ringing rigid gel. A mechanical vibration, similar to a tuning fork, can be felt after the bottle is tapped.
- G:** Fluid gel.
- H:** Viscous liquid.

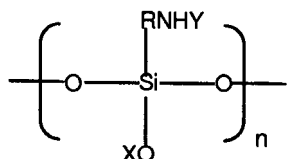


• Claims

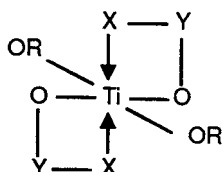
1. The present invention consists of a WSO system for partial or total water production blockage, applied in production or injection wells. The WSO system consists of an aqueous composition comprising a mixture of:
 - a) polyacrylamide or partially hydrolyzed polyacrylamide of $2\text{MDa} < M_w < 20\text{MDa}$.
 - b) an alkoxysilane compound with two or more amine groups attached to a R substituent or an alkoxysilane oligomer with at least an amine and alkoxy group in each monomeric unit used as crosslinkers.
 - c) an organotitanate used as modifier.
2. The invention of claim 1, wherein the concentration of PAM in the aqueous solution is between 0.3 and 10% w/v.
3. The invention of claim 1, wherein the concentration of alkoxysilane compound is from about 0.1 to 5% w/v.
4. The invention of claim 1, wherein the concentration of alkoxytitanate compound is from 0.1 to 5% w/v.
5. The invention of claim 1, wherein the final viscosity should not be lower than 500 cp @ 30 rpm.
6. The invention of claim 1, wherein the organosilicon compound is an N-(β-aminoR)-γ-aminoR₂trialkoxysilane, where R can be alkyl or aryl groups and OX are the alkoxy groups:



7. The invention of claim 1, wherein the organosilicon is an oligomer containing at least an amine (RNHY) and alkoxy (OX) groups in the same monomeric unit, where Y can be an hydrogen, alkyl, aryl, or alkylamine groups:

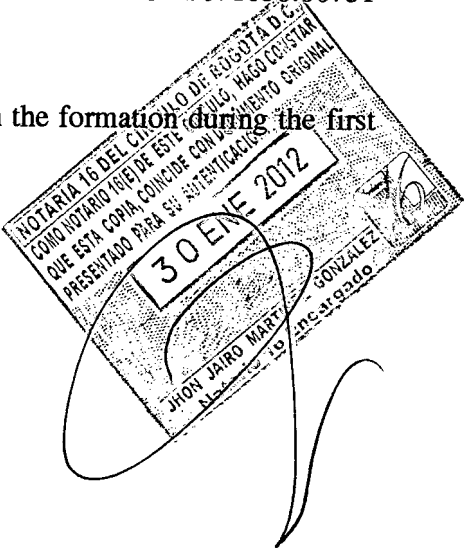


8. The invention of claim 1, where in the organotitanate compound is a tetraalkyl titanate, $\text{Ti}(\text{OR})_4$, or titanate chelate represented by the following structure:



9. The invention of claim 1, wherein the WSP macromolecule has molecular weight between 2MDa and 20 MDa.
10. The invention of claim 1, wherein the macromolecule is polyacrylamide and/or polyacrylamide with a maximum hydrolysis degree of 50%.
11. The invention of claim 1, wherein RRF_w values superior to 20 are obtained in formation core plugs.
12. The invention of claim 1, wherein the WSO system can be injected in formations with variable petrophysical properties (porosity and permeability) assuring a suitable matrix penetration and elevated efficiency once the gel is formed.
13. The invention of claim 1, wherein the WSO system is not swept from the formation even at pressure gradients higher than 1000 psi/ft.
14. The invention of claim 1, wherein the WSO system can be partially removed upon use of specific oxidant agents (persulphate and hypochlorite) in

case of ,need to remove the blocking generated in the formation during the first 15 days of placement.



ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

A QUIEN PUEDA INTERESAR

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos

Agosto 2, 2011

LA PRESENTE ES PARA CERTIFICAR QUE LO QUE SE ANEXA AL PRESENTE ES UNA COPIA AUTÉNTICA DE LOS REGISTROS DE LA OFICINA DE MARCAS Y PATENTES DE LOS ESTADOS UNIDOS DE LOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE PATENTE QUE SE IDENTIFICAN ABAJO, QUE CUMPLEN CON LOS REQUISITOS PARA OTORGAR UNA FECHA DE PRESENTACION BAJO EL 35 USC 111.

SOLICITUD No. 61/439,069

FECHA DE PRESENTACION: Febrero 3, 2011

EL CODIGO Y NUMERO DEL PAIS DE SU SOLICITUD DE PRIORIDAD PARA SU USO EN LA PRESENTACION EN EL EXTRANJERO BAJO LA CONVENCION DE PARIS, IS *US61/439,069*

Por la autoridad del

Subsecretario de Comercio para la Propiedad
Intelectual y Director de la Oficina de Marcas y
Patentes de los Estados Unidos

(Sello)

(Firma Ilegible)

M.K. Carter

RECIBO DE RECONOCIMIENTO ELECTRONICO

IDENTIF. EFS	9368573
Solicitud Número	61439069
Número de Solicitud Internacional	
Número de Confirmación	1984
Título de la Invención	Sistema de Bloqueo para Cierre de Agua en Formación Hidrocarbonífera
Primer Inventor Nombrado / Nombre del Solicitante	Francisco Palencia
Cliente Número	27305
Declarante	David Michael La Prairie/Sandra Barry
Declarante Autorizado por	David Michael La Prairie
Número de Carpeta del Apoderado	DC1176PSP1/071038.00731
Fecha de Recibo	03-Feb-2011
Fecha de Presentación	
Sello de Hora	13:56:44
Tipo de Solicitud	Provisional

INFORMACION DEL PAGO:

Presentado con Pago	Si
Tipo de Pago	Cuenta de Depósitos
El Pago fue recibido exitosamente en RAM	\$220
Numero de confirmación RAM	192
Cuenta de Depósitos	082789
Usuario Autorizado	
El Director de la USPTO por medio de la presente está autorizado para cargar los pagos y acreditar todo excedente como se describe a continuación: Cargar cualesquiera Pagos Adicionales bajo el 37 C.F.R. Sección 1.17 (Pagos de Solicitud de Patente y re-examen de procesamiento)	

Listado de Archivos					

Número de Documento	Descripción Documento	Nombre de Archivo	Tamaño del Archivo (Bytes)/ Resumen del Mensaje	Multi Part/.zip	Páginas (Si aplica)
1	Hoja de Cubierta Tradicional (SB16)	Sb0016_fill.pdf	1534368	No	3
			7117016759c19352acc73a86b2c20282b81ab6e4		
Advertencias					
Información					
2		Solicitud_Provisional_para_D C11176.pdf	308789	Si	24
			0efc54bf0d49aff96c7b13d4b7d5b2dd2d0729f0		
	Descripción Multiparte/Archivos PDF en descripción .zip				
	Descripción de Documento		Inicia		Finaliza
	Especificación		1		21
	Reivindicaciones		22		24
Advertencias					
Información					
3	Hoja de Calculo de Pagos	Fee-info.pdf	29585	No	2
			3ec006454470b5b288d0a8dfb81ad1ec271a5b42		
Advertencias					
Información					

Tamaño Total de Archivos (en bytes)	1872742
Este Recibo de Reconocimiento hace evidente el recibo en la fecha anotada por la USPTO de los documentos indicados presentados por el solicitante, y que incluye el número de páginas, cuando sea aplicable. Esto sirve como una evidencia de recibo similar a una Tarjeta Postal, como se describe en MPEP 503.	
<u>Nuevas Solicitudes Bajo el 35 U.S.C. 111</u> Si una nueva solicitud es presentada y la solicitud incluye los componentes necesarios para una fecha de presentación (ver 37 CFR 1.53 (b)-(d) y MPEP 506), un Recibo de Presentación (37 CFR 1.54) será emitido en su debido tiempo y la fecha mostrada en este Recibo de Reconocimiento establecerá la fecha de presentación de la solicitud.	
<u>Fase Nacional de una Solicitud Internacional bajo el 35 U.S.C. 371</u> Si la presentación oportuna para entrar en la fase nacional de una solicitud internacional es compatible con las condiciones de 35 U.S.C. 371 y otros requerimientos aplicables, será emitido un Formato PCT/DO/EO/903 que indica la aceptación de la solicitud como una presentación de fase nacional bajo el 35 U.S.C. 371 en adición al Recibo de Presentación a su debido tiempo.	
<u>Nueva Solicitud Internacional Presentada en la USPTO como una Oficina Receptora</u> Si una nueva solicitud internacional ha sido presentada y la solicitud internacional incluye los componentes necesarios para una fecha de presentación internacional (ver Artículo 11 PCT y MPEP 1810), una Notificación del Número de Solicitud Internacional y de la Fecha de Presentación Internacional (Formato PCT/RO/105) serán emitidos a su debido tiempo, sujeto a las prescripciones relacionadas con seguridad nacional, y la fecha que se muestra en este Recibo de Reconocimiento establecerá la fecha de presentación internacional de la solicitud.	

