

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

1 Título de la Invención(200 caracteres o espacios máximos)

AGENTES APUNTALANTES CON RESISTENCIA MEJORADA

2 Datos del Solicitante

Nombre:	BAKER HUGHES INCORPORATED	Dirección Electrónica:	notificaciones@clarkemodet.com.co
Dirección:	2929 ALLEN PARKWAY, SUITE 2100,	Domicilio/País de constitución:	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA - TEXAS - HOUSTON

Identificación:

☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA
☒ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT
☐ PASAPORTE

Número: 4097822-

3 Solicitantes

Apellidos - Nombres o Razón Social	Tipo	Identificación
1. BAKER HUGHES INCORPORATED	EE	4097822

4 Datos del Inventor

Nombre:	Naima BESTAOUI- SPURR	Dirección Electrónica:	notificaciones@clarkemodet.com.co	
Dirección:	31 Kearny Brook Place.	Domicilio/País de constitución:	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA - TEXAS - THE WOODLANDS	
Identificación: ☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE ☒ No Aplica Número: -				
5	Inventor(es)			
Apellidos - Nombres		Domicilio		
1.	BESTAOUI-SPURR Naima	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA		
2.	QU Qi	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA		
3.	STEPHENSON Christopher, J.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA		
6	Datos Inventor(es)			
	País de Residencia	Departamento/Estado	Ciudad	Dirección
1.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	THE WOODLANDS	31 Kearny Brook Place.
2.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	SPRING	6131 Merry Pine Court
3.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	HOUSTON	13230 Holston Hills Drive.
7	Datos del Representante Legal / Apoderado			

Nombre:	CAROLINA MERCEDES DAZA MONTALVO	Dirección Electrónica:	notificaciones@clarkemodet.com.co
Dirección:	CARRERA 11 NO. 86-53	Domicilio/País de constitución:	COLOMBIA - BOGOTA D.C. - BOGOTA D.C.
Identificación: ☒ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE Número: 66783790-			
Presentación de Poder			
Año de Radicación			
Número de Radicación			
8	Datos Solicitud: PCT / WO		
Número Solicitud:	PCT/US2014/060671	Fecha Solicitud:	15/10/2014
Número Publicacion:	WO 2015/065711	Fecha Publicacion:	07/05/2015
9	Declaraciones de prioridad	☒ SI ☐ NO	
1.	(33) País de origen ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	Codigo del país US	(31) No. Solicitud 14/066,893 (32) Fecha 30/10/2013
10	Reivindicaciones		
Número reivindicaciones:		19	Pago Reivindicaciones: Si
11	Reducción de tasas.		
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i> ☐ SI ☒ NO Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento. ☐ Micro, pequeñas y medianas empresas			

☐ Universidades públicas o privadas

☐ Entidades sin ánimo de lucro

Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos

12	Documentos Anexos
-----------	--------------------------

☒ Reivindicaciones

☒ Descripción

☐ Dibujos y/o Figuras

☒ Resumen

☐ Certificado Depósito Material Biológico

☐ Uso de Conocimiento tradicional

☐ Listado de secuencias

☐ Artes finales 12 x 12 cm

☒ Poderes, si fuere el caso

☐ Copia de la primera solicitud si se reivindica prioridad

☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad

☒ Otros Anexos

AGENTES APUNTALANTES CON RESISTENCIA MEJORADA

CAMPO TÉCNICO

5 [0001] La presente invención se relaciona con agentes
apuntalantes utilizados en los tratamientos de fracturación
hidráulica para formaciones subterráneas, y más particularmente
se relaciona con métodos para la fabricación de agentes
apuntalantes y agentes apuntalantes hechos de esta manera donde
10 los agentes apuntalantes tienen un recubrimiento que imparte una
resistencia mejorada.

