

Señor Director
DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 13-035027- -00002-0000
Fecha: 2013-05-10 16:32:48 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 35

Trámite : 011
Evento : 379
Actuación : 444

Referencia : Expediente No. 13.035.027
Asunto : Solicitud de Patente para **UN AGENTE DE SOSTEN PARA FRACTURAR HIDRÁULICAMENTE UNA FORMACIÓN SUBTERRÁNEA**
Solicitante : **BASF SE**
Clase : C09K 008/062, C09K 008/080
Fecha de solicitud : 21 de Febrero de 2013

RESPUESTA OFICIO No.4947

1. Yo, Oscar CORREA, obrando como apoderado del solicitante en el asunto de la referencia, doy respuesta al Oficio No. **4947**, notificado por fijación en lista de fecha 12 de marzo de 2013.

2. Mediante el Oficio No. **4947** se puso en conocimiento del solicitante el resultado del examen de forma realizado por ese Despacho, requiriéndole para completar los siguientes requisitos:

2.1. **Nuevo Título:** De acuerdo con el resultado del primer examen de forma se requiere presentar un nuevo título que permita identificar la materia de la cual trata la solicitud, ya que el título relacionado no se encuentra con la precisión necesaria para identificar claramente el objeto de la solicitud de patente.

Teniendo en cuenta el requerimiento del examinador, acompaño con este escrito el correspondiente Formulario Único de Modificaciones y Correcciones debidamente diligenciado, por el cual se solicita a este Despacho tener como título de la patente solicitada el siguiente:

“UN AGENTE DE SOSTEN PARA FRACTURAR HIDRÁULICAMENTE UNA FORMACIÓN SUBTERRÁNEA”.

“EXCELENCIA LEGAL EN UN MUNDO SIN FRONTERAS”

BOGOTÁ - Edificio Siski - Carrera 4 No. 72 - 35 - Tel. (57-1) 347 3611 - Fax (57-1) 211 8650 - Fax in U.S.A: (1-305) 675 7743 - COLOMBIA
MEDELLÍN - San Fernando Plaza - Carrera 43 A No. 1 - 50 - Torre Protección Oficina 652 - Tel: (57-4) 604 4794 Ext. 6729 / 6731 - Fax: (57-4) 604 4731- COLOMBIA

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

2.2. **Nuevo resumen:** De acuerdo con el resultado del primer examen de forma se requiere presentar un nuevo resumen que permita precisar el objeto de la invención, sus elementos característicos y el campo de aplicación.

Teniendo en cuenta el requerimiento del examinador y para efectos de la modificación del resumen, acompaño con este escrito el correspondiente Formulario Único de Modificaciones y Correcciones, la página 33 de la descripción y el Extracto para Publicación, que contienen el nuevo resumen de la invención que se tramita en el presente expediente.

2.3. **Contenido técnico de la solicitud empleando las unidades exigidas en el Sistema Internacional (SI):** Siguiendo las sugerencias del examinador, presento nuevo capítulo descriptivo y reivindicatorio, en los cuales se han efectuado las modificaciones necesarias para emplear las unidades exigidas en el Sistema Internacional (SI).

3. Puesto que se han atendido a cabalidad las observaciones hechas por ese Despacho sobre la presente solicitud de patente, atentamente solicito que se continúe su tramitación.

Señor Director,



OSCAR CORREA
C.C. 79.524.634 de Bogotá
T.P.A. No. 71.027

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	Espacio reservado para el adhesivo de radicación
--	--

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
MODIFICACIONES Y/O CORRECCIONES

1. Identificación del Trámite

☐ Error material

☒ Modificación a una Solicitud en trámite

☒ Patente de Invención

☐ Patente de Modelo de Utilidad

☐ Registro de Diseño Industrial

☐ Esquema de Trazado de Circuitos Integrados

2. Datos del solicitante

Persona Natural

☐

Persona Jurídica

☒

BASF SE

Nombre o denominación / Nombre o razón social completa

Nombre representante legal

Tipo de empresa Micro ☐ Pequeña ☐ Mediana ☐ Otra ☐

Documento de identificación: ☐ C.C. ☐ C.E. ☐ NIT ☐ Otro Número _____

Nacionalidad/País de constitución	Dirección y domicilio del titular	Ciudad
Alemania	Ludwigshafen 67056, Alemania	Ludwigshafen
Dirección electrónica		No. Fax
clientes@cavelier.com		2 11 86 50
		Número telefónico
		3 47 36 11

☐ Autorizo expresamente a la Superintendencia de Industria y Comercio para que todas las comunicaciones sean enviadas a través de la dirección de correo electrónico

3. Datos del apoderado:

Apellidos y Nombre
Correa Oscar

Documento de identificación
C.C. 79.524.634

Tarjeta profesional
T.P.A. 71.027

Dirección y domicilio		Ciudad
Carrera 4ª No. 72 –35		Bogotá
Dirección electrónica	No. Fax	Número telefónico
cavelier@cavelier.com	2 11 86 50	3 47 36 11

En caso de haber presentado poder general para asuntos que se adelanten ante la Delegatura de Propiedad Industrial, sírvase indicar el número de su radicación o protocolo de poder general

4. Datos del trámite**Corrección:****Expediente No 13.035.027****Aparece****Debe ser****Modificación:****Modificación al capítulo reivindicatorio.**

De acuerdo con el requerimiento del examinador, presento nuevo capítulo reivindicatorio el cual ha sido modificado empleando las unidades exigidas del Sistema Internacional (SI).

**Modificación al capítulo descriptivo.**

Así mismo, presento un nuevo capítulo descriptivo en el cual también se emplean las unidades exigidas del Sistema Internacional (SI).

**Modificación al resumen.**

De acuerdo con el requerimiento del examinador, presento la página 33 de la descripción y el Extracto para Publicación, que contienen el nuevo resumen de la invención que se tramita en el presente expediente.

**Modificación al Título.**

Solicito respetuosamente a su despacho tener en cuenta que el nuevo título de esta solicitud de patente ha quedado como sigue: **"UN AGENTE DE SOSTEN PARA FRACTURAR HIDRÁULICAMENTE UNA FORMACIÓN SUBTERRÁNEA."**

5. Anexos

Poder, si fuere el caso.



Documento que contiene las modificaciones o correcciones.



Copia de la solicitud y sus anexos en formato magnético.

5

6. Firma	
Nombre y apellidos OSCAR CORREA	Firma 
C.C 79.524.634 de Bogotá	Tarjeta Profesional 71.027

JGG\VCB\WPC16452\ID-242039

23799

UN AGENTE DE SOSTÉN

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere en términos generales a un agente de sostén y a un método para formar el agente de sostén. Más específicamente, la presente invención se refiere a un agente de sostén que comprende una partícula y un recubrimiento dispuesto sobre la partícula, y que se utiliza durante el fracturamiento hidráulico de una formación subterránea.

DESCRIPCION DE LA TECNICA RELACIONADA

Las necesidades locales de energía en los Estados Unidos superan en la actualidad los recursos energéticos de fácil acceso, lo que ha generado una cada vez mayor dependencia de los combustibles importados, tales como el petróleo y el gas. Al mismo tiempo los recursos energéticos actuales de los Estados Unidos son significativamente subutilizados, en parte debido a métodos ineficientes de obtención de petróleo y gas y a un deterioro en la calidad de las materias primas como los combustibles sin refinar derivados del petróleo.

Los combustibles derivados del petróleo son típicamente obtenidos de depósitos del subsuelo a través de una perforación. Los combustibles derivados del petróleo son actualmente obtenidos de yacimientos de baja permeabilidad a través de fracturamiento hidráulico de las formaciones subterráneas, tales como masas de roca con distintos grados de porosidad y permeabilidad. El fracturamiento hidráulico aumenta la producción mediante la creación de fracturas que emanan de la reserva subterránea o pozo, y provee un mayor número de canales de flujo para el combustible derivado del petróleo. Durante el fracturamiento hidráulico, unos fluidos portadores especialmente diseñados son bombeados a alta presión y velocidad hasta el depósito subterráneo para causar fracturas en las formaciones subterráneas. Un agente apuntalante, es decir, un agente de sostén, es mezclado con los fluidos portadores para mantener las fracturas abiertas hasta que el fracturamiento hidráulico se haya completado. El agente de sostén típicamente comprende una partícula y un recubrimiento dispuesto sobre la partícula. El agente de sostén se mantiene en su lugar en las fracturas después que la alta presión se quita, y por lo tanto mantiene abiertas las fracturas para mejorar el flujo de petróleo por el pozo. Por consiguiente, el agente incrementa la obtención de petróleo mediante la creación de un canal de apoyo de alta permeabilidad por el que el petróleo puede fluir.

Sin embargo, muchos agentes de sostén existentes presentan una estabilidad térmica inadecuada para su aplicación a alta presión y a altas temperaturas, por ejemplo, los pozos y depósitos subterráneos que tienen temperaturas superiores a 21,11 °C (70 °F) y presiones, es decir, tensiones de cierre superiores a 51711 KPa (7.500 psi). Como ejemplo de una aplicación a alta temperatura, en todo el mundo, ciertos pozos y depósitos

subterráneos tienen temperaturas de alrededor de 190,55 °C (375 °F) y 282,22 °C (540 °F). Como ejemplo de una aplicación a alta presión, en todo el mundo, ciertos pozos y depósitos subterráneos tienen tensiones de cierre que superan los 82737 KPa (12.000 psi) o incluso los 96527 KPa (14.000 psi). Como tal, muchos agentes existentes que incluyen pinturas, tales como revestimientos epoxi o fenólicos, funden, degradan, y/o cortan la partícula de una manera descontrolada cuando son expuestos a altas presiones y temperaturas. Además, muchos agentes existentes no incluyen agentes activos, tales como microorganismos y catalizadores, para mejorar la calidad del petróleo extraído de los depósitos subterráneos.

Además, muchos agentes de sostén existentes poseen revestimientos que tienen una inadecuada resistencia a la compresión ("*crush strength*"). Es decir, muchos agentes de sostén existentes poseen revestimientos no uniformes que incluyen defectos, tales como lagunas o hendiduras, que contribuyen a la descomposición prematura y/o falla del recubrimiento. Como el revestimiento proporciona típicamente un efecto de amortiguación para el agente de sostén y distribuye uniformemente las altas presiones en torno al agente, la descomposición prematura y/o falla del recubrimiento socava la resistencia a la compresión del agente de sostén. Los agentes aplastados no pueden apuntalar efectivamente las fracturas abiertas, y esto con frecuencia contribuye a las impurezas en el petróleo sin refinar en la forma de partículas de polvo.