Código Doc: TR.PROV

Descripción del Documento: Hoja de Cubierta Provisional (SB16)

PTO/SB/16 (04-07)

Aprobado para su uso por medio de 06/30/2006 OMB 651-0032

Oficina de Marcas y Patentes de los EU: DEPARTAMENTO DE COMERCIO
DE LOS EU

Bajo la Ley de Reducción de Papelería de 1995, ninguna persona está obligada a responder a una solicitud de información a menos que se muestre un número de control válido de OMB

Solicitud Provisional para Hoja de Cubierta de Patente Este es un requerimiento para presentar una SOLICITUD PROVISIONAL DE PATENTE bajo el 37 CFR 1.53(c)					
Inventor(es)					
Inventor 1					Remove
Primer Nombre	Segundo Nombre	Apellido	Ciudad	Estado	Pais
Francisco		PALENCIA	Midland	MI	EU
Inventor 2					Remove
Primer Nombre	Segundo Nombre	Apellido	Ciudad	Estado	Pais
Isabel		VEGA	Neuquen- Neu	AR	AR
Todos los Inventores Deben Figurar – bloques adicionales de Información de Inventores Adicionales pueden ser generadas dentro de este formato seleccionando el botón agregar Agregar					
Título de la Invención		Sistema de Bloqueo para Cierre de Agua en Formación Hidrocarbonífera			
Número de Carpeta del Apoderado		DC1176PSP1/071038.00731			
Dirección de Correspondencia Dirigir toda la correspondencia a (seleccionar uno):					
☐ La dirección que corresponde al Número del Cliente			☐ Firma o Nombre Individual		

Cliente Número	27305
----------------	-------

La invención fue realizada por una Agencia del Gobierno de los Estados Unidos o bajo un contrato con una Agencia del Gobierno de los Estados Unidos	
☐ No	
☒ Si, el nombre de la agencia del Gobierno de los Estados Unidos y el número de contrato con el Gobierno de los Estados Unidos son:	

Código Doc: TR.PROV

Descripción del Documento: Hoja de Cubierta Provisional (SB16)

PTO/SB/16 (04-07)

Aprobado para su uso por medio de 06/30/2006 OMB 651-0032

**Oficina de Marcas y Patentes de los EU: DEPARTAMENTO DE COMERCIO
DE LOS EU**

Bajo la Ley de Reducción de Papelería de 1995, ninguna persona está obligada a responder a una solicitud de información a menos que se muestre un número de control válido de OMB

Estatus de la Empresa

El solicitante reclama el estatus de pequeña empresa Bajo el 37 CFR 1.27

☐ Si, el solicitante califica para el estatus de pequeña empresa bajo el 37 CFR 1.27

☐ No

Advertencia

Se le informa al Peticionario/Solicitante que el evitar presentar la información personal en los documentos presentados en una solicitud de patente puede contribuir al robo de identidad. Información personal tal como los números de seguridad social, números de cuentas bancarias, o números de tarjetas de crédito (diferentes de un formato de autorización de cheque o tarjeta de crédito PTO - 2038 presentado para propósitos de pago) nunca es requerida por la USPTO como soporte de una petición o una solicitud. Si este tipo de información personal se encuentra en documentos presentados a la USPTO, los peticionarios/solicitantes deben considerar redactar tal información personal en los documentos antes de presentarlos a la USPTO. Se informa al peticionario/solicitante que el registro de una solicitud de patente está a disposición del público luego de la publicación de la solicitud (a menos que una solicitud de no-publicación de conformidad con el 37 CFR 1.213(a) sea efectuada en la solicitud) o la emisión de una patente. Además, el registro de una solicitud abandonada puede estar disponible para el público también si la solicitud es referenciada en una solicitud publicada o una patente emitida (ver 37 CFR 1.14). Formatos de autorización de cheques y tarjetas de crédito PTO-2038 presentados para propósitos de pago no se conservan en el archivo de la solicitud y por lo tanto no se encuentran disponibles al público.

Firma					
Ver 37 CFR 1.4(d) para el formato de la firma.					
Firma	/David M. La Prairie/			Fecha (AÑO/MES/DIA)	Feb. 3, 2011
Nombre	David M.	Apellido	La Prairie	Número de Registro (si es apropiado)	46295
Este recaudo de información es requerido por el 37 CFR 1.51. La información es requerida para obtener o retener un beneficio por parte del público al que se le presenta (y para la USPTO para procesar) una solicitud. La confidencialidad se encuentra regida por 35 U.S.C. 122 y 37 CFR 1.11 y 1.14. Se estima que este recaudo tome 8 horas para ser completado, incluyendo el recaudo, preparación y presentación del formato de solicitud completado para la USPTO. El tiempo puede variar dependiendo de cada caso individual. Cualquier comentario acerca de la cantidad de tiempo que requirió para completar este formato y/o sugerencias para reducir esta carga pueden ser enviados al Oficial en Jefe de Información, Oficina de Marcas y Patentes de los EU, Departamento de Comercio, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. NO ENVIE PAGOS O FORMATOS COMPLETADOS A ESTA DIRECCION. Este formato únicamente puede ser utilizado en conjunción con EFS-web. Si este formato es enviado por correo a la USPTO, puede causar retrasos en el manejo de la solicitud provisional.					

LEY DE PRIVACIDAD

La Ley de Privacidad de 1974 (P.L. 93-579) requiere que le sea dada cierta información en conexión con su presentación del formato anexo relacionado con una solicitud de patente o patente. En consecuencia, de acuerdo con los requerimientos de la Ley, por favor infórmese de: (1) la autoridad general para el recaudo de esta información es 35 U.S.C. 2(b) (2); (2) el suministro de la información solicitada es voluntario; y (3) el objetivo principal para el cual la información es suministrada por la Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos es para procesar y/o examinar su presentación en relación con una solicitud de patente o patente. Si no suministra la información solicitada, la Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos no estará en capacidad de procesar y/o examinar su presentación, lo cual puede resultar en la terminación de los procedimientos o abandono de la solicitud o expiración de la patente.

La información por usted suministrada en este formato, estará sujeta a los siguientes usos de rutina:

1. La información contenida en este formato será tratada como información confidencial en la medida en que lo permita la Ley de Libertad de Información (5 U.S.C. 552) y la Ley de Privacidad (5 U.S.C. 552a). Los registros de este sistema de registros podrán ser revelados al Departamento de Justicia para que determine si la divulgación de estos registros es solicitada por la Ley de Libertad de Información.
2. Un registro de este sistema de registros puede ser divulgado, como uso de rutina, en la presentación de evidencias a una corte, magistrado, o tribunal administrativo, incluyendo divulgaciones a los abogados opositores en el curso de negociaciones de acuerdos.
3. Un registro en este sistema de registros puede ser divulgado, como un uso de rutina, para un Miembro del Congreso que presenta una solicitud que involucre una persona, a quien el registro se refiera, cuando la

persona ha solicitado asistencia del Miembro, con respecto al asunto del registro.

4. Un registro en este sistema de registros, puede ser divulgado como uso de rutina, para un contratista que tiene necesidad de la información con el fin de ejecutar un contrato. Se requerirá a los receptores de la información para que cumplan con los requerimientos de la Ley de Privacidad de 1974, en su forma enmendada, de acuerdo con el 5 U.S.C. 552a(m).
5. Un registro relacionado con una Solicitud Internacional presentada bajo el Tratado de Cooperación de Patentes en este sistema de registros, puede ser divulgado, como un uso de rutina para la oficina internacional de la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual, de acuerdo con el Tratado de Cooperación de Patentes.
6. Un registro en este sistema de registros puede ser divulgado, como un uso de rutina, a otra agencia federal con fines de revisión de Seguridad Nacional (35 U.S.C. 181) y para revisión de acuerdo con la Ley de Energía Atómica (42 U.S.C. 218(c)).
7. Un registro de este sistema de registros puede ser divulgado, como un uso de rutina para el Administrador, Servicios Generales o su designado durante una inspección de registros llevada a cabo por la GSA (por sus siglas en inglés) como parte de la responsabilidad de tal agencia para recomendar mejoras en las prácticas y programas de manejo de los registros bajo la autoridad de 44 U.S.C. 2904 y 2906. Tal divulgación será efectuada de acuerdo con las regulaciones del GSA que rigen la inspección de registros para este propósito, y cualquier otra directiva relevante (es decir, GSA o Comercio). Tal divulgación no será utilizada para hacer determinaciones acerca de personas.
8. Un registro de este sistema de registros, puede ser divulgado, como un asunto de rutina para el público luego de cada publicación de la solicitud de acuerdo con el 35 U.S.C. 122(b) o emisión de una patente de acuerdo con el 35 U.S.C. 151. Además, un registro puede ser divulgado, sujeto a las limitaciones del 37 U.S.C. 1.14, como un uso de rutina para el público si el registro fue presentado en una solicitud que se convirtió en

abandonada o en la cual los procedimientos fueron terminados y la solicitud está referenciada por una solicitud publicada, una solicitud abierta a inspección pública o una patente emitida.