ANTECEDENTES TÉCNICOS

15 [0002] La fracturación hidráulica es una técnica de estimulación
común utilizada para mejorar la producción de fluidos de
hidrocarburos desde formaciones subterráneas. En un tratamiento
de fracturación hidráulica típico, el fluido de tratamiento de
fracturación que contiene un material de agente apuntalante
20 sólido se inyecta en la formación a una presión lo
suficientemente alta como para provocar que la formación fracture
o provoque el agrandamiento de las fracturas naturales en el
depósito. El fluido de fracturación que contiene el agente
apuntalante o agente de apuntalamiento normalmente ha aumentado
25 su viscosidad por un agente gelificante tal como un polímero, que
puede ser reticulado o no reticulado, y/o un tensoactivo
viscoelástico. Durante un tratamiento de fracturación típico, los
agentes de apuntalamiento o materiales de agente apuntalante se
depositan en una fractura, donde permanecen después de que se

completa el tratamiento. Después del depósito, los materiales de agente apuntalante sirven para mantener la fractura abierta, mejorando de esta manera la capacidad de los fluidos para migrar desde la formación hasta el agujero de pozo a través de la fractura. Debido a que la productividad del pozo fracturado depende de la capacidad de una fractura para conducir fluidos desde una formación hasta un agujero de pozo, la conductividad de fractura es un parámetro importante para determinar el grado de éxito de un tratamiento de fracturación hidráulica y la elección del agente apuntalante puede ser crítica para el éxito de la estimulación.

[0003] Uno de los problemas relacionados con los tratamientos de fracturación hidráulica es la creación depósitos de "partículas finas" y reducción asociada en la conductividad de fractura. Estos finos se pueden producir cuando los materiales de agente apuntalante se someten a tensiones de cierre del depósito dentro de una fractura de formación que provoca que los materiales de agente apuntalante sean comprimidos de tal manera que las partículas pequeñas ("partículas finas") se generan a partir del material de agente apuntalante y/o matriz de depósito. En algunos casos, la producción de partículas finas se puede exacerbar durante las operaciones de producción/reacondicionamiento cuando un pozo se cierra y luego se abre. Este fenómeno se conoce como "variación de tensión" y se considera que es el resultado del aumento de la presión diferencial y la tensión de cierre que se produce durante la producción de fluido después de un período de cierre. La producción de partículas finas es indeseable debido a los problemas de producción de partículas, y debido a la

reducción en la permeabilidad del depósito debido a la obstrucción de las gargantas de poros en la matriz del depósito.

[0004] La producción de sólidos en partículas con fluidos de formaciones subterráneas es también un problema común. La fuente de estos sólidos en partículas puede ser material no consolidado de la formación, agentes apuntalantes de un tratamiento de fracturación y/o partículas finas generadas de agentes apuntalantes de fractura triturados, como se mencionó anteriormente. La producción de material de agente apuntalante sólido se conoce comúnmente como "reflujo de agente apuntalante". Además de provocar un aumento del desgaste en el equipo de producción del fondo de pozo y de superficie, la presencia de materiales en partículas en los fluidos de producción también puede dar lugar a un gasto significativo e interrupciones de producción asociadas con la eliminación de estos materiales desde los agujeros de pozo y/o equipos de producción. La acumulación de estos materiales en un agujero de pozo también puede restringir o incluso impedir la producción de fluido. Adicionalmente, la pérdida del agente apuntalante debido a reflujo de agente también puede reducir la conductividad de un obturador de fractura.

[0005] Se apreciará que si la resistencia del agente apuntalante se puede mejorar para que por lo menos dos problemas sean tratados. En primer lugar, los agentes apuntalantes con resistencia mejorada pueden mantener mejor la fractura abierta para facilitar la producción de fluidos de hidrocarburos. En segundo lugar, los agentes apuntalantes más resistentes no se desintegran ni exacerban la producción de partículas finas. Por

lo tanto, sería muy deseable descubrir métodos para producir agentes apuntalantes más resistente.

RESUMEN

5

[0006] Se proporcionan, en una forma no limitante, agentes apuntalantes recubiertos que incluyen una pluralidad de núcleos de agente apuntalante seleccionados del grupo que consiste de arena blanca, arena marrón, perlas de cerámica, perlas de vidrio, 10 granos de bauxita, bauxita sinterizada, carbonato de calcio grande, fragmentos de cáscara de nuez, gránulos de aluminio, gránulos de nylon, cáscaras de nuez, gravilla, partículas de resina, alúmina, minerales, partículas poliméricas, y combinaciones de los mismos; y un recubrimiento que cubre por lo 15 menos parcialmente los núcleos de agente apuntalante, donde el recubrimiento se selecciona del grupo que consiste de aluminosilicato, fosfato de magnesio, fosfato de aluminio, fosfato de aluminio circonio, fosfato de circonio, fosfonato de circonio, cementos de polímero, recubrimiento de polímero de alto 20 desempeño tal como poliamida imida y poliéter éter cetona (PEEK), y combinaciones de los mismos.