Por otra parte, muchos agentes de sostén existentes presentan también patrones de consolidación impredecibles y sufren de una inadecuada permeabilidad en los pozos, es decir, en el grado en que el agente permite el flujo del petróleo. Es decir, muchos agentes de sostén existentes tienen una menor permeabilidad e impiden el flujo de petróleo. Además, muchos agentes de sostén existentes están consolidados en paquetes agregados, casi sólidos, no permeables e impiden el adecuado flujo y adquisición de petróleo en los depósitos subterráneos.

Además, muchos agentes de sostén existentes no son compatibles con los fluidos portadores poco viscosos que presentan una viscosidad inferior a aproximadamente 3 Pa.s (3.000 cps) a 80 °C. Los fluidos portadores de baja viscosidad son típicamente bombeados a los pozos a mayores presiones que los fluidos portadores de alta viscosidad para asegurar la correcta fractura de la formación subterránea. Por consiguiente, muchos de los revestimientos existentes fallan mecánicamente, es decir, cortan la partícula cuando son expuestos a altas presiones o reaccionan químicamente con fluidos portadores de baja viscosidad y se degradan.

Finalmente, muchos de los agentes de sostén existentes se recubren mediante procesos de recubrimiento muy costosos y, por lo tanto, contribuyen a incrementar los costos de producción. Es decir, muchos de los agentes de sostén existentes requieren múltiples capas de recubrimientos, lo que se traduce en procesos de recubrimiento costosos y que consumen mucho tiempo.

Debido a las deficiencias de los agentes de sostén existentes, se presenta la oportunidad de proveer un mejor agente de sostén.

SÍNTESIS DE LA INVENCION Y VENTAJAS

La presente invención proporciona un agente de sostén para la fracturación hidráulica de una formación subterránea. La invención proporciona también un método para formar el agente compuesto por una partícula y el recubrimiento de poliamida-imida dispuesta sobre la partícula. El método comprende las etapas de proporcionar la partícula, proveer el recubrimiento de poliamida-imida y recubrir la partícula con el recubrimiento de poliamida-imida. Se proporciona también un método de fraccionamiento hidráulico de una formación subterránea.

Ventajosamente, el agente de sostén de la presente invención mejora el rendimiento de los agentes existentes. El rendimiento del agente se puede atribuir al recubrimiento de poliamida-imida. Además el agente de sostén de la presente invención se forma eficazmente requiriendo pocos recursos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención incluye un agente de sostén, un método para formar o para preparar el agente de sostén, un método para fracturar hidráulicamente una formación subterránea y un método para filtrar un fluido. El agente de sostén se suele utilizar, junto a un fluido portador, para fracturar hidráulicamente una formación subterránea que define un depósito subterráneo (por ejemplo, un pozo o depósito en sí mismo). En este caso, el agente de sostén mantiene abiertas las fracturas en la formación subterránea después de la fractura hidráulica. Además, el agente de sostén también puede ser usado para filtrar petróleo sin refinar, por ejemplo, petróleo crudo, en fracturas para mejorar la calidad de la materia prima para las refinerías. Sin embargo, se puede apreciar que el agente de sostén de la presente invención puede también tener aplicaciones más allá del fracturamiento hidráulico y el filtrado de petróleo crudo, incluyendo, pero no limitándose, a la filtración de agua y de turba artificial.

El agente de sostén comprende una partícula y un recubrimiento de poliamida-imida dispuesta sobre la partícula. Tal como se usa en la presente, el término "dispuestas sobre" comprende el revestimiento de poliamida-imida dispuesto alrededor de la partícula, así como también, abarca tanto la cobertura parcial como total de la partícula por el recubrimiento de poliamida-imida. El recubrimiento de poliamida-imida se dispone sobre la partícula en una medida suficiente como para cambiar las propiedades de la partícula, por ejemplo, para formar una partícula con un recubrimiento de poliamida-imida que puede ser utilizado eficazmente como agente de sostén. Como tal, cualquier muestra del agente de sostén incluye típicamente las partículas con su recubrimiento de poliamida-imida, y el recubrimiento de poliamida-imida se dispone típicamente sobre una superficie lo suficientemente grande de cada partícula de forma tal que el agente pueda efectivamente apuntalar las fracturas abiertas en las formaciones subterráneas durante y después del

fracturamiento hidráulico, filtrado de petróleo crudo, etc. El recubrimiento de poliamida-imida se describe también a continuación.

Si bien la partícula puede ser de cualquier tamaño, la partícula típicamente tiene una distribución de tamaño de partícula de malla 10 a 100, o más típicamente de malla 20 a 70, medido de acuerdo con las técnicas de medición estándar usando las series Sieve de los Estados Unidos. Es decir, la partícula tiene típicamente un tamaño de 149 μm a 2.000 μm , más típicamente de 210 μm a 841 μm . Las partículas con tales tamaños permiten que sea necesaria una menor cantidad de cubierta de poliamida-imida, permiten también que el recubrimiento de poliamida-imida pueda ser aplicada a una partícula con menor viscosidad, y permiten al recubrimiento de poliamida-imida disponerse sobre las partículas con una mayor uniformidad e integridad en comparación con partículas de otros tamaños.

Si bien la forma de la partícula no es crucial, aquellas que presentan una forma esférica típicamente presentan un pequeño incremento en viscosidad en la composición de fracturamiento hidráulico comparado con las partículas de otras formas, tal como se divulga en más detalle a continuación. La composición de fracturamiento hidráulico es una mezcla que contiene el fluido portador y el agente de sostén. Típicamente, la partícula es redonda o medianamente esférica.

La partícula típicamente contiene menos de 1 parte en peso de humedad, en base a 100 partes en peso de la partícula. Las partículas que contienen una cantidad mayor que 1 parte en peso de humedad, típicamente interfieren con las técnicas de medición e impiden un recubrimiento uniforme de la partícula con poliamida-imida.

Partículas adecuadas a los fines de la presente invención incluyen cualquier partícula conocida para su uso durante el fracturamiento hidráulico, filtración de agua, o la preparación de turba artificial. Ejemplos no limitantes de partículas incluyen minerales, cerámicas tales como partículas de cerámica sinterizada, arena, cáscaras de nuez, grava, desechos de minería, las cenizas del carbón, piedras, escoria de fundición, tierra de diatomeas, carboncillos aplastados, micas, aserrín, astillas de madera, partículas de resina, partículas poliméricas, y sus combinaciones. Se debe tener en cuenta que otras partículas que no se mencionan en la presente son también aptas para los propósitos de la presente invención.

La arena es una partícula preferida y, cuando se aplica en esta tecnología, se conoce comúnmente como frac o fracturación de arena. Ejemplos de arena adecuados incluyen, entre otros, arena de Arizona, arena de Wisconsin, arena de Badger, arena de Brady y arena de Ottawa. Basados en el costo y la disponibilidad, materiales inorgánicos como la arena o las partículas de cerámica sintética pueden ser preferentemente usados para aplicaciones que no requieren filtración.

Un ejemplo específico de una arena adecuada para usarse como partícula para los propósitos de la presente invención es la arena de Arizona. Esta arena se encuentra

comercialmente disponible en BASF Corporation de Parque Florham, Nueva Jersey. La arena de Arizona es un grano natural derivado de la meteorización y la erosión de rocas preexistentes. Como tal, esta arena es, típicamente, gruesa y más o menos esférica. Otro ejemplo concreto de arena apropiada para su uso como partícula a los efectos de esta invención es la arena de Ottawa, disponible comercialmente en la compañía estadounidense denominada Silica de Berkeley Springs, WV. Sin embargo, otro ejemplo concreto de arena apropiada para su uso como partícula para la presente invención es la arena de Badger, disponible comercialmente en la Corporación minera de Badger en Berlín, WI. Arenas particularmente preferidas para su aplicación en esta invención son arenas de Ottawa y de Badger. Se pueden usar arenas de Ottawa y de Badger de varios tamaños, tales como 30/50, 20/40, 40/70 y 140/70.

Ejemplos específicos de partículas de cerámica sinterizada adecuadas incluyen, entre otros, óxido de aluminio, sílice, bauxita, y sus combinaciones. La partícula de cerámica sinterizada puede incluir también aglutinantes similares a la arcilla.

También se puede incluir un agente activo en la partícula. En este contexto, agentes activos apropiados incluyen, entre otros, compuestos orgánicos, microorganismos, y catalizadores. Ejemplos específicos de microorganismos incluyen, entre otros, microorganismos anaeróbicos, aeróbicos y la combinación de ambos. Un tipo de microorganismo adecuado para los propósitos de la presente invención se encuentra disponible comercialmente a partir de LUCA Technologies of Golden, Colorado. Ejemplos específicos de catalizadores adecuados incluyen catalizadores de craqueo catalítico fluido, catalizadores de hidrotratamiento, y sus combinaciones. Los catalizadores de craqueo catalítico fluido son generalmente seleccionados para aplicaciones que requieran la producción de gas y/o gasolina a partir de petróleo crudo. Los catalizadores de hidrotratamiento suelen ser elegidos para aplicaciones que requieran la producción de gasolina y/o kerosene a partir de petróleo crudo. Se puede apreciar asimismo que otros catalizadores, orgánicos e inorgánicos, que no se mencionan en la presente pueden también resultar adecuados para los fines de la presente invención.

Tales agentes activos adicionales son típicamente preferidos para aplicaciones que requieren filtración. A modo de ejemplo, la arena y las partículas de cerámica sinterizada son usados típicamente como partículas de apoyo y para mantener las fracturas de la formación subterránea abiertas que marca el depósito del subsuelo, y, como agente activo, los microorganismos y los catalizadores son útiles para remover las impurezas del petróleo crudo o el agua. Por lo tanto una combinación de arena/partículas de cerámica sinterizada y microorganismos / catalizadores como agentes activos son particularmente preferidos para el filtrado de petróleo crudo o agua.

Partículas adecuados a los fines de la presente invención pueden incluso estar formadas a partir de resinas y polímeros. Ejemplos específicos de resinas y polímeros para la partícula incluyen, entre otros, poliuretanos, policarbodimidas, poliureas, acrílicos,

polivinilpirrolidonas, acrilonitril-butadieno estirenos, poliestireno, cloruro de polivinilo, plásticos fluorados, polisulfuros, nylon, poliamida-imidas, y sus combinaciones.

Tal como se indica anteriormente, el agente de sostén incluye el recubrimiento de poliamida imida dispuesto sobre la partícula. Este recubrimiento se selecciona en función de las propiedades deseadas y las condiciones de operación del agente esperadas. El recubrimiento de poliamida-imida puede proporcionar a la partícula la protección a las altas presiones y temperaturas de operación en la formación subterránea y/o depósito subterráneo. Además, el recubrimiento de poliamida-imida puede proteger a la partícula contra la tensión de cierre ejercida por la formación subterránea. El recubrimiento de poliamida-imida puede también proteger a la partícula de las condiciones ambientales y minimizar la desintegración y/o desempolvar la partícula. En algunas formas de realización, el recubrimiento de poliamida imida puede también aportar al agente de sostén una deseada reactividad química y/o capacidad de filtración.