9. Un registro de este sistema de registros puede ser divulgada como un uso de rutina, de las agencias de aplicación de la ley federales, estatales o locales, si la USPTO se da cuenta de una violación o una violación potencial de leyes o regulaciones.

SISTEMA DE BLOQUEO PARA EL BLOQUEO DE AGUA EN UNA FORMACIÓN DE PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS

Campo de la Invención

En la industria del petróleo, las técnicas de “recuperación secundaria” se han aplicado cada vez en mayor grado para mejorar la producción de hidrocarburos. Esta técnica consiste en la inyección de agua químicamente a través de pozos que son acondicionados para este propósito, a los fines de “barrer” o arrastrar el petróleo residual retenido en la formación. Dado que el agua inyectada generalmente presenta una viscosidad que es menor que la del petróleo crudo, y debido a la heterogeneidad innata del reservorio, luego de un cierto periodo de tiempo, el agua se canaliza a través de zonas altamente permeables limitando la eficiencia del tratamiento. Esto conduce a altos costos asociados con el tratamiento con agua de producción, con el manejo y los desechos del agua, lo cual hace que la recuperación secundaria no sea rentable.

Teniendo en cuenta estas limitaciones, se han desarrollado diversas técnicas para redireccionar el caudal de agua inyectada dentro del reservorio a los fines de tratar la formación que no ha sido barrida adecuadamente. La mayoría de los sistemas propuestos consiste en bombear productos orgánicos dentro de la perforación de pozo (pozo de inyección o de producción) en estado líquido y, luego de un cierto periodo de tiempo (horas o días), se genera un gel rígido que crea un sello permanente parcial o completo en las capas más permeables de las formaciones tratadas. De esta manera, es posible redirigir el agua de inyección a las zonas del reservorio que contienen reservas de hidrocarburo. Estos tratamientos de bloqueo, preparados en tandas, se conocen comúnmente como “Bloqueo de Agua” (WSO - del Inglés “Agua Shut-off”).

El objetivo de esta técnica es la reducción de la producción de agua y los costos asociados a los procesos de separación del agua en el petróleo. Más aún, también se busca la reducción de los costos de equipamiento, así como también los costos por la corrosión, por la formación de sarros y por la producción de arena. Por otra parte, WSO también permite reducir la extracción de agua de la formación y los costos de re-inyección, minimizando el impacto ambiental.

Los tratamientos de Bloqueo de Agua (WSO) aumentan la producción de hidrocarburos, mediante la incrementación del área de barrido del reservorio en la recuperación secundaria. Por lo tanto, aumenta la vida útil del reservorio optimizando la recuperación de petróleo.

La tecnología de Bloqueo de Agua es aplicada no solamente en pozos durante la recuperación secundaria sino también en pozos de producción con altos cortes naturales de salmuera que vienen de zonas acuosas.

Descripción del arte previo

En la actualidad, existen muchos métodos en uso para controlar la producción de agua. Uno de los primeros métodos utilizado en la industria del petróleo y el gas consistía en la aplicación de testigos de carbonato de calcio, arena o cemento. Luego de esto, se desarrollaron nuevas herramientas para proveer aislaciones o bloqueos mecánicos (empaquetadores o parches de encamisado). Recientemente, también se desarrollaron nuevos sistemas químicos tales como la inyección de geles, resinas, fluidos espumados, emulsiones y productos en partículas, entre otros.

Se puede hacer una lista de tres diferentes técnicas entre los métodos químicos utilizados para la optimización de la recuperación secundaria, o Recuperación Secundaria de Petróleo (Conocida como EOR del Inglés "Enhanced Oil Recovery") o para el control de producción de agua:

Polímeros para inundación con agua. Los sistemas poliméricos para aumentar la viscosidad del agua son utilizados para mejorar la relación de movilidad entre el agua y el petróleo, optimizando el barrido del petróleo durante la inyección de agua (inundación con agua). Estos sistemas son comúnmente bombeados a través de pozos de inyección.

Modificadores de Permeabilidad Relativa (MPR). Son tratamientos basados en polímeros hidrofílicos que son bombeados dentro de las formaciones reduciendo la permeabilidad al agua sin afectar significativamente la permeabilidad al petróleo. Aunque este tipo de tratamiento es directamente aplicado a pozos de producción, los sistemas basados en MPR han sido propuestos para tratar pozos de inyección. Los sistemas basados en MPR presentan, en general, baja viscosidad y no generan un significativo bloqueo de los espacios de poro de la formación.

Sistemas de Bloqueo de Permeabilidad para Bloqueo de Agua. Son sistemas diseñados para el bloqueo parcial o total de la formación, utilizados para sellar canales de la formación altamente permeables en donde se produce agua. Estos tratamientos están diseñados tanto para pozos de inyección como pozos de producción. Una solución polimérica de baja viscosidad es bombeada al interior de la formación y una vez que se encuentra en la zona a ser tratada, se convierte en un gel rígido que aumenta su viscosidad drásticamente. Esto crea un efecto de bloqueo en las capas más permeables en donde el agua está siendo producida.

La presente invención corresponde a un sistema de bloqueo permanente para Bloqueo de Agua (conocido como "WSO"). Diferente de Kalfayan y otros (US2004/0177957) que revelan un sistema relacionado a los Modificadores de Permeabilidad Relativa, la presente

invención está centrada en los preparativos con la única intención de bloquear las capas de formaciones más permeables. Aún cuando Kalfayan y otros describen formulaciones de PAM/HPAM con aminosilanos que pueden incluir uno de los descritos en la presente invención, se llevaron a cabo pruebas de laboratorio simple con PAM/HPAM Mw extremos y concentraciones como las concentraciones extremas de silano, como revelan Kalfayan y otros, que demostraron que mientras se mantenga la viscosidad de trabajo inicial de 40 Cp máximos a 300 rpm no puede alcanzar la resistencia de los geles deseados para el efecto de Bloqueo de Agua. Para una mejor explicación los siguientes resultados, en la Figura 1 se puede observar que los sistemas de Kalfayan no alcanzaron suficientemente las viscosidades finales para actuar como agentes de bloqueo, incluso si se agrega titanato. Por otra parte, los sistemas de concentración de polímeros extremos (8% PAM Mw 200KDa) demostraron apropiadas viscosidades finales de bloqueo pero debido a las viscosidades iniciales superiores a 100 Cp, se hicieron inapropiados para estos tipos de tratamientos.

Otra de las diferencias clave, es la utilización de titanato como modificador que permite, no solamente la aceleración de los tiempos de gelificación sino que obtiene las consistencias finales de gel deseados.

Otra diferencia importante que refuerza la unicidad de la presente invención es la introducción de un mecanismo para convertir el sistema reversible, con la posibilidad de remover el Bloqueo de Agua en el uso de específicos agentes oxidativos.

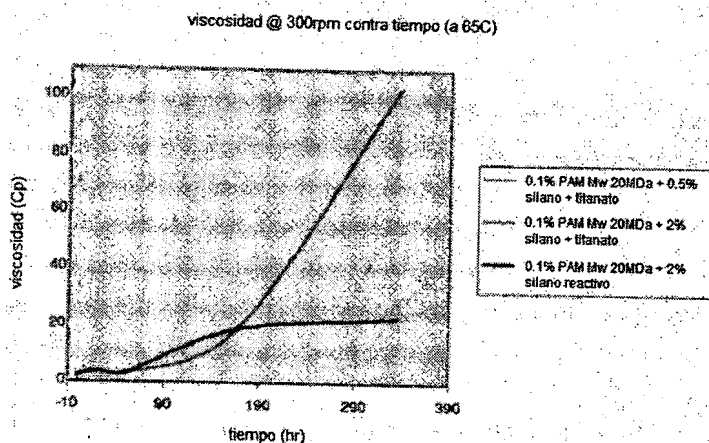


Figura 1

Breve descripción de la invención

General. La invención presenta un nuevo sistema químico para Bloqueo de Agua que permite el bloqueo de áreas de formación muy permeables, reduciendo la producción y redireccionando el caudal de agua de inyección dentro de los reservorios. Estos tratamientos consisten en productos orgánicos con relativa baja viscosidad, que son bombeados en el pozo (de inyección o producción) en estado líquido, y luego de un cierto período de tiempo (horas o días), alcanza la deseada consistencia de acuerdo con las necesidades de cada tratamiento.