[0007] Adicionalmente se proporciona en una realización no restrictiva un método para preparar un agente apuntalante 25 reforzado que involucra mezclar juntos un hidróxido de metal alcalino y un aglutinante de aluminosilicato en agua para formar una solución acuosa, recubrimiento una pluralidad de núcleos de agente apuntalante con la solución acuosa, y calentar los núcleos

de agente apuntalante recubiertos con solución para polimerizar el aluminosilicato.

[0008] Adicionalmente se proporcionan agentes apuntalantes recubiertos en una realización no limitante preparada por un método que involucra mezclar juntos un hidróxido de metal alcalino y un aglutinante de aluminosilicato para formar una solución acuosa, recubrimiento una pluralidad de núcleos de agente apuntalante con la solución acuosa, y calentar los núcleos de agente apuntalante recubierto con solución para polimerizar el aluminosilicato.

[0009] Adicionalmente se proporciona en una versión no restrictiva diferente un método para controlar producción de partículas finas desde una formación subterránea, cuyo método involucra colocar por lo menos un agujero de pozo en la formación y fracturar de forma hidráulica la formación a través del agujero de pozo por medio de un fluido de fracturación que crea por lo menos una fractura. El método adicionalmente incluye colocar agentes apuntalantes recubiertos en la fractura, donde los agentes apuntalantes recubiertos incluyen una pluralidad de núcleos de agente apuntalante seleccionados del grupo que consiste de arena blanca, arena marrón, perlas de cerámica, perlas de vidrio, granos de bauxita, bauxita sinterizada, carbonato de calcio grande, fragmentos de cáscara de nuez, gránulos de aluminio, gránulos de nylon, cáscaras de nuez, gravilla, partículas de resina, alúmina, minerales, partículas poliméricas, y combinaciones de los mismos y un recubrimiento que cubre por lo menos parcialmente los núcleos de agente

apuntalante, donde el recubrimiento se selecciona del grupo que consiste de aluminosilicato, fosfato de magnesio, fosfato de aluminio, fosfato de aluminio circonio, fosfato de circonio, fosfonato de circonio, fosfato de magnesio y potasio, materiales de carburo tales como carburo de tungsteno, cementos de polímero, recubrimientos de polímero de alto desempeño tales como poliamida-imida y poliéter éter cetonas (PEEK), y combinaciones de los mismos, donde el recubrimiento varía desde aproximadamente 2% en peso hasta aproximadamente 30% en peso de los núcleos de agente apuntalante. El método adicionalmente incluye eliminar el fluido de fracturación de por lo menos una fractura, donde la tensión de cierre de la fractura varía desde aproximadamente 5000 (34 MPa) hasta aproximadamente 12,000 psi (83 MPa). Finalmente el método incluye producir un fluido desde la formación donde los finos obtenidos son inferiores a aproximadamente 10% en peso en tensión.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0010] Las siguientes descripciones no se deben considerar limitantes en ninguna forma.

[0011] La Figura 1 es una ilustración en sección transversal esquemática de un agente apuntalante recubierto descrito aquí;

25

[0012] La Figura 2A es una microfotografía del agente apuntalante de arena blanca con un recubrimiento de 5% en peso de un aluminosilicato activado con álcali;

[0013] La Figura 2B es una microfotografía del agente apuntalante de arena blanca utilizado para formar el agente apuntalante recubierto mostrado en la Figura 2A;

5 [0014] Las Figuras 3A-3D son imágenes de microscopio de electrones de barrido (SEM) de agentes apuntalantes de arena blanca recubiertos de la Figura 2 en aumento de 50X;

[0015] Las Figuras 4A-4D son imágenes de microscopio de
10 electrones de barrido (SEM) de los agentes apuntalantes de arena blanca recubiertos de la Figura en aumento de 2 a 80X;

[0016] La Figura 5A es una microfotografía de agente apuntalante de arena marrón con un recubrimiento de 8% en peso de un
15 aluminosilicato activado con álcali;

[0017] La Figura 5B es una microfotografía del agente apuntalante de arena marrón utilizado para formar el agente apuntalante recubierto en la Figura 5A;

20

[0018] La Figura 6 es una microfotografía de agente apuntalante de arena marrón con a 15% en peso recubrimiento de un aluminosilicato activado con álcali; y

25 [0019] La Figura 7 es una gráfica que ilustra el % en peso de las partículas finas generadas como una función de la tensión de cierre de arena recubierta con geopolímero en comparación con algunos agentes apuntalantes convencionales.