El recubrimiento de poliamida-imida comprende el producto de reacción de un isocianato y un componente reactivo con isocianato. Más específicamente, el recubrimiento de poliamida amida comprende típicamente el producto de reacción del isocianato y el componente reactivo con isocianato que comprende un anhídrido de ácido carboxílico, tal como se describe adicionalmente a continuación. El isocianato típicamente se selecciona de manera tal que estén optimizadas las propiedades físicas del recubrimiento de poliamida imida, tales como la dureza, resistencia, tenacidad, fluidez y la fragilidad.

El isocianato puede ser cualquier tipo de isocianato conocido por aquellas personas con experiencia en la técnica. El isocianato puede ser un poliisocianato que tiene dos o más grupos funcionales, por ejemplo, dos o más grupos funcionales NCO. Los isocianatos adecuados para los propósitos de la presente invención incluyen, entre otros, hidrocarburos alifáticos e isocianatos aromáticos. En diversas formas de realización, el isocianato se selecciona entre el grupo de diisocianatos de difenilmetano (MDI), diisocianato de difenilmetano polimérico (IDMp), diisocianato de difenilmetano hexametileno (IDH), diisocianatos de isoforona (IPDI), y sus combinaciones.

El isocianato puede ser un polímero de isocianato. El prepolímero de isocianato suele ser un producto de reacción entre un isocianato y un poliol y/o poliamina. El isocianato utilizado en el polímero puede ser cualquier isocianato tal como se describe anteriormente. El poliol usado para formar el prepolímero es seleccionado típicamente de entre un grupo de etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol, biopolioles, y sus combinaciones. La poliamina utilizada para formar el prepolímero es típicamente seleccionada de entre un grupo de etilendiamina, toluendiamina, diaminodifenilmetano y poliaminas polimetilenas y polifenilenas, aminoalcoholes, y sus combinaciones. Ejemplos de aminoalcoholes adecuados incluyen etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, y sus

combinaciones.

Isocianatos específicos que se pueden utilizar para preparar el recubrimiento de poliamida imida incluyen, entre otros, diisocianato de toluileno; diisocianato de 4,4'-difenilmetano; diisocianato de m-fenileno; diisocianato de 1,5-naftaleno; 4-cloro-1; diisocianato de 3-fenileno; diisocianato de tetrametileno; diisocianato de hexametileno; diisocianato de 1,4-diciclohexilo; diisocianato de 1,4-ciclohexilo; triisocianato de 2,4,6-toluileno; 2,4-diisocianato de 1,3-diisopropilfenileno; 2,4-diisocianato de 1-metil-3,5-dietilfenileno; 2,4-diisocianato de 1,3,5-trietilfenileno; 2,4-diisocianato de 1,3,5-triisopropilfenileno; 4,4'-diisocianato de 3,3'-dietil-bifenil; 4,4'-diisocianato de 3,5,3',5'-tetraetil-difenilmetano; 4,4'-diisocianato de 3,5,3',5'-tetraisopropildifenilmetano; 2,5-diisocianato de 1-etil-4-etoxi-fenilo; 2,4,6-triisocianato de 1,3,5-trietil benceno; 2,4,6-triisocianato de 1-etil-3,5-diisopropil benceno y 2,4,6-triisocianato de 1,3,5-triisopropil benceno. Otros recubrimientos de poliamida imida adecuados pueden también ser preparados a partir de diisocianatos aromáticos o isocianatos que tengan uno o dos arilos, alquilos, araquilos o sustituyentes de alcoxi donde por lo menos uno de esos sustituyentes tenga por lo menos dos átomos de carbono. Ejemplos específicos de isocianatos adecuados incluyen LUPRANATE® L5120, LUPRANATE® M, LUPRANATE® ME, LUPRANATE® MI, LUPRANATE® M20, y LUPRANATE® M70, todos comercialmente disponibles en el mercado de BASF corporación de Florham Park, NJ.

En una forma de realización particularmente preferida, el isocianato es un isocianato polimérico, tal como el LUPRANTE® M20. El LUPRANTE® M20 cuenta con diisocianato de difenilmetano polimérico y tiene un contenido de NCO del 31,5 por ciento en peso.

Típicamente, la cantidad de isocianato que reacciona con el componente reactivo con isocianato para formar el recubrimiento de poliamida imida es de 0,01 a 14, más típicamente de 0.05 a 10 y aún más típicamente de 0,1 a 3,5, por ciento del peso, en base a 100 partes por peso en el agente de sostén. Por supuesto, la cantidad de isocianato que reacciona con el componente reactivo con isocianato para formar el recubrimiento de poliamida imida puede variar fuera de los rangos anteriores, pero suele ser tanto valores enteros como decimales dentro del rango de 0,01 a aproximadamente 14 por ciento del peso, en base a 100 partes por peso del agente de sostén.

Tal como se describe anteriormente, el isocianato se hace reaccionar con el componente reactivo con isocianato. Típicamente, el componente reactivo con isocianato comprende el anhídrido del ácido carboxílico. El componente reactivo con isocianato puede comprender uno o más anhídridos de ácidos carboxílicos. Una forma de realización preferida del componente reactivo con isocianato comprende un anhídrido del ácido carboxílico aromático. Anhídridos de ácido carboxílico aromáticos incluyen, entre otros, anhídrido trimetílico y dianhídrido piromelítico. En una forma de realización, el anhídrido del ácido carboxílico aromático es dianhídrido piromelítico. En otra forma de realización, el

anhídrido de ácido carboxílico aromático es una mezcla de dianhídrido piromlítico y anhídrido trimelítico. Típicamente, el anhídrido del ácido carboxílico aromático es el anhídrido trimelítico. El anhídrido del ácido carboxílico se puede hacer reaccionar para formar el recubrimiento de poliamida imida, en una cantidad de 0,06 a 14, típicamente de alrededor de 0,08 a 10, y más típicamente de 0,1 a 8 por ciento del peso, en base a 100 partes por el peso del agente del sostén. Por supuesto, la cantidad de anhídrido de ácido carboxílico que reacciona con el isocianato para formar el recubrimiento de poliamida imida puede variar fuera de los rangos anteriores, pero suelen ser valores enteros o decimales comprendidos entre el 0,06 y el 14 por ciento, en base a 100 partes por peso del agente de sostén.

El componente reactivo con isocianato puede comprender el producto de la reacción entre el anhídrido del ácido carboxílico y una amina. Típicamente, la amina se selecciona entre el grupo de las aminas poliéter, silanos amino y sus combinaciones. Un grupo amino funcional de la amina típicamente reacciona con un grupo anhídrido funcional del anhídrido del ácido carboxílico para formar una unión imida. La amina se conoce comúnmente en la materia como compatibilizador, flexibilizador, promotor de adhesión, agente de acoplamiento, y/o aditivo de resina para mejorar diversas propiedades del rendimiento del recubrimiento de poliamida imida, tales como la reducción de la fragilidad. Típicamente, la amina se hace reaccionar, para formar el recubrimiento de poliamida imida, en una cantidad de 0,001 a 5, más comúnmente de 0,01 a 2, o aún más común de 0,05 a 1 por ciento del peso, en base a 100 partes por peso del agente de sostén. Por supuesto, la cantidad de amina que reacciona para formar el recubrimiento de poliamida imida puede variar fuera de los rangos anteriores, pero suelen ser valores enteros o fraccionarios comprendidos entre 0,001 a 5 por ciento del peso, en base a 100 partes por peso del agente de sostén.

La amina poliéter de la presente invención reacciona químicamente con el anhídrido del ácido carboxílico. Más específicamente, el grupo amino funcional de la amina poliéter reacciona con el grupo anhídrido funcional del anhídrido del ácido carboxílico para formar un producto de reacción que tiene una vinculación imida así como la funcionalidad de poliéter. A su vez, el producto de reacción reacciona químicamente aún más con el isocianato para formar el recubrimiento de poliamida imida con funciones de poliéter.

Típicamente, la amina poliéter incluye el grupo funcional amino unido a un núcleo de poliéter. La columna vertebral del poliéter está formada por un óxido de alquileo, como el óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. La amina poliéter puede ser una amina mono, una diamina y/o una triamina. El grupo funcional amino puede ser primario, secundario o terciario. Un ejemplo concreto de una amina poliéter adecuada es JEFFAMINE® D-400, es decir, polioxipropilendiamina, disponible comercialmente en Huntsman de The Woodlands, TX. JEFFAMINE® D-400 es una

diamina. Más específicamente JEFFAMINE® D-400 es un poliéter central que presenta dos grupos primarios funcionales unidos al mismo. JEFFAMINE® D-400 tiene un peso molecular de alrededor de 430.

El silano amino de la presente invención reacciona químicamente con el anhídrido del ácido carboxílico. Más específicamente, el grupo amino funcional del silano amino reacciona con el grupo anhídrido funcional del anhídrido de ácido carboxílico para formar un producto de reacción que tiene un enlace iida y la funcionalidad del silano. A su vez, el producto de reacción reacciona químicamente con el isocianato para formar el recubrimiento de poliamida imida con la funcionalidad del silano. La funcionalidad del silano mejora la unión química del recubrimiento de poliamida imida a la partícula.

Ejemplos de silanos aminos incluyen, entre otros, gamma-aminopropiltriethoxisilano, gamma-aminopropilsilsesquioxano, aminoorganosilano modificado, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, silanos funcionales triamino, bis-(gamma-trimethoxysililpropil) amina, silano poliazamida, delta-aminoneohexiltrimetoxisilano, N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropilmetildimetoxisilano, delta-aminoneohexilmetildimetoxisilano, N-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano y sus combinaciones. Ejemplos específicos de amino silanos adecuados incluyen, entre otros, Silquest™ A1100, Silquest™ 1106, Silquest™ A1108, A1110 Silquest™,™ Silquest A1120, A1130 Silquest™,™ Silquest A1170, A1387 Silquest™,™ A1637 Silquest, Silquest™ A2120, A2639 Silquest™ y Silquest™ Y9669, todos ellos disponibles en el mercado de Momentive Performance Materials en Albany, NY. Un silano amino particularmente adecuado es el Silquest™ A1100, es decir, gamma-aminopropiltriethoxisilano. Otro amino silano particularmente adecuado es Silquest™ A1120, es decir, N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxisilano.