El tratamiento puede variar desde un gel rígido, utilizados como sellantes que producen el completo bloqueo del caudal de agua, hasta geles deformables, que producen solamente un efecto de bloqueo parcial, reduciendo significativamente el pasaje de agua pero permitiendo el pasaje de petróleo. Tales tratamientos son preparados en tandas o partidas y se denomina Bloqueo de Agua (WSO).

Ventajas. El sistema WSO de la presente invención se adecua a un amplio rango de condiciones de servicio (composiciones y petrofísica de las formaciones, temperatura, presión, etc.) que se encuentran en los reservorios. Entre las ventajas adicionales de este sistema se pueden mencionar:

1. La presencia de sal en agua no desestabiliza el gel que se ha formado y,
2. El gel puede ser removido utilizando soluciones oxidantes acuosas fuertes.

Composición. El sistema está compuesto por una solución acuosa polimérica lineal, de poliacrilamida no-hidrolizada (PAM) a poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM), con valores de peso molecular entre 2 y 20 MDa, un entrecruzador o croslinkador de la familia de los alcoxisilanos que contiene dos o más grupos amino en su estructura. Estos sistemas pueden contener modificadores o sinergizadores capaces de acelerar la generación de gel así como también su consistencia final. Los sinergizadores mencionados arriba son quelatos de titanato orgánicos, así como también los tetraalquiltitanatos.

A modo de ejemplo, se presenta una composición representativa de la invención:

0.3 a 10% p/v PAM (poliacrilamida) o HPAM ($2 < P_m < 20$ MDa)

0.1 a 5% v/v silano reactivo (entrecruzador)

0.1 a 5% v/v titanato (modificador)

0 a 2% p/v KCl

86 a 99.6% Agua

Esta invención está mejor ilustrada de acuerdo con los siguientes ejemplos, los cuales no deben ser interpretados como una limitación. Por el contrario, se entenderá claramente que al leer la presente descripción, otras realizaciones, modificaciones y equivalentes se les podrán ocurrir a los expertos en el arte sin apartarse del espíritu de esta invención y/o el cumplimiento de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

Comportamiento reológico WSO.

El comportamiento de los sistemas que varían la concentración del polímero, así como también las concentraciones del entrecruzador y el modificador ha sido evaluado reológicamente. Se pudo observar que la consistencia de la resistencia del gel cambió en función del tiempo, la temperatura y las concentraciones de los componentes. Los siguientes gráficos, a modo de ejemplo, de la presente invención aplicada muestran la influencia de la concentración de entrecruzador y modificador en las soluciones acuosas iniciales. Las mediciones fueron hechas usando un viscosímetro tipo OFITE 900 a temperaturas desde 25 a 65°C.

Los gráficos muestran la variación inicial del gel con el tiempo (T_{gi}) a 45 y 65°C evaluada a una velocidad de corte de 30 s^{-1} . El peso molecular aproximado de la PAM es 8 MDa.

Ejemplo 1: gráfico de viscosidad versus tiempo @ 65°C (Figura 2)

0.7% PAM
0.7% silano reactivo
1% titanato
2% KCl

Ejemplo 2: gráfico de viscosidad versus tiempo @ 65°C (Figura 3)

1 % PAM
0.7% silano reactivo
1% titanato
2% KCl

Ejemplo 3: gráfico de viscosidad versus tiempo @ 65°C (Figura 4)

1 % PAM
1 % silano reactivo
1% titanato

2% KCl

Ejemplo 4: gráfico de viscosidad versus tiempo @ 65°C (Figura 5)

0.7% PAM

0.7% silano reactivo

2% titanato

2% KCl

Los resultados de los ejemplos citados arriba muestran que el tiempo del gel depende de las concentraciones de polímero, entrecruzador y modificador, así como también la temperatura a la cual se somete al sistema.

De acuerdo con la invención, se propone un método para preparar el sistema de Bloqueo de Agua:

- 1) Preparar sal muera o solución salina fuerte de KCl de acuerdo con el volumen de tratamiento a ser bombeado.
 - 2) Bajo fuerte agitación, agregar el polímero a la solución salina previamente preparada. Agitar durante aproximadamente 2 horas o hasta obtener una viscosidad constante y apariencia transparente – los gránulos de poliacrilamida deberían estar totalmente hidratados.
- Agregar el titanato y seguidamente el entrecruzador (silano reactivo) en las cantidades deseadas y agitar hasta obtener la total dispersión.

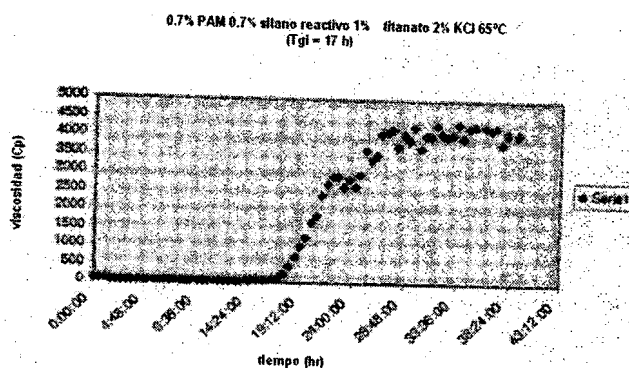


Figura 2.

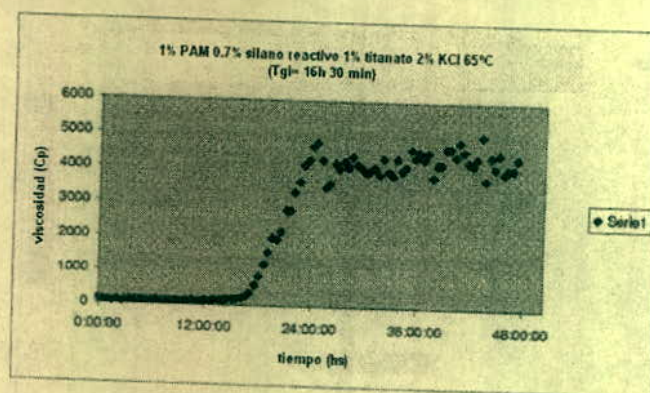


Figura 3

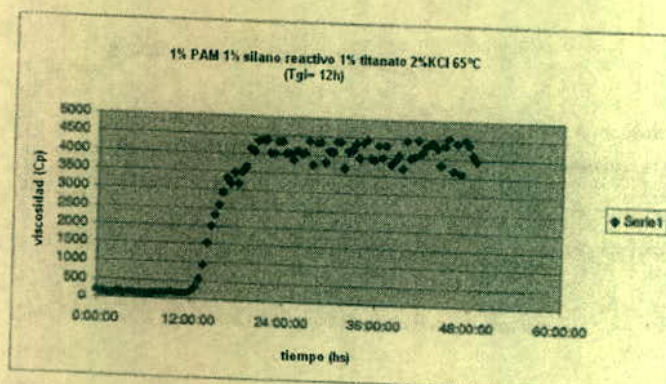


Figura 4

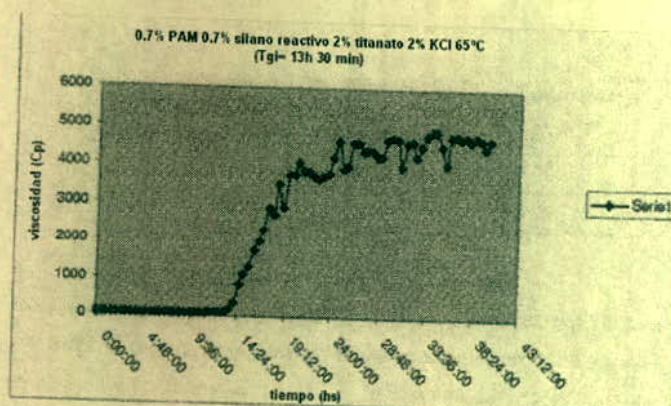


Figura 5

Comportamiento del Sellante WSO

Esta sección presenta ensayos de laboratorio llevados a cabo de acuerdo con las formulaciones seleccionadas de WSO de la presente invención, demostrando la acción sellante y parcialmente sellante del sistema.