[0020] Se apreciará que la Figura 1 es una ilustración esquemática, y que no es necesariamente a escala, y que ciertas proporciones y características se pueden exagerar para mayor claridad. Por ejemplo, el agente apuntalante mostrado en la

5 Figura 1 se ilustra para que sea perfectamente esférico, mientras que las microfotografías de las Figuras 2A-6 muestran que los agentes apuntalantes en realidad son sólo aproximadamente esféricos.

10 DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0021] Se ha descubierto que se pueden utilizar aluminosilicato activado con álcali y otros materiales como recubrimientos con el fin de mejorar la resistencia de los agentes apuntalantes, que incluyen, pero no se limitan necesariamente a arena marrón y

15 blanca. El material de agente apuntalante recubierto resultante muestra una notable mejora en la resistencia tanto en arena blanca como marrón. En ambos casos, el reflujo de partículas finas obtenido a una tensión de cierre de 10.000 psi (69 MPa) utilizando los estándares API es inferior a aproximadamente 10%

20 en peso.

[0022] Más específicamente, se describe un método y composición para recubrir el agente apuntalante de arena para aumentar drásticamente su resistencia, extendiendo de este modo su uso en

25 las tensiones de cierre de formación a por lo menos aproximadamente 5000 (34 MPa), alternativamente por lo menos a aproximadamente 10.000 (69 MPa) y en otra realización no limitante hasta aproximadamente 12.000 psi (83 MPa). "Resistir" la tensión de cierre en este rango significa que el agente

apuntalante recubierto no se puede triturar o desintegrar en estas tensiones de cierre.

[0023] El agente apuntalante recubierto es ligeramente más claro
5 que la arena y se espera que su densidad aparente varíe entre
aproximadamente 2,3 independientemente hasta aproximadamente 2,63
g/cm³, alternativamente desde entre aproximadamente 2,55
independientemente hasta aproximadamente 2,6 g/cm³. El término
"independientemente" como se utiliza aquí con respecto a un rango
10 de parámetros significa que cualquier umbral inferior se puede
combinar con cualquier umbral superior para proporcionar un rango
alternativo adecuado, aceptable.

[0024] Los polímeros inorgánicos se utilizan como materiales de
15 recubrimiento al mezclar una solución de hidróxido de metal
alcalino/silicato y el aglutinante de aluminosilicato que resulta
en una red muy fuerte y rígida. Los recubrimientos resultantes
tienen una estructura de tres dimensiones amorfa, similar a
aquella de un vidrio de aluminosilicato. La polimerización se
20 activa térmicamente para formar un polímero sólido en calor suave
lo que provoca que las moléculas de silicio e hidróxido de
aluminio se policondensen o polimericen, formando cadenas o redes
rígidas de oxígeno unido a tetraedros. Las propiedades físicas de
la cadena o red rígida resultante de geopolímeros están
25 determinadas en gran medida por la relación de sílice y aluminio
en el geopolímero. Al variar esta relación, el material se puede
hacer rígido, adecuado para uso como un hormigón, cemento, o
medio de encapsulación de residuos, o más flexible para uso como
un adhesivo, sellante o como una resina de impregnación. El

proceso de recubrimiento es similar a aquel de la arena recubierta con resina y se logra al recubrir la arena calentada en un mezclador, tal como un mezclador rotatorio, con la solución de hidróxido de metal/silicato luego agregar el aglutinante de aluminosilicato al exponer la muestra a una pistola de calor u otra fuente de calor durante menos de aproximadamente diez minutos para activar la polimerización. El agente apuntalante resultante se puede o no colocar en un horno durante aproximadamente tres horas para terminar el proceso de polimerización, si es necesario.

[0025] En una realización no limitante, los agentes apuntalantes, algunas veces denominados