El componente reactivo con isocianato también puede incluir un catalizador. El catalizador se puede usar para catalizar la reacción entre el anhídrido del ácido carboxílico, el isocianato y/o la amina. Por ejemplo, el catalizador puede ser usado para reducir la temperatura a la que el anhídrido de ácido carboxílico y el isocianato reaccionan químicamente. El componente reactivo con isocianato puede opcionalmente incluir más de un catalizador. El catalizador puede tratarse de cualquier catalizador adecuado o mezclas de catalizadores conocidos en la materia. Los catalizadores adecuados a los fines de la presente invención incluyen típicamente aminas catalíticas, como las aminas catalíticas primarias, secundarias y terciarias, cíclicas o acíclicas. Un ejemplo específico de un catalizador adecuado es la trietilamina, una amina terciaria, disponible comercialmente en BASF Corporation de Florham Park, NJ. El catalizador puede estar presente en el agente de sostén en cualquier cantidad suficiente como para catalizar la reacción entre el anhídrido de ácido carboxílico, el isocianato y/o la amina. El catalizador está típicamente presente en el agente de sostén en una cantidad de alrededor de 0,0001 a 10, más típicamente de 0,0015 a 5, y aún más generalmente de 0,001 a 2 por ciento del

peso, en base a 100 partes por peso del agente de sostén. Por supuesto, la cantidad de catalizador presente en el agente de sostén puede variar fuera de los rangos anteriores, pero suelen ser valores enteros o fraccionarios comprendidos entre 0,0001 y 10 por ciento del peso, en base a 100 partes por peso del agente de sostén.

El componente reactivo con isocianato puede incluir además aditivos. Los aditivos adecuados incluyen, entre otros, agentes tensioactivos, agentes espumante, humectantes, agentes bloqueadores, colorantes, pigmentos, diluyentes, disolventes, aditivos funcionales especializados, tales como antioxidantes, estabilizadores ultravioletas, biocidas, promotores de adhesión, agentes antiestáticos, retardadores de fuego, fragancias, y sus combinaciones. Por ejemplo, un pigmento que permite que el recubrimiento de poliamida-imida pueda ser evaluado visualmente en cuanto a su grosor e integridad y provee varias ventajas de marketing. Además, los agentes espumantes físicos y químicos son generalmente seleccionados para recubrimientos de poliamida-imida que requieran la formación de espuma. Es decir, en una preparación, el recubrimiento puede comprender un recubrimiento de espuma dispuesta sobre la partícula. Una vez más, se ha de comprender que la expresión "dispuesta sobre" implica tanto la cobertura total como parcial de la partícula por el recubrimiento de poliamida-imida, un recubrimiento de espuma en este caso. El recubrimiento de espuma es generalmente útil para aplicaciones que requieren un mayor contacto entre el petróleo crudo y el agente de sostén. Es decir, el revestimiento de espuma típicamente define microcanales y genera una mayor área de contacto entre el petróleo crudo y el catalizador y/o microorganismos.

Tal como se describe anteriormente, el recubrimiento de poliamida-imida comprende el producto de la reacción del isocianato y el componente reactivo con isocianato que comprende el anhídrido de ácido carboxílico. Más específicamente, el recubrimiento de poliamida-imida es un polímero que comprende enlaces amida y conexiones imidas. Los enlaces amida se forman comúnmente a partir de la reacción química del isocianato y un grupo funcional de ácido carboxílico del anhídrido de ácido carboxílico. Los vínculos imida se forman típicamente de una reacción química del isocianato y un grupo funcional del anhídrido del ácido carboxílico. Sin embargo, se debe comprender que los enlaces amida y los vínculos imida del recubrimiento de poliamida-imida pueden formarse a partir de otros reactivos y otras reacciones químicas. Típicamente, el recubrimiento de poliamida-imida tiene, como su nombre lo indica, una sinergia positiva de las propiedades tanto de la amida y conexiones-imidas, tales como durabilidad, resistencia, capacidad de ser derretida, resistencia a las temperaturas extremas y amplia resistencia química.

El recubrimiento de poliamida-imida típicamente se selecciona para aplicaciones que requieren una excelente estabilidad de recubrimiento y adherencia a la partícula. Además, el recubrimiento de poliamida-imida es típicamente seleccionado en base a las

propiedades deseadas y condiciones esperadas de funcionamiento de una aplicación en partículas. Como ejemplo, el recubrimiento de poliamida-imida es particularmente importante cuando el agente de sostén se expone a una compresión significativa y/o fuerzas de cizallamiento, y temperaturas superiores a 500°C en la formación subterránea y/o depósito subterráneo se define por la formación. El recubrimiento de poliamida-imida es generalmente viscoso o de naturaleza sólida, dependiendo del peso molecular. Cualquier recubrimiento de poliamida-imida podrá utilizarse para los fines de la presente invención. El recubrimiento de poliamida-imida está típicamente presente en el agente de sostén en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 20, más típicamente de alrededor de 0,5 a 7,5, y más típicamente aún de 1,0 a 6,0 por ciento del peso en base a 100 partes por peso de la partícula. Por supuesto, la cantidad presente de recubrimiento de poliamida-imida en el agente de sostén puede variar fuera de los rangos anteriores, pero suelen ser valores comprendidos entre el 0,1 y el 20 por ciento del peso, en base a 100 partes por peso de la partícula.

El recubrimiento de poliamida-imida se puede formar in situ, donde el recubrimiento de poliamida-imida es dispuesto sobre la partícula durante la formación del recubrimiento de poliamida-imida. Dicho de otro modo, los componentes del recubrimiento de poliamida-imida se combinan típicamente con las partículas y el recubrimiento de poliamida-imida queda dispuesto sobre la partícula.

Sin embargo, en una forma de realización, un recubrimiento de poliamida-imida se forma y algún tiempo después se aplica, por ejemplo, mezclada con la partícula y se expone a temperaturas superiores a 100°C para cubrir la partícula y la forma del agente de sostén. Ventajosamente, esta modalidad permite que el recubrimiento de poliamida-imida sea formado en una localización diseñada para manejar productos químicos, bajo control de personal con experiencia en el manejo de tales productos. Una vez formado, el recubrimiento de poliamida-imida puede ser transportado a otro lugar, aplicado a la partícula, y calentado. Existen numerosas ventajas logísticas y prácticas asociadas con esta forma de realización. Por ejemplo, si el recubrimiento de poliamida-imida se aplica a la partícula, por ejemplo, arena fraccionada, el recubrimiento de poliamida-imida se puede aplicar inmediatamente después de la fabricación de la arena fraccionada, cuando la arena fraccionada está todavía a alta temperatura, eliminando la necesidad de recalentar el recubrimiento de poliamida-imida y la arena fraccionada, reduciendo así la cantidad de energía necesaria para formar el agente de sostén.

En otra forma de realización, el componente reactivo con isocianato, tal como el anhídrido trimetílico, y el isocianato, como el isocianato polimérico, se hacen reaccionar para formar el recubrimiento de poliamida-imida en una solución. La solución cuenta con un solvente como la acetona. La viscosidad de la solución es controlada por la estequiometría, reactivos monofuncionales y un nivel de polímeros sólidos. Después de que la poliamida-imida se forma en la solución, la solución se aplica a la partícula. El

solvente se evapora dejando el recubrimiento de poliamida-imida dispuesta sobre la partícula. Una vez que el recubrimiento de poliamida imida está dispuesta sobre la partícula para formar el agente de sostén, el agente debe ser calentado para que se entrecruce el recubrimiento de poliamida-imida. En términos generales, la reticulación, que ocurre como resultado del calentamiento, optimiza las propiedades físicas del recubrimiento de poliamida-imida.

El recubrimiento de poliamida-imida también puede ser definido como una liberación controlada. Es decir, el recubrimiento de poliamida-imida puede disolverse sistemáticamente, hidrolizarse de manera controlada, exponer físicamente la partícula al petróleo de los yacimientos subterráneos. El recubrimiento de poliamida-imida típicamente se disuelve gradualmente en forma constante durante un período de tiempo predeterminado para reducir el espesor del recubrimiento de poliamida-imida. Esta forma de forma de realización es especialmente útil para aplicaciones que utilizan el agente activo, como microorganismos y/o catalizador. Es decir, el recubrimiento de poliamida-imida se libera típicamente de forma controlada para aplicaciones que requieren la filtración de combustibles derivados del petróleo o el agua.

El recubrimiento de poliamida-imida puede exhibir una excelente resistencia a la humectación en presencia de agua, como fue medido de acuerdo a métodos estándar de medición de ángulos de contactos conocidos en la materia. El recubrimiento de poliamida-imida puede tener un ángulo de contacto de más de 90° y se puede categorizar como hidrofóbica. Por consiguiente, el agente de sostén de una forma de realización parcial puede flotar en los depósitos subterráneos y es útil para aplicaciones que requieren recubrimientos de espuma.

El recubrimiento de poliamida-imida de la presente invención puede ser reticulado, donde se cura antes de bombear el agente de sostén al depósito subterráneo, o el recubrimiento de poliamida -imida se puede curar, por lo cual el recubrimiento de poliamida-imida se cura en el depósito subterráneo debido a las condiciones inherentes a la misma. Estos conceptos se describen a continuación.

El agente de sostén de la presente invención puede comprender a la partícula encapsulada con una cubierta de poliamida-imida reticulada. La cubierta reticulada de poliamida-imida típicamente provee una resistencia a la compresión, o resistencia, para el agente de sostén e impide la aglomeración del agente. Dado que el recubrimiento de poliamida-imida reticulado es curado antes que el agente de sostén se bombee al depósito subterráneo, el agente de sostén típicamente no se aplasta y no se aglomera, aunque esté sometido a alta presión y temperatura.

De manera alternativa, el agente de sostén de la presente invención puede comprender la partícula encapsulada con un recubrimiento de poliamida-imida curable. El recubrimiento de poliamida-imida curable típicamente se consolida y cura en el subsuelo. El recubrimiento de poliamida-imida curable típicamente no es reticulado, es decir,

curado, o parcialmente reticulado antes de que el agente sea bombeado en el depósito subterráneo. En cambio, el recubrimiento de poliamida-imida curable típicamente se cura bajo alta presión y temperatura en el depósito subterráneo. Los agentes de sostén que comprenden a la partícula encapsulada con el recubrimiento curable de poliamida imida se usan a menudo bajo condiciones de alta presión y temperatura.

Además, los agentes de sostén que comprenden partículas encapsuladas con el recubrimiento de poliamida-imida curable pueden ser clasificados como agentes de sostén curables, agentes de sostén curables en el subsuelo y parcialmente curables. Los agentes de sostén curables en el subsuelo generalmente se curan completamente en el depósito subterráneo, mientras que los agentes de sostén parcialmente curables se curan típicamente antes de ser bombeados al depósito subterráneo. Los agentes de sostén curables se curan entonces en el depósito subterráneo. El agente de sostén de la presente invención puede ser o curable en el subsuelo o parcialmente curable.