Metodología de Evaluación.

La eficiencia del tratamiento WSO fue evaluada por medio de ensayos de caudal en piedra arenisca de una formación y en testigo base de arenisca Berea de permeabilidad conocida.

Los testigos base tenían 3.8 cm de diámetro y 7 cm de largo. Los ensayos son llevados a cabo simulando las siguientes condiciones de reservorio, 65°C y 1500 psi de presión de confinamiento.

La Tabla 1 muestra las propiedades de los testigos base o de núcleo usados en los ensayos de caudal.

Tabla 1.

Base de ensayo	Porosidad (%)	Permeabilidad (mD)	Densidad grano (g/cm ³)
Arenisca	18.1	455	2.66
Berea	13.9	87	2.64

El sistema acuoso 2-API fue filtrado (5 peso% NaCl + 2 peso% KCl + 1 peso% CaCl₂). El sistema hidrocarburo usado fue gasoil. Ambos sistemas fluidos son inyectados en la dirección de producción. El testigo base saturado con agua es armado en celdas de ensayo de un dispositivo de ensayo de respuesta de formación (FRT) Chandler 9000, y es condicionado a temperatura y presión de confinamiento.

Para cada caso, el caudal y el diferencial de presión se miden en ambas caras del testigo base. Cada fluido es bombeado a diferentes rangos de caudal, comenzando con el valor más bajo posible (en algunos casos por debajo de 0.01ml/min). Una vez que se alcanzó la estabilidad, el caudal es incrementado gradualmente ante limitaciones de presión de bombeo.

Una vez que el testigo base es armado en el equipo, se definen las direcciones de caudal de producción e inyección. Los fluidos de bombeo son:

1. Hidrocarburo antes del Tratamiento WSO (K_{Opre}). La permeabilidad del hidrocarburo a saturación de agua irreductible (K_{Owi}), es usada como referencia para la comparación con la permeabilidad del hidrocarburo luego de la inyección del polímero.
2. Solución salina antes del tratamiento WSO (K_{Wpre}). La permeabilidad del agua (2-API) a la saturación de hidrocarburo residual (K_{Wor}), es usada como referencia para la comparación con la permeabilidad al agua luego de la inyección del polímero.
3. La inyección del polímero WSO a 0.5ml/min en la dirección de inyección. El volumen típico inyectado es 5 PV (volúmenes de poro). Luego se deja descansar durante 24 horas.
4. El hidrocarburo es bombeado nuevamente a las tres velocidades de caudal (similares a la inicial). En base a los valores de los diferenciales de presión medidos para cada velocidad de caudal se determina la permeabilidad de hidrocarburo promedio pos-tratamiento (K_{Opos}).
5. Finalmente, la solución salina 2-API es bombeada en la dirección de producción a las tres velocidades de caudal diferentes para obtener la permeabilidad al agua promedio pos-tratamiento (K_{Wpos}).

El factor de Resistencia de la permeabilidad residual (RRF) al agua o al petróleo se determina como sigue:

$$RRF = \frac{\frac{K_{pre}}{\mu_{pre}}}{\frac{K_{pos}}{\mu_{pos}}}$$

En donde: K_{pre} y K_{pos} permeabilidad al hidrocarburo o al agua, medidas pre- o pos-tratamiento WSO. μ_{pre} , μ_{pos} , son viscosidades (de gasoil o agua) pre- y pos-tratamiento. En los ensayos presentes, $\mu_{pre} = \mu_{pos}$. En base a los ensayos de caudal se determinan RRF_w y RRF_o .

Resultados.

Los resultados de los ensayos de caudal llevados a cabo con los testigos base de la formación arenisca y arenisca Berea tratados con la composición WSO son los siguientes:

Ensayo con Arena Berea. Teniendo en cuenta que el ensayo de testigo base de arenisca Berea muestra una inferior permeabilidad y porosidad en comparación con el testigo de formación, se utilizó un *sistema WSO parcialmente bloqueante (0.7% PAM + 0.7% silano reactivo + 1% titanato + 2" KCl)*. Este sistema asegura una adecuada penetración matricial del tratamiento dentro de la roca, así como también una fuerte adherencia a la misma, aún a altas velocidades de caudal.

La Figura 6 muestra la secuencia de bombeo utilizada en el ensayo, en donde la variación de la permeabilidad para cada fluido es en función del tiempo.

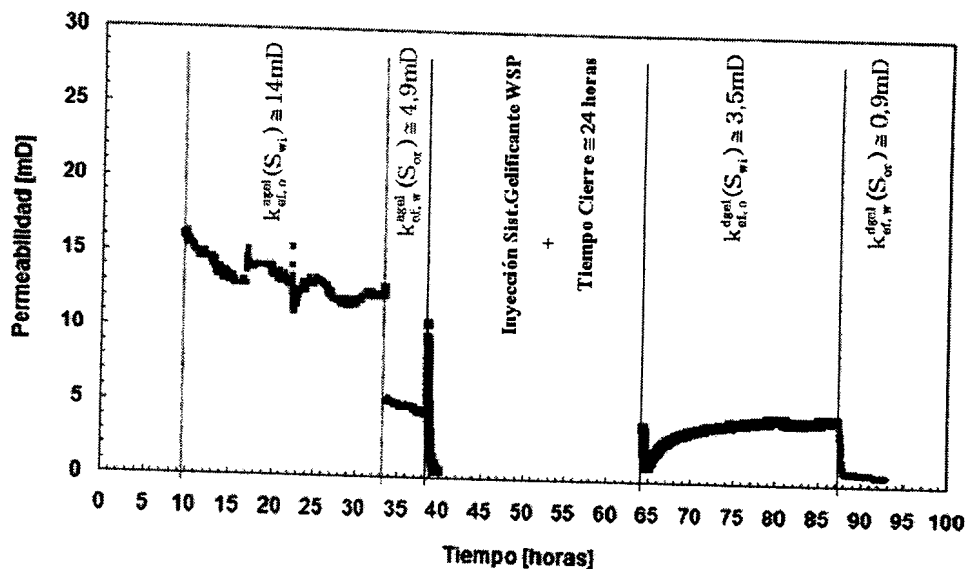


Figura 6

La Tabla 2 resume los valores de permeabilidad promedio, pre- y pos-tratamiento, medidos para agua e hidrocarburo y sus correspondientes factores de resistencia residual RRF .

Tabla 2.

	$K_{pre} \text{ (mD)}$	$K_{pos} \text{ (mD)}$	RRF
Gasoil	14	3.5	4.0
Agua	22	0.9	24.4

Test con testigo de formación. Teniendo en cuenta que el testigo base de arenisca de la formación muestra mayor permeabilidad y porosidad que el testigo base de Berea previamente ensayado, se seleccionó una **composición sellante tipo WSO**. Este sistema muestra buena penetración, adquiriendo alta rigidez una vez activado.

La Tabla 3 resume los valores de permeabilidad promedio, pre- y pos-tratamiento, medidos para agua e hidrocarburo y sus correspondientes factores de resistencia residual RRF .

Tabla 3.

	$K_{pre} \text{ (mD)}$	$K_{pos} \text{ (mD)}$	RRF
Gasoil	284	0.3	946
Agua	65.6	0.006	10935

Adherencia del Polímero. A los fines de evaluar el grado de unión o adherencia del gel a la formación se llevó a cabo un estudio durante el ensayo de caudal con el testigo base de arenisca Berea. Este estudio evalúa el gradiente de presión máxima que el sistema puede resistir.

La presión diferencial aplicada al testigo base mientras se bombean los fluidos de referencia (solución salina 2-API y gasoil) es aumentada gradualmente, generando condiciones de caudal extremas que podrían remover el tratamiento. En base a los datos obtenidos en este ensayo, se puede verificar en la Figura 7 las variaciones de RRF para el petróleo y agua como una función del gradiente de presión aplicado, expresadas en psi/pie. En esta figura se puede observar que el tratamiento WSO de la presente invención no es barrido o arrastrado de la muestra de ensayo aún cuando los gradientes de presión suben a 1000 psi/pie. La relación entre RRF_w y RRF_o se mantiene en el mismo rango ($RRF_w/RRF_o \cong 6$). Un comportamiento similar se observó cuando se ensayaron los testigos de la formación. En este caso, la relación RRF_w/RRF_o fue mantenida entre 10 y 11.5.