Múltiples capas del recubrimiento de poliamida imida pueden ser aplicadas a la partícula para formar el agente de sostén. Como tal, el agente de sostén de la presente invención puede comprender una partícula con un recubrimiento de poliamida-imida reticulada dispuesta sobre la partícula y un recubrimiento curable de poliamida-imida dispuesta sobre el recubrimiento reticulado y viceversa. Del mismo modo, múltiples recubrimientos de poliamida-imida, cada una con propiedades físicas diferentes, pueden ser aplicadas a la partícula para formar el agente de sostén. Además, el recubrimiento de poliamida-imida se puede aplicar a las partículas en combinación con recubrimientos de diferentes materiales como recubrimientos de poliuretano, revestimientos de policarbodimida y recubrimientos de otros materiales.

El agente de sostén puede incluir además un promotor de adhesión de silicio. Este promotor de adhesión también es conocido en la materia como agente de acoplamiento o como agente aglutinante. El promotor de adhesión se une al recubrimiento de poliamida imida de la partícula. Más específicamente, el promotor de adhesión tiene comúnmente grupos silanos organofuncionales para mejorar la adhesión del recubrimiento de poliamida-imida a la partícula. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el promotor de adhesión permite la unión covalente entre la partícula y el recubrimiento de poliamida-imida. En una forma de realización, la superficie de la partícula se activa con el promotor de adhesión mediante la aplicación del promotor de adhesión a la partícula antes de cubrir a las partículas con el recubrimiento de poliamida-imida. En esta forma de realización, el promotor de la adherencia puede ser aplicado a la partícula por una amplia variedad de técnicas de aplicación, entre las que se incluyen pulverización, inmersión de las partículas en el recubrimiento de poliamida-imida, etc. En otra forma de realización, el promotor de la adherencia se puede agregar al componente reactivo con isocianato. Por lo tanto, la partícula es simplemente expuesta al promotor de adherencia cuando el recubrimiento de poliamida-imida se aplica a la partícula. El promotor de adherencia es

muy útil para aplicaciones que requieren una excelente adherencia del recubrimiento de poliamida-imida a la partícula, por ejemplo, en aplicaciones en las que el agente de sostén es sometido a fuerzas de cizallamiento en un medio acuoso. El uso del promotor de adhesión proporciona una adherencia del recubrimiento de poliamida-imida a la partícula de tal manera que el recubrimiento de poliamida-imida se queda adherida a la superficie de la partícula incluso si el agente de sostén, incluyendo el recubrimiento de poliamida-imida, la partícula, o ambos, se rompen debido a la tensión de cierre.

Ejemplos de promotores de adherencia adecuados, que contengan silicio, incluyen, entre otros, glicidoxipropiltrimetoxisilano, aminoetilaminopropiltrimetoxisilano, gamma-aminopropiltriethoxisilano, vinilbencinlaminoetilaminopropiltrimetoxisilano, glicidoxipropilmetildietiloxisilano, cloropropiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, tetratoxisilano, metildimetoxisilano, bis-triethoxisililpropildisulfidosilano, bis-triethoxisililpropiltetrasulfidosilano, aminosolano, feniltriethoxisilano y sus combinaciones.

Ejemplos específicos de promotores de adherencia adecuados incluyen, entre otros, Silquest™ A1100, Silquest™ A1110, Silquest™ A1120, Silquest™ 1130, Silquest™ A1170, Silquest™ A-189 y Silquest™ Y9669, todos ellos disponibles comercialmente en Momentive Performance Materials en Albania, NY. Un promotor de adhesión destacado que contiene silicio es Silquest™ A1100, es decir, gamma-aminopropiltriethoxisilano. El promotor de adhesión que contiene silicio puede estar presente en el agente de sostén en cantidades comprendidas entre 0,001 a 10, típicamente de 0,01 a 5, y más comúnmente de 0,05 a 2 por ciento del peso, en base a 100 partes por peso del agente de sostén. Por supuesto, la cantidad de promotor de adhesión que contiene silicio presente en el agente de sostén puede variar fuera de los rangos anteriores, pero suele ser un número entero o fraccionario dentro de aproximadamente 0,001 a 10 por ciento del peso, en base a 100 partes por peso del agente de sostén.

El agente de sostén puede incluir, además, un agente humectante. El agente humectante se conoce comúnmente en el medio como agente tensioactivo. El agente de sostén puede incluir más de un agente humectante. El agente humectante puede incluir cualquier agente humectante adecuado o mezclas de agentes humectantes conocidos en el ámbito. El agente humectante se emplea para aumentar la superficie de contacto entre el recubrimiento de poliamida imida y la partícula. En una forma de realización típica, el agente humectante se añade al componente reactivo con isocianato. En otra forma de realización, la superficie de la partícula se activa con el agente humectante mediante la aplicación del agente humectante a la partícula antes de cubrir a las partículas con el recubrimiento de poliamida imida.

Un agente humectante adecuado es el BYK® 310, un poliéster modificado poli-dimetil-siloxano, disponible en BYK Additives and Instruments of Wallingford, CT. El agente humectante puede estar presente en el agente de sostén en una cantidad de 0,001 a 10, típicamente de alrededor de 0,002 a 5, y más típicamente de 0,004 a 2 por

ciento del peso, en base a 100 partes por peso del agente de sostén. Por supuesto, la cantidad de agente humectante presente en el agente de sostén puede variar fuera de los rangos anteriores, pero suelen ser valores enteros o decimales comprendidos entre aproximadamente 0,001 a 10 por ciento del peso, en base a 100 partes por peso del agente de sostén.

El recubrimiento de poliamida-imida de esta invención también puede incluir el principio activo ya descrito anteriormente en el contexto de la partícula. En otras palabras, el agente activo puede ser incluido en el recubrimiento de poliamida-imida independiente de la partícula. Una vez más, agentes activos adecuados incluyen, entre otros, compuestos orgánicos, microorganismos y los catalizadores. El recubrimiento de poliamida-imida puede incluir otros aditivos, activos o no, tales como agentes humectantes, surfactantes y similares.

El agente de sostén de la presente invención típicamente presenta una muy buena estabilidad térmica a la alta temperatura y aplicaciones bajo presión, por ejemplo, temperaturas superiores a los 100 °C, típicamente superiores a 250 °C, más de 350 °C y más aún, típicamente superiores a 500 °C y/o presiones (independientemente de las temperaturas descritas anteriormente) superiores a 51711 KPa (7.500 psi), típicamente de más de 68948 KPa (10.000 psi), más típicamente superiores a 86184 KPa (12.500 psi) y más aún típicamente superiores a 103421 KPa (15.000 psi). El agente de sostén de esta invención no sufre de falla total en el recubrimiento de poliamida-imida debido a corte o degradación cuando se expone a tales temperaturas y presiones.

Además, con el recubrimiento de poliamida-imida de esta invención, el agente de sostén típicamente presenta amplia fuerza contra la compresión, también denominada resistencia a la compresión. Con esta resistencia a la compresión, el recubrimiento de poliamida-imida del agente de sostén es uniforme y está prácticamente exenta de defectos, tales como lagunas o depresiones, que a menudo contribuyen a la descomposición prematura y/o falla del recubrimiento de poliamida imida. En particular, el agente de sostén presenta una resistencia a la compresión del 15% o menos, tal como se midió de acuerdo con el American Petroleum Institute (API) RP60 bajo presiones que van desde 51711 KPa (7.500 psi) hasta los 103421 KPa (15.000 psi), incluso a presiones de estrés específico de 51711 KPa (7.500 psi), 68948 Kpa (10.000 psi), 86184 Kpa (12.500 psi) y 103421 Kpa (15.000 psi).

Cuando la arena de Arizona 20/40 es usada como la partícula, la resistencia a la compresión asociada al agente de sostén de esta invención es de 10% o menos, preferiblemente 5% o menos, medido de acuerdo con API RP60 al mismo rango de presión de estrés y a las presiones específicas que se describen anteriormente. Cuando se emplea la arena 40/70 de Ottawa como la partícula, la resistencia a la compresión asociada al agente de sostén de esta invención es típicamente inferior al 8%, más típicamente inferior a 5% y más típicamente aún inferior a 2%, según se midió de acuerdo

con API RP60 al mismo rango de presión de estrés y a las presiones específicas que se describen anteriormente. En una forma de realización donde se utiliza arena 40/70 de Ottawa como la partícula, la resistencia a la compresión de este agente de sostén es de 1,5% medido de acuerdo con API RP60 a 51711 Kpa (7.500 psi).

Además de soportar las pruebas de compresión de acuerdo a los parámetros establecidos en la API RP60, la resistencia a la compresión del agente de sostén puede ser ensayado con muchos otros parámetros de prueba. Por ejemplo, una muestra del agente de sostén puede ser tamizada por un tamaño de malla superior a 35. Una vez tamizado y ensayado, el agente de sostén de la presente invención típicamente tiene una resistencia a la compresión de 15%, más típicamente de 10%, aún más típicamente de 5% y aun más típicamente de 2,5%, o menos finos máximos menos que una malla de tamaño 35 tal como se midió mediante la compresión de 9,4 g de muestra del agente de sostén en un cilindro de ensayo que presenta un diámetro de 3,81 cm (1,5 pulgadas) durante una hora a 51711 KPa (7.500 psi) y 93°C.

El recubrimiento de poliamida-imida de la presente invención proporciona típicamente un efecto de amortiguación para el agente de sostén y distribuye uniformemente las altas presiones, por ejemplo, presiones de cierre, alrededor del agente. Por lo tanto, el agente de sostén de la presente invención efectivamente mantiene abiertas las fracturas y minimiza las impurezas no deseadas en el petróleo sin refinar en forma de partículas de polvo.

Si bien es personalizable de acuerdo a la elección del fluido portador, el agente de sostén tiene un peso específico general de 0,1 a 3,0, más típicamente 1,0 a 2,0. Un experto en la técnica selecciona típicamente el peso específico del agente de sostén de acuerdo a la gravedad específica del fluido portador ya sea que se desee que el agente de sostén sea ligero o substancialmente con flotabilidad neutra en el fluido portador seleccionado. En particular, se desea que el peso específico del agente de sostén sea menor que el peso específico del fluido portador para minimizar el asentamiento del agente de sostén en el fluido portador. Además, en base a la capacidad de no humectación del recubrimiento de poliamida-imida incluyendo enlaces cruzados tal como se indica anteriormente, el agente de sostén de una forma de realización típicamente tiene una densidad aparente, es decir, masa por unidad de volumen del agente de sostén a granel, también conocida como densidad, va de 2,0 a 3,0, más típicamente de 2,3 a 2,7 g/cm³ de acuerdo a API Recommended Practices RP60 para el ensayo de agentes de sostén. Se cree que la no humectabilidad del recubrimiento de poliamida-imida puede contribuir a que el agente de sostén flote en función del fluido portador usado en el pozo.

Además, el agente de sostén suele minimizar la consolidación impredecible. Es decir, el agente de sostén solo se consolida, en todo caso, de una manera predecible, deseada de acuerdo con la elección del fluido portador y la temperatura y presión de operación. Además, el agente de sostén es generalmente compatible con fluidos

portadores de baja viscosidad que poseen viscosidades de menos de 3 Pa.s (3.000 cps) a 80 °C y típicamente está libre de falla mecánica y/o degradación química cuando es expuesto a los fluidos portadores a altas presiones. Finalmente, el agente de sostén es cubierto mediante procesos de recubrimiento económicos y típicamente no requiere de múltiples capas de recubrimiento, y por lo tanto minimiza los costos de producción.

Tal como se divulga anteriormente, la presente invención también proporciona el método de formar o preparar el agente de sostén. Para este método, se proporcionan las partículas y el recubrimiento de poliamida-imida, y la partícula se cubre con el recubrimiento de poliamida imida. El paso de cubrir la partícula con el recubrimiento de poliamida-imida se describe a continuación.

Para proporcionar el recubrimiento de poliamida-imida, el isocianato se hace reaccionar con el componente reactivo con isocianato. Tal como se indica en ciertas formas de realización más adelante, el isocianato se puede hacer reaccionar para formar el recubrimiento de poliamida-imida antes del recubrimiento real de la partícula, como alternativa, el isocianato se puede hacer reaccionar para formar el recubrimiento de poliamida-imida simultáneamente con el recubrimiento real de la partícula.

Al igual que con todos los otros componentes que pueden ser utilizados en el método de la invención (por ejemplo, la partícula), el isocianato y el componente de isocianato reactivo son tal como se describieron anteriormente con respecto al recubrimiento de poliamida-imida.

La partícula está cubierta con el recubrimiento de poliamida-imida formando el agente de sostén. El recubrimiento de poliamida-imida se aplica a la partícula para cubrirla. La partícula puede opcionalmente ser calentada a temperaturas superiores a 150 °C antes o simultáneamente con el paso de cubrir a la partícula con el recubrimiento de poliamida imida. Un rango de temperatura preferido para calentar la partícula es el que va de 150 a 180 °C. Calentar la partícula acerca la temperatura de la partícula a una temperatura a la cual los componentes pueden reaccionar para formar el recubrimiento de poliamida imida o la reticulación del recubrimiento de poliamida-imida.

Se pueden utilizar varias técnicas para cubrir las partículas con el recubrimiento de poliamida imida. Estas técnicas incluyen, entre otros, la mezcla, revestimiento del mortero, revestimiento del lecho fluidizo, co-extrusión, pulverización, formación del recubrimiento in-situ, y hacer girar el disco encapsulado. La técnica para aplicar el recubrimiento de la partícula se selecciona en función del costo, eficiencia de producción y tamaño de lote.

En este método, el paso de la reacción del isocianato en presencia del catalizador para formar el recubrimiento de poliamida-imida y el paso del recubrimiento de la partícula con el recubrimiento de poliamida-imida se llevan ambos a cabo colectivamente en un lapso de menos de 20 minutos, típicamente en 15 minutos o menos, y más típicamente entre 1 y 10 minutos.

Una vez cubierta la partícula, el agente de sostén se puede calentar para

conseguir un entrecruzamiento del recubrimiento de poliamida-imida. Típicamente, la reticulación, que ocurre como resultado del calentamiento, optimiza las propiedades físicas del agente de sostén, optimizando así el rendimiento del agente de sostén. Cuando el agente de sostén se calienta para conseguir la reticulación del recubrimiento de poliamida-imida, el agente de sostén es sometido a temperaturas de alrededor de 50 °C hasta 500 °C, o más típicamente de alrededor de 100 °C a 400 °C, o más típicamente aún de alrededor de 150 °C a 350 °C durante cualquier cantidad de tiempo. En una forma de realización, el agente de sostén se calienta a una temperatura de alrededor de 265 °C durante 1,25 horas. Cuando el agente de sostén se calienta para generar la reticulación del recubrimiento de poliamida-imida, el paso de hacer reaccionar el isocianato para formar el recubrimiento de poliamida-imida, el paso de cubrir la partícula con el recubrimiento de poliamida-imida y el paso de calentar el agente de sostén para permitir la reticulación del recubrimiento de poliamida-imida pueden llevarse a cabo colectivamente en 10 horas o menos, típicamente en 1,5 horas o menos, más típicamente aún en 1 hora o menos y aun mas típicamente en 0,5 horas o menos.

En una forma de realización, el recubrimiento de poliamida-imida se dispone sobre la partícula a través de una mezcla en un recipiente, por ejemplo en un reactor. En particular, los componentes individuales del agente de sostén, por ejemplo, el isocianato, el componente reactivo con isocianato y la partícula, se añaden al recipiente para formar una mezcla de reacción. Los componentes pueden ser añadidos en proporciones de peso igual o desigual. La mezcla de reacción es generalmente agitada en un agitador a una velocidad proporcional a la viscosidad de los componentes. Además, la mezcla de reacción es generalmente calentada a una temperatura acorde con la tecnología de recubrimiento de la poliamida-imida y el tamaño del lote. Por ejemplo, los componentes del recubrimiento de poliamida-imida son generalmente calentados a una temperatura de alrededor de 70 °C hasta una temperatura de alrededor de 130 °C durante 10 minutos o menos, dependiendo del tamaño del lote. Se puede apreciar que la técnica de mezclado puede incluir la adición de componentes al recipiente de forma secuencial o simultánea. Además, los componentes se pueden añadir al recipiente a diferentes intervalos de tiempo y/o temperaturas.

En otra forma de realización, el recubrimiento de poliamida-imida se dispone sobre la partícula a través de la pulverización. En particular, los componentes individuales del recubrimiento de poliamida-imida se ponen en contacto con un dispositivo de pulverización para formar una mezcla de revestimiento. La mezcla de revestimiento se rocía sobre la partícula para formar el agente de sostén. Rociar el recubrimiento de poliamida-imida sobre la partícula resulta en un recubrimiento uniforme, completo y libre de defectos de poliamida-imida dispuesta sobre la partícula. Por ejemplo, el recubrimiento de poliamida-imida queda generalmente despareja y rota. El recubrimiento de poliamida-imida también suele tener el espesor adecuado y la integridad aceptable, lo que la hace

apta para aplicaciones que requieren la liberación controlada del agente de sostén en la fractura. El proceso de rociar también da como resultado un recubrimiento más ajustada y consistente de poliamida-imida sobre la partícula en comparación con otras técnicas, por lo que el agente de sostén se cubierto más económicamente. Rociar la partícula permite incluso un proceso de fabricación continuo. La temperatura a la que se rocía es generalmente seleccionada por un experto en la materia de acuerdo a la tecnología de recubrimiento de poliamida-imida y las condiciones de humedad del ambiente. La partícula puede incluso ser calentada para inducir la reticulación de la cubierta de poliamida-imida. Además, un experto en la materia típicamente rocía los componentes del recubrimiento de poliamida-imida a una viscosidad proporcional a la viscosidad de los componentes.

En otra forma de realización, el recubrimiento de poliamida-imida se dispone sobre la partícula in-situ, es decir, en una mezcla de reacción que comprende los componentes del recubrimiento de poliamida-imida y la partícula. En esta forma de realización, el recubrimiento de poliamida-imida se forma o queda parcialmente formado mientras el recubrimiento de poliamida-imida es depositado sobre la partícula. Los pasos en la formación in-situ de la cubierta de poliamida-imida incluyen típicamente proveer cada componente del recubrimiento de poliamida-imida, proveer la partícula, combinar los componentes del recubrimiento de poliamida-imida y la partícula, y disponer el recubrimiento de poliamida-imida sobre la partícula. La formación in-situ de la cubierta de poliamida-imida típicamente permite reducir los costos de producción en comparación a otros métodos existentes de formación del agente de sostén.

El agente de sostén formado típicamente se prepara según el método que se divulga anteriormente y se almacena en una ubicación fuera del sitio, antes de ser bombeado a la formación subterránea y el depósito subterráneo. Como tal, el rociado típicamente ocurre fuera de la formación subterránea y el depósito del subsuelo. Sin embargo, se puede apreciar que el agente de sostén puede también ser preparado justo antes de ser bombeado dentro de la formación subterránea y al depósito del subsuelo. En estas circunstancias, el agente de sostén puede ser preparado con un aparato portátil para recubrir en un lugar en el sitio de la formación subterránea y el depósito subterráneo.

El agente de sostén es útil para el fracturamiento hidráulico de la formación subterránea mejorando la recuperación del petróleo y similares. En una operación de fracturamiento hidráulico típica, una composición de fracturamiento hidráulico, es decir una mezcla que comprende el fluido portador, el agente de sostén y opcionalmente otros componentes diversos, se prepara. El fluido portador se selecciona de acuerdo a las condiciones del pozo y se mezcla con el agente de sostén para formar la mezcla que constituye la composición de fracturamiento hidráulico. El fluido portador puede ser una gran variedad de fluidos, lo que incluye, entre otros, el querosén y el agua. Típicamente, el fluido portador es agua. Otros componentes que se pueden añadir a la mezcla incluyen,

entre otros, goma guar, polisacáridos y otros componentes conocidos por aquellas personas con experiencia en la técnica.

La mezcla es bombeada al depósito subterráneo, que puede ser el pozo, lo que provoca que la formación subterránea se fracture. Más específicamente, se aplica presión hidráulica para introducir la composición de fracturamiento hidráulica bajo presión en la formación del subsuelo para crear o ampliar las fracturas en la formación subterránea. Cuando la presión hidráulica es liberada, el agente de sostén mantiene las fracturas abiertas, mejorando así la capacidad de las fracturas para extraer petróleo u otros fluidos de la reserva subterránea hacia el pozo.

Para el método de filtrado de un fluido, el agente de sostén de la presente invención se proporciona de acuerdo con el método de formación del agente de sostén, tal como se divulga anteriormente. En una forma de realización, el líquido puede ser un petróleo sin refinar o similar. Sin embargo, se puede apreciar que el método de la presente invención puede incluir el filtrado de otros fluidos no especificados aquí, por ejemplo, aire, agua o gas natural.