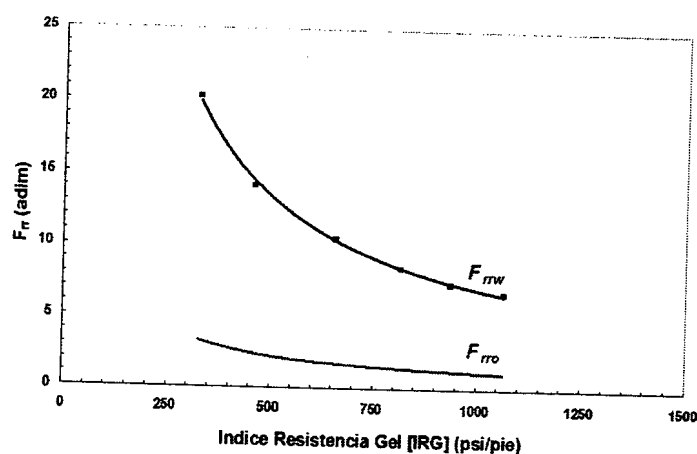


Figura 7

Remoción del bloqueo WSO.

Como parte del estudio llevado a cabo usando el testigo de formación, una vez terminado el ensayo, se inyectó un específico tratamiento de remoción basado en agentes oxidantes. Este tratamiento resulta en una ventaja para el presente sistema WSO, dado que permite recuperar parte de la permeabilidad original de la base o núcleo de la formación tratada dentro de los primeros 15 días de su colocación.

El tratamiento oxidativo es inyectado al testigo base (1.5 volumen de poro), dejándolo actuar durante 2 horas. Luego, la solución salina se inyecta a diferentes velocidades de caudal en la dirección de producción a los fines de determinar el grado de recuperación de permeabilidad. Luego de la inyección del sistema de remoción, el valor promedio K_w aumentó en un factor de 6 con relación al valor de referencia K_{wpos} (desde 0.006 a 0.036 mD). Por lo tanto, RRF_w se redujo de 10935 a aproximadamente 1820.

Descripción detallada de la invención

El sistema de Bloqueo de Agua de la presente invención comprende el uso de una solución acuosa de un medio de alto peso molecular (poliacrilamida parcialmente hidrolizada y no-hidrolizada), un entrecruzador de la familia de los organosilanos que contiene 2 o más grupos amino dispuestos en el mismo sustituyente silano R_n , y un modificador. El modificador se presenta en concentraciones variables para aumentar los rangos de reacción y la consistencia final del gel formado, dependiendo de los tratamientos necesarios para cada pozo específico y la formación bajo intervención. Tales modificadores son quelatos organotitanatos o también tetraalquiltitanatos.

La invención comprende un sistema versátil de Bloqueo de Agua, que puede generar geles sellantes o no sellantes para ser aplicados ya sea en pozos de producción o en pozos de inyección como tratamientos para controlar la producción de agua. La versatilidad del sistema está basada en la posibilidad de formar geles de diferentes consistencias frente a la variación de las concentraciones del polímero (poliacrilamida), entrecruzador (organosilanos) y modificadores (organotitanatos), así como también las variaciones del peso molecular y el grado de hidrólisis de la poliacrilamida usada.

Se forman redes tridimensionales a partir de la reacción entre la poliacrilamida en concentraciones comprendidas entre 0.3 a 4% en la solución acuosa, un entrecruzador, entre 0.1 % a 3% v/v, y un modificador entre 0.1 a 2% v/v. La viscosidad de la solución polimérica inicial es bastante baja, no excediendo los 40 cp @ 300 rpm. Esta condición es esencial para evitar altas presiones de inyección que pueden fracturar la formación tratada.

Tal como es bien conocido, los organotitanatos hidrolizados son utilizados como un agente de croslinking o entrecruzador de una amplia variedad de polímeros tales como silicona. Como resultado, la estructura del gel final es bastante rígida en comparación con la misma estructura en ausencia de titanato.

Entre los posibles alcoxisilanos ensayados como entrecruzadores, el más adecuado es aquel que contiene 2 o más grupos amino en su estructura, de fórmula general R_nSiX_{4-n} , en donde R es alquilo o arilo, grupos no hidrolizables, funcionalizados con 2 o más grupos amino dispuestos en el mismo sustituyente R_n . Tales grupos son aquellos que, por compatibilidad química, interactúan con la poliacrilamida. Los grupos alcoxi son representados por X, y pueden ser metoxi o etoxi, los cuales pueden ser hidrolizados por liberación de alcoholes al medio para formar silanoles. Un oligómero organosilicio con uno o más grupos de amino y alcoxi en cada unidad monomérica debe inclusive ser aplicado como entrecruzador. Los silanoles pueden reaccionar con el modificador mejorando las propiedades del sistema WSO.

Otra de las ventajas de usar silanos en la presente invención es su fuerte interacción con los silicatos y otros minerales presentes en la roca del reservorio. Este efecto ha sido usado extensivamente en la industria del petróleo y el gas para el buen control de migración. Este mismo efecto aumenta la unión o adherencia del sistema WSO a la roca del reservorio lo que fija firmemente el gel WSO a la formación, evitando procesos de barrido.

La Figura 8 representa un posible mecanismo de reacción entre la poliacrilamida y el entrecruzador. Se entiende que el proceso de gelificación se debe llevar a cabo en cuatro etapas asociadas. La primera comprende la hidrólisis de los grupos alcoxi (X) del silano. Inmediatamente luego de la hidrólisis, los silanoles así formados se condensan entre sí eliminando agua. Sin embargo, cuando se calientan en un medio básico (que se crea por la presencia de grupos amina en los silanos) la poliacrilamida es parcialmente hidrolizada y los carboxilatos formados interactúan electrostáticamente con los grupos silanos amina.

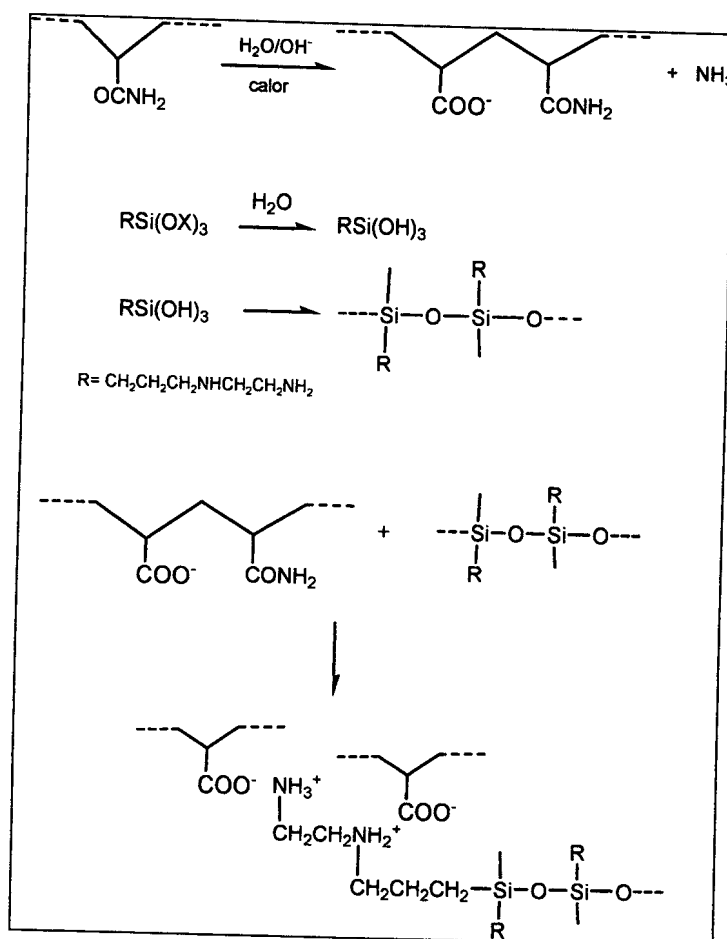


Figura 8

Los geles obtenidos de esta manera son mucho más fuertes con valores de viscosidad más altos que aquellos obtenidos para las formulaciones sin titanatos. La Figura 9 compara un sistema sin modificador y uno que contiene 1% del mismo. Esto es posible de verificar dado que el tiempo de gelificación disminuye en presencia de titanatos y la consistencia se aumenta drásticamente.