Para filtrar el fluido, la fractura en el depósito subterráneo que contiene el petróleo sin refinar, por ejemplo, aceite sin filtrar de crudo, se identifica por métodos conocidos en la técnica de extracción de petróleo. El petróleo sin refinar es típicamente obtenido a través de un depósito subterráneo, tal como un pozo, y provee materia prima a las refinerías para la producción de productos refinados tales como petróleo, gas, nafta, gasolina, querosén, gasoil, aceites lubricantes, gas pesado y coque. Sin embargo, el petróleo crudo que reside en una reserva subterránea posee impurezas tales como azufre, metales no deseados, iones, alquitrán e hidrocarburos de alto peso molecular. Tales impurezas ensucian la maquinaria de las refinerías y prolongan los ciclos de producción de la refinería, y lo deseable es minimizar dichas impurezas para prevenir la rotura y falla del equipamiento, minimizar los tiempos de limpieza y mantenimiento del equipo de la refinería y maximizar la eficiencia de los procesos de refinamiento. Por lo que el filtrado es deseable.

Para el método de filtrado, la composición del fracturamiento hidráulico es bombeada al depósito subterráneo, a fin de que la composición del fracturamiento hidráulico haga contacto con el petróleo crudo sin filtrar. La composición de fracturamiento hidráulico es típicamente bombeada a las reservas subterráneas a un radio y presión que genera que una o más fracturas se produzcan en la formación subterránea. La presión en el interior de la fractura en las formaciones subterráneas puede ser mayor que 34474 KPa (5.000 psi), o incluso que 48263 KPa (7.000 psi), o más aún que 68948 KPa (10.000 psi), y la temperatura dentro de la fractura puede ser típicamente superior a 21,11 °C (70 °F) e incluso llegar a 191,67 °C (377 °F) dependiendo de la formación subterránea en concreto y/o depósito subterráneo.

Si bien no es necesario para el filtrado, es particularmente deseable que el agente

de sostén sea un agente de liberación controlada. Con un agente de sostén de liberación controlada, mientras que la composición de fracturamiento hidráulico se encuentra dentro de la fractura, el recubrimiento de poliamida-imida del agente de sostén se disuelve típicamente de forma controlada debido a la presión, temperatura, cambio en el pH y/o disolución del fluido portador de una forma controlada, es decir, una liberación controlada. La disolución completa del recubrimiento de poliamida-imida depende de su delgadez y de la temperatura y presión dentro de la fractura, pero generalmente ocurre dentro de las primeras 4 horas. Debe entenderse que el término "disolución completa" generalmente quiere decir que menos del 1% del recubrimiento permanece dispuesta sobre o alrededor de la partícula. La liberación controlada permite una exposición con retraso de la partícula al petróleo crudo de la fractura. En la forma de realización en la que la partícula incluye un agente activo, como microorganismos o un catalizador, la partícula tiene generalmente sitios reactivos que deben contactar con el fluido, por ejemplo, el petróleo crudo, de una manera controlada para filtrar o de otra forma limpiar el fluido. Si se implementa, la liberación controlada proporciona una exposición gradual de los sitios reactivos al petróleo crudo para proteger los sitios activos de la saturación. Del mismo modo, el agente activo es típicamente sensible al contacto inmediato con el oxígeno libre. La liberación controlada provee una exposición gradual del agente activo al petróleo crudo protegiendo al agente activo de la saturación de oxígeno libre, especialmente cuando el agente activo es un microorganismo o un catalizador.

Para filtrar el líquido, la partícula, que se encuentra sustancialmente libre del recubrimiento de poliamida-imida después de la liberación controlada, entra en contacto con el líquido, por ejemplo, el petróleo crudo. Se comprende que la expresión "sustancialmente libre" significa que la disolución completa del recubrimiento de poliamida-imida ha ocurrido y, como se definió antes, menos del 1% del recubrimiento de poliamida-imida permanece dispuesta o alrededor de la partícula. Este término es comúnmente usado indistintamente con el término "disolución completa" como se describió antes. En una forma de realización donde un agente activo es utilizado, al hacer contacto con el fluido, la partícula típicamente empieza a filtrar impurezas tales como azufre, iones de metales no deseados, alquitrán e hidrocarburos de alto peso molecular del petróleo crudo a través de digestión biológica. Como se señaló anteriormente, una combinación de arenas/partículas de cerámica sintética y microorganismos/catalizadores es particularmente útil para el filtrado de petróleo crudo para proporcionar el apoyo adecuado/apuntalamiento y también para filtrar, es decir, remover impurezas. El agente de sostén por lo tanto, filtra el petróleo crudo al permitir una exposición con retraso de la partícula al petróleo crudo de la fractura.

El petróleo crudo típicamente se extrae de la reserva subterránea a través de la o las fracturas, en la formación subterránea a través de métodos conocidos en la técnica de la extracción de petróleo. El petróleo crudo se proporciona a las refinerías como materia

prima, y la partícula permanece típicamente en la fractura.

Alternativamente, en una fractura que está llegando al final de su vida útil, por ejemplo, una fractura que contiene petróleo crudo que no se puede extraer en forma económica por los medios de extracción de petróleo actuales, la partícula puede ser usada para extraer el gas natural como fluido de la fractura. La partícula, particularmente cuando se usa un agente activo, digiere hidrocarburos al poner en contacto con las zonas reactivas de la partícula y/o del agente activo el fluido para convertir los hidrocarburos en el fluido en propano o metano. El propano o metano es luego típicamente cosechado de la fractura en la reserva subterránea a través de métodos conocidos en la técnica de la extracción del gas natural.

Los siguientes ejemplos tienen por objeto ilustrar la invención y no deben ser considerados de manera alguna como una limitación al alcance de la invención.

EJEMPLOS

Los ejemplos 1-5 son agentes de sostén formados de acuerdo con la invención que comprenden el recubrimiento de poliamida dispuesta sobre la partícula. Los ejemplos 1-5 se forman con los componentes que se describen en la Tabla 1. Las cantidades en la Tabla 1 se encuentran en partes por peso, en base a 100 partes por peso del agente de sostén.

Tabla 1

Componente	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Anhídrido del ácido carboxílico	0.907	0.907	0.955	0.955	0.963
Amino A	0.160	0.160	----	----	----
Amino B	----	----	0.072	0.072	----
Amino C	----	----	----	----	0.073
Catalizador	0.008	0.008	0.008	0.008	0.010
Isocianato	1.429	1.429	1.469	1.469	1.460
Promotor de adhesión	0.150	0.150	0.150	0.150	0.150
Agente humectante	0.006	0.006	0.006	0.006	0.010
Partícula	97.340	97.340	97.340	97.340	97.334
Total	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

Anhídrido de ácido carboxílico es el anhídrido trimelítico.

Amina A es gamma-aminopropiltriethoxisilano

amina B es N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxisilano.

Amina C es polioxipropilendiamina.

El catalizador es trietilamina.

Isocianato es un polímero del diisocianato difenilmetano polimérico.

Promotor de adherencia es gamma-aminopropiltriethoxisilano.

Agente humectante es poliéster modificado poli-dimetil-siloxano.

Partícula es arena de Ottawa con un tamaño de malla de 20/40.

Antes de formar los Ejemplos 1-5, la partícula se activa con el promotor de

adhesión. La partícula, ahora activada, es añadida a un recipiente de reacción. El anhídrido de ácido carboxílico, el catalizador, el agente humectante, y una amina, A, B, y/o C, dependiendo del ejemplo, y el isocianato se disuelven en acetona para formar una solución. La solución se rocía sobre la partícula en el recipiente de reacción para formar una mezcla de reacción. La mezcla de reacción, a 265 °C, se agita para (1) cubrir uniformemente, o impregnar, la superficie de la partícula con la mezcla de reacción y (2) polimerizar el anhídrido de ácido carboxílico y el isocianato. La agitación continúa durante unos 10 minutos. Por lo tanto los Ejemplos 1-5 son agentes de sostén que comprenden la partícula y la cubierta de poliamida-imida formada a su alrededor. Los agentes de sostén de los Ejemplos 1-5 son calentados, es decir, poscurados para curar más del recubrimiento de poliamida-imida. Ejemplos 1-5 son poscurados de acuerdo a los parámetros establecidos en la Tabla 2.

Tabla 2

Parámetro de Poscuración	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Temperatura (°C)	265	270	265	270	265
Tiempo (horas)	1	3	1.25	3	1

Los ejemplos 1-5 son ensayados para la resistencia a la compresión, los resultados se exponen en el cuadro 3. La fórmula apropiada para determinar los porcentajes se establece en API RP60. Antes de los ensayos de resistencia a la compresión, los Ejemplos 1-5 se tamizaron para asegurar que la muestra de agente de sostén comprende partículas de agente de sostén individuales que son superiores al tamaño del tamiz 35. La resistencia a la compresión de los Ejemplos 1-5 se ensayó mediante la compresión de una muestra de agente de sostén (tamizado a través de un tamiz superior a 35), que pesa 9,4 gramos, en un cilindro de ensayo (con un diámetro de 3,81 cm (1,5 pulgadas), como se especifica en la API RP60) durante 1 hora a 51711 KPa (7500 psi) y 93°C (200°F). Después de la compresión, se determinan el porcentaje y el nivel de aglomeración.

La aglomeración es una observación objetiva de una muestra de agente de sostén, es decir, un ejemplo concreto, después del ensayo de resistencia a la compresión descrita anteriormente. A la muestra de agente de sostén se le asigna un rango numérico de 1 a 10. Si la muestra de agente de sostén se aglomera totalmente, se le asigna un 10. Si la muestra de agente de sostén no se aglomera, es decir, cae fuera del cilindro tras el ensayo de compresión, se le asigna un 1.

Tabla 3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
% (< 100 tamaño de tamiz)	0.9	0.7	0.3	0.3	0.7
% (< 40 tamaño de tamiz)	4.5	5.3	1.9	3.4	4.4
% (< 35 tamaño de tamiz)	7.1	9.7	4.1	6.1	7.7
Aglomeración	1	1	1	1	1

Con referencia ahora a la tabla 3, los ejemplos 1-5 muestran una excelente resistencia a la compresión y aglomeración.

Además, el ejemplo 3 se ensayó para conductividad y permeabilidad de acuerdo con el ensayo de conductividad de la fractura PS-50™, los resultados se exponen en la Tabla 4. El procedimiento 13503-5 de la Organización Internacional de Normalización, ISO “Procedimientos para la medición de la conductividad a largo plazo de agentes de sostén”, se utilizó para obtener los valores de base. Los ensayos de conductividad y permeabilidad fueron llevados a cabo a 121,11 °C (250 °F) y a un nivel de presión de 41369 KPa (6.000 psi).

Tabla 4

	Presión (KPa) (psi)	Conductividad (mDft)	Permeabilidad (Darcy)
Ejemplo 3	6895 (1.000) 24 h	4.767	223
	41369 (6.000) inicial	2.694	134
	41369 (6.000) final	1.488	76

En términos generales, cuanto mayor es la conductividad y la permeabilidad, tanto mejor. Con referencia ahora a la Tabla 3, el Ejemplo 3 muestra una excelente conductividad y permeabilidad.

Se debe comprender que las reivindicaciones no se limitan a expresar compuestos, composiciones, o métodos que se describen en una descripción detallada, que pueden variar entre las formas de realización particulares que caen dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Con respecto a cualquier grupo Markush del que depende la presente para describir las características o aspectos de las diversas realizaciones, se puede apreciar que se pueden obtener resultados diferentes, especiales y/o inesperados de cada miembro del grupo Markush independiente de cualquier otro miembro Markush. Se puede depender de cada miembro de un grupo Markush en forma individual o en combinación y cada miembro provee un soporte adecuado para las diversas formas de realización concretas dentro del alcance de las reivindicación adjuntas.

Se ha de comprender también que cualquier rango y sub-rango de los cuales se dependió al describir las diversas formas de realización de la presente invención de manera independiente y colectiva se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, y se comprende que describen y contemplan todos los rangos incluidos y/o valores fraccionarios en el mismo, incluso si estos valores no se encuentran escritos expresamente en la presente. Una persona con experiencia en la técnica reconoce fácilmente que los rangos y sub-rangos enumerados describen de manera eficaz y habilitan varias formas de realización de la presente invención, y tales rangos y sub-rangos se pueden delinear por la mitad, los tercios, los cuartos, los quintos y así sucesivamente. A modo de ejemplo, una serie de "0,1 a 0,9" puede ser aún más delineada en un tercio inferior, es decir, de 0,1 a 0,3, un tercio medio, es decir, de 0,4 a 0,6, y un tercio superior, es decir de 0,7 a 0,9, los que individual y colectivamente, están dentro del alcance de las reivindicaciones, y se puede depender de manera individual y/o colectiva, y proporcionar apoyo adecuado a las formas de realización concretas dentro del alcance de las reivindicación adjuntas. Además, con respecto al lenguaje que define o modifica un rango, tales como "al menos", "superior a", "inferior a", "no más" y similares, se ha de comprender que ese lenguaje incluye sub-rangos y/o límites superiores e inferiores. Como otro ejemplo, una sería de "al menos 10" sí incluye un sub-rango de al menos 10 a 35, un sub-rango de al menos 10 a 25, un sub-rango de 25 a 35, y así sucesivamente, y se puede depender de cada sub-rango de manera individual y/o colectiva, el cual provee soporte para las formas de realización concretas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Finalmente, se puede depender de un número individual dentro de un rango divulgado el cual provee soporte para las formas de realización concretas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, una serie "de 1-9" incluye varios números enteros individuales, como el 3, así como también números individuales con puntos decimales (o fracciones), como 4,1, en los cuales se puede depender y proporcionar el apoyo adecuado para formas de realización específicas dentro del alcance de las reivindicación adjuntas.

La presente invención se ha descrito de manera ilustrativa, y se ha de comprender que la terminología que se ha utilizado tiene por objeto la naturaleza de palabras descriptivas y no de limitación. Obviamente, resultan posibles muchas modificaciones y variaciones de la presente invención a la luz de las enseñanzas anteriores. Se debe comprender por lo tanto, que dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, la presente invención se puede llevar a cabo de otra manera que no fuera la que se describe específicamente.

REIVINDICACIONES

Se reivindica:

1. Un agente de sostén para fracturar hidráulicamente una formación subterránea, en donde dicho agente de sostén contiene:

- A. una partícula cuyo tamaño de partícula es de entre 149 μm y 2000 μm ; y
- B. un recubrimiento de poliamida-imida dispuesto sobre dicha partícula, en donde dicho recubrimiento de poliamida-imida comprende el producto de reacción de un diisocianato, un poliisocianato, un prepolímero de isocianato o mezclas de los mismos y un componente reactivo con isocianato, en donde dicho componente reactivo con isocianato comprende un anhídrido de ácido carboxílico o el producto de reacción de un anhídrido de ácido carboxílico y una amina y dicho agente de sostén comprende desde 0,5 a 7,5 por ciento en peso de recubrimiento de poliamida imida basado en 100 partes por peso del agente de sostén.

2. Un agente de sostén conforme a la reivindicación 1 en donde dicho anhídrido de ácido carboxílico es anhídrido trimelítico.

3. Un agente de sostén conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 en donde dicho isocianato y dicho componente reactivo con isocianato reaccionan en presencia de un catalizador para formar dicho recubrimiento de poliamida-imida.

4. Un agente de sostén conforme a la reivindicación 3 en donde dicho catalizador es trietilamina.

5. Un agente de sostén conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en donde dicho isocianato comprende diisocianato de difenilmetano polimérico.

6. Un agente de sostén conforme a cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde dicha partícula se selecciona del grupo de minerales, cerámicas, arenas, cáscaras de nuez, gravas, residuos mineros, cenizas de carbón, rocas, escoria de fundición, tierra de diatomeas, carboncillo triturado, micas, aserrín, astillas de madera, partículas resinosas, partículas poliméricas, y combinaciones de los mismos.

7. Un agente de sostén conforme a cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde dicho recubrimiento de poliamida-imida está presente en dicho agente de sostén en una cantidad de desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 por ciento en peso, basado en 100 partes por peso de dicho agente de sostén.

8. Un agente de sostén conforme a cualquiera de las anteriores reivindicaciones que es térmicamente estable a temperaturas superiores a 100°C y tiene una resistencia a la compresión de 15% o menos, un tamaño de grano máximo menor que el tamaño de tamiz 35 según se mide mediante la compresión de una muestra de 9,4 g de dicho agente de sostén en un cilindro de ensayo con un diámetro de 3,81 cm (1,5 pulgadas) por 1 hora a 51711 KPa (7500 psi) y 93°C.

9. Un agente de sostén conforme a cualquiera de las anteriores reivindicaciones en donde dicha partícula tiene un tamaño de partícula de 149 a 2000 µm.

10. Un método para formar un agente de sostén para fracturar hidráulicamente una formación subterránea, en donde dicho método comprende las siguientes etapas:

- A. suministro de una partícula con tamaño de partícula de 149 µm a 2000 µm;
- B. suministro de un recubrimiento de poliamida imida; y
- C. recubrir la partícula con el recubrimiento de poliamida imida, que comprende la etapa de hacer reaccionar un diisocianato, un poliisocianato, un prepolímero de isocianato o mezclas de los mismos y un componente reactivo con isocianato para formar el recubrimiento de poliamida imida en donde el componente reactivo con isocianato comprende un anhídrido de ácido carboxílico o el producto de reacción de un anhídrido de ácido carboxílico y una amina en donde dicho agente de sostén comprende desde 0,5 a 7,5 por ciento en peso de recubrimiento de poliamida imida basado en 100 partes por peso del agente de sostén.

11. Un método conforme a la reivindicación 10 que comprende además la etapa de calentar la partícula a una temperatura superior a 150°C antes de o simultáneamente con la etapa de recubrir la partícula con el recubrimiento de poliamida-imida .

12. Un método conforme a la reivindicación 10 o 11 en donde los pasos de hacer reaccionar el componente reactivo con isocianato y el isocianato para formar el recubrimiento de poliamida-imida y de recubrir la partícula con el recubrimiento de poliamida-imida se llevan a cabo colectivamente en 20 minutos o menos.

13. Un método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 10-12 que comprende además la etapa de calentar el agente de sostén para conseguir un entrecruzamiento del recubrimiento de poliamida-imida .

14. Un método para fracturar hidráulicamente una formación subterránea que define un depósito subterráneo con una mezcla que comprende un fluido portador y un

agente de sostén, el agente de sostén contiene una partícula con un tamaño de partícula de 149 μm a 2000 μm , y un recubrimiento de poliamida imida dispuesto sobre la partícula, en donde dicho recubrimiento de poliamida imida comprende el producto de reacción de un diisocianato, un poliisocianato, un prepolímero de isocianato o mezclas de los mismos y un componente reactivo con isocianato, en donde dicho componente reactivo con isocianato comprende un anhídrido de ácido carboxílico o el producto de reacción de un anhídrido de ácido carboxílico y una amina, dicho agente de sostén comprende desde 0,5 a 7,5 por ciento en peso de recubrimiento de poliamida imida basado en 100 partes por peso del agente de sostén y dicho método comprende la etapa de bombeo de la mezcla hacia el depósito subterráneo para causar la fractura de la formación subterránea.

15. Un método conforme a la reivindicación 13 en donde el recubrimiento de poliamida imida comprende el producto de reacción de un isocianato que comprende un diisocianato de difenilmetano polimérico, y un componente reactivo con isocianato que comprende anhídrido trimelítico.

RESUMEN

La presente invención se refiere a un agente de sostén para fracturar hidráulicamente una formación subterránea que contiene una partícula cuyo tamaño de partícula es de entre 149 μm y 2000 μm y un recubrimiento de poliamida-imida dispuesto sobre dicha partícula, el cual comprende el producto de reacción de un diisocianato, un poliisocianato, un prepolímero de isocianato o mezclas de los mismos y un componente reactivo con isocianato que comprende un anhídrido de ácido carboxílico o el producto de reacción de un anhídrido de ácido carboxílico y una amina. La presente invención también se refiere a un método para formar un agente de sostén.

JGG\VCB\ID-242037\WPC16452

(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl:	C09K 008/080
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s)	BASF SE
(30) Prioridad	(31) Prioridad 61/366,281	(32) Fecha 2010/07/21	(33) País US
		(72) Inventor(es)	CHRISTOPHER M. TANGUAY RAJESH KUMAR
		(74) Apoderado:	OSCAR CORREA
(85)	Fecha limite inicio fase nacional:		2013/02/21
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		
	Fecha de presentación de la solicitud:		2011/07/20
	No. de solicitud PCT/EP2011/062438		
(87)	Publicación internacional		
	Fecha:		2012/01/26
	N° publicación:		WO 2012/010627 A1
(54) Título: UN AGENTE DE SOSTEN PARA FRACTURAR HIDRÁULICAMENTE UNA FORMACIÓN SUBTERRÁNEA			

Resumen:

La presente invención se refiere a un agente de sostén para fracturar hidráulicamente una formación subterránea que contiene una partícula cuyo tamaño de partícula es de entre 149 μm y 2000 μm y un recubrimiento de poliamida-imida dispuesto sobre dicha partícula, el cual comprende el producto de reacción de un diisocianato, un poliisocianato, un prepolímero de isocianato o mezclas de los mismos y un componente reactivo con isocianato que comprende un anhídrido de ácido carboxílico o el producto de reacción de un anhídrido de ácido carboxílico y una amina. La presente invención también se refiere a un método para formar un agente de sostén.