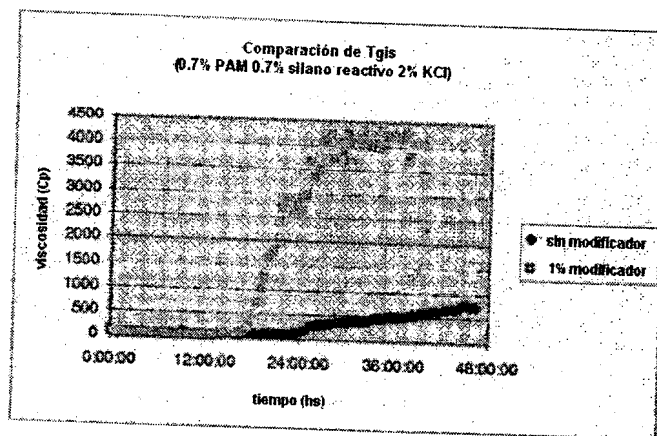


Figura 9

La Figura 10 describe el mecanismo de reacción más probable entre la poliacrilamida, el entrecruzador y el modificador (quelato titanato). En el medio básico, la hidrólisis de los titanatos es mucho más lenta que en un medio ácido. El alcoxítanato formado en la hidrólisis es muy reactivo, combinándose rápidamente con los silanos, pero sus grupos amina continúan interactuando electrostáticamente con los grupos poliacrilamida carboxilato como se describió arriba.

En un medio básico (pH= 12-14) y con ausencia de silano pero con presencia de titanatos, existe un aumento en la viscosidad, pero no formación de gel. Por lo tanto, una molécula de titanato debería interactuar tanto con los carboxilatos formados por la hidrólisis de la poliacrilamida y con otras moléculas de titanato hidrolizado para condensar una con otra. Tales reacciones no son de manera alguna rápidas, ocurriendo sólo después de varias horas.

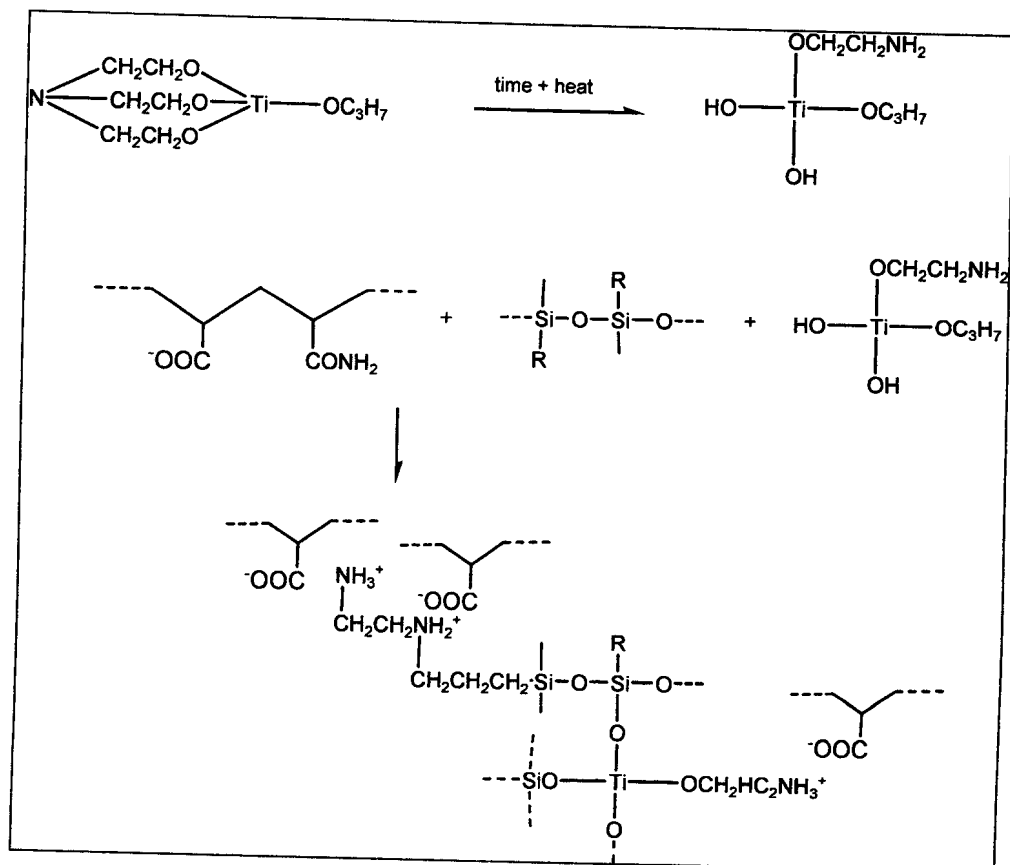


Figura 10

En un medio ácido, en presencia de silano y poliacrilamida, no hay formación de gel, lo que justifica la idea de que la interacción entre el polímero y el silano se hace a través de los grupos de amino del silano. Aquellos grupos en un medio ácido son protonados, lo cual evita que los mismos interactúen con los grupos carboxílicos formados ante la hidrólisis de la poliacrilamida. Sin embargo, si el titanato es agregado a dicho medio ácido, este rápidamente hidroliza y los grupos hidroxilo formados interactúan con los grupos carboxílicos de la poliacrilamida, con la formación de ésteres y generación de la red tridimensional compuesta por polímero y titanato (Figura 11). Esta reacción es casi instantánea.

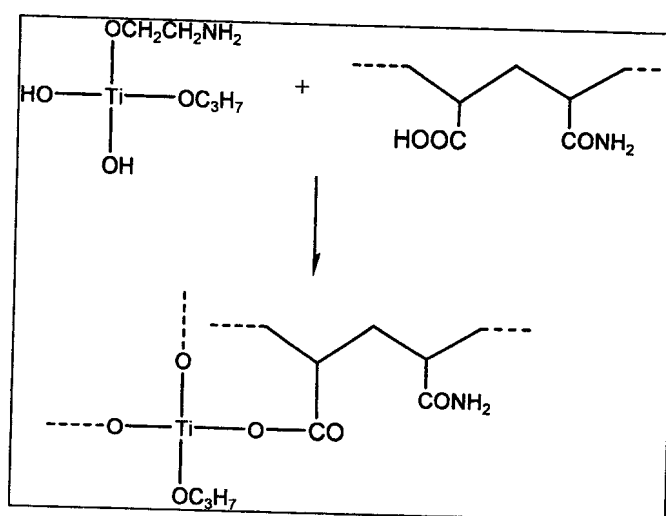


Figura 11

Cuando el sistema de la poliacrilamida, el silano y el titanato es acondicionado a un pH = 7 y sometido a una temperatura de 65°C, no se observa formación de gel durante el período de ensayo (1 semana).

Una ventaja adicional de esta composición es la capacidad de revertir su acción de bloqueo dentro de los primeros 15 días de haber sido preparada si el gel es tratado con una solución al 0.06% p/v de un oxidante fuerte como persulfato de amonio o hipoclorito de sodio. Una vez que el gel WSO ha pasado la quincena, el tratamiento no puede ser atacado por oxidantes o por valores extremos de pH.

El sistema, sin agregados base o ácidos, ha demostrado tener las mismas o mejores propiedades que los geles de Bloqueo de Agua sellantes o no-sellantes existentes. Dependiendo de las formulaciones, se pueden obtener geles no-fluidos altamente deformables (A, de acuerdo con la lista de códigos) hasta geles rígidos (F, de acuerdo con la lista de códigos). El tiempo de gelificación puede variar desde unas pocas horas a más de

dos días, dependiendo de la concentración y tipo del polímero, concentraciones del entrecruzador y el modificador, y la temperatura. Otra ventaja de esta composición es que a temperatura ambiente, el tiempo de gelificación es muy largo, desde 1 a 2 semanas. Esta diferencia en la velocidad de reacción con la temperatura permite que el sistema sea más versátil durante los procedimientos de mezclado y bombeado, mientras que se elimina el riesgo de una prematura y no deseada gelificación.

La siguiente lista presenta los grados de clasificación de consistencia usado para los geles WSO:

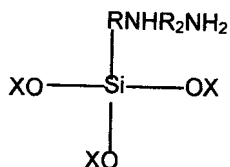
Lista de

Códigos:

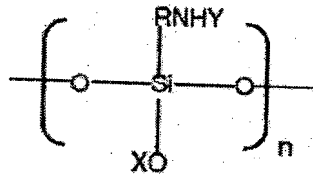
- A: gel apenas fluido. El gel fluye lentamente hacia la tapa de la botella. Una porción importante del gel no fluye ante la inversión.
- B: Gel no fluido altamente deformable. El gel no fluye ante la inversión.
- C: Gel no fluido moderadamente deformable.
- D: Gel no fluido ligeramente deformable. Sólo la superficie se deforma ante la inversión.
- E: Gel rígido. La superficie no se deforma ante la inversión.
- F: Gel muy rígido. Una vibración mecánica, similar a un diapasón, puede sentirse cuando la botella es cerrada.
- G: Gel fluido.
- H: Líquido viscoso.

REIVINDICACIONES

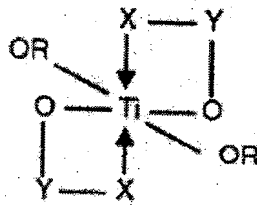
1. La presente invención consiste de un sistema WSO para un parcial o total bloqueo en la producción de agua, aplicado en pozos de producción o inyección. El sistema WSO consiste de una composición acuosa que comprende una mezcla de:
 - a) poliacrilamida o poliacrilamida parcialmente hidrolizada de $2\text{MDa} < P_m < 20\text{MDa}$;
 - b) un compuesto alcoxisilano con dos o más grupos amina unidos a un sustituyente R o un alcoxisilano oligomérico con al menos un grupo de amina o alcaxi en cada unidad monomérica utilizada como entrecruzador.
 - c) un organotitanato usado como modificador.
2. La invención de la reivindicación 1, en donde la concentración de PAM en la solución acuosa es de entre 0.3 y 10% p/v.
3. La invención de la reivindicación 1, en donde la concentración de compuesto alcoxisilano es desde alrededor de 0.1 a 5% p/v.
4. La invención de la reivindicación 1, en donde la concentración de compuesto alcoxitanato es desde 0.1 a 5% p/v.
5. La invención de la reivindicación 1, en donde la viscosidad final no debe ser menor que 500 cp @ 30 rpm.
6. La invención de la reivindicación 1, en donde el compuesto organosilicio es un N-(β aminoR)- γ -aminoR₂trialcoxisilano, en donde R puede ser grupos de alquilo o arilo y OX son los grupos de alcoxi:



7. La invención de la reivindicación 1, en donde el organosilicio es un oligómero conteniendo por lo menos grupos de un amino (RNHY) y alcoxi (OX) en la misma unidad monomérica, en donde Y pueden ser grupos de alquilamina, arilo, alquilo o hidrógeno:



8. La invención de la reivindicación 1, en donde el compuesto organotitanato es un titanato tetraalquilo, $\text{Ti}(\text{OR})_4$, o quelato de titanato representado por la siguiente estructura:



9. La invención de la reivindicación 1, en donde la macromolécula WSP posee un peso molecular de entre 2MDa y 20 MDa.

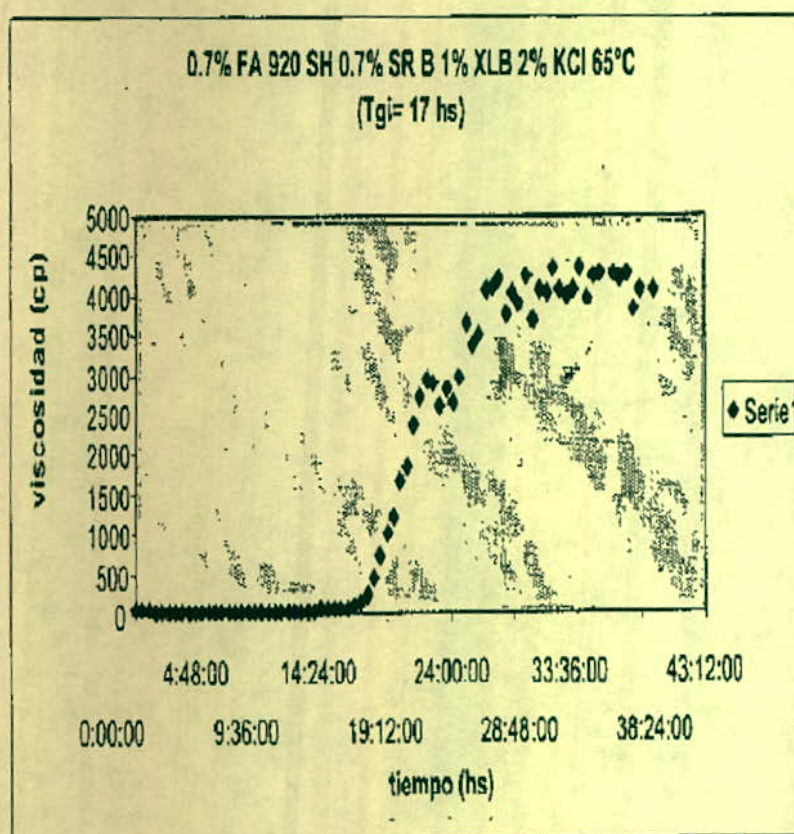
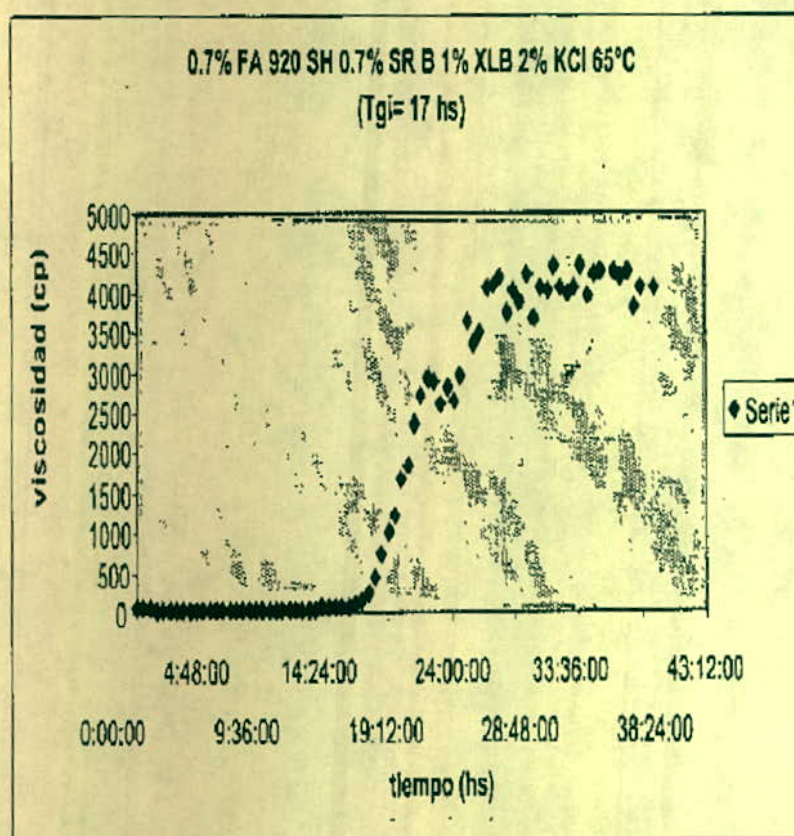
10. La invención de la reivindicación 1, en donde el la macromolécula es poliacrilamida y/o poliacrilamida con un grado máximo de hidrólisis de 50%.

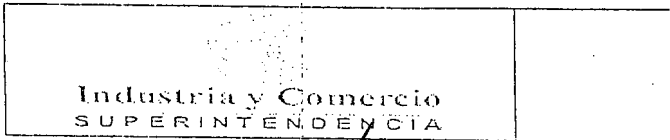
11. La invención de la reivindicación 1, en donde los valores RRF_w superiores a 20 son obtenidos en testigos de núcleo de la formación.

12. La invención de la reivindicación 1, en donde el sistema WSO es inyectado en formaciones con propiedades petrofísicas variables (porosidad y permeabilidad), asegurando una adecuada penetración de la matriz y elevada eficiencia una vez que se ha formado el gel.

13. La invención de la reivindicación 1, en donde el sistema WSO no es barrida de la formación aún a gradientes de presión mayores que 1000 psi/pie.

14. La invención de la reivindicación 1, en donde el sistema WSO puede ser parcialmente removible con el uso de específicos agentes oxidantes (persulfato e hipoclorito) en caso de ser necesario remover el bloqueo generado en la formación durante los primeros 15 días de haberla colocado.





No. 12-014462- -00000-0000
Fecha: 2012-01-31 12:01:02 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 112

PATENTE DE INVENCION ☒ MODELO DE UTILIDAD ☐ Art 33 Decisión 486/00

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

PATENTE DE INVENCION PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

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

DISEÑO INDUSTRIAL ☐ (Art. 119 Decisión 486/00)

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

ESQUEMA DE TRAZADO ☐ (Art. 92 Decisión 486/00)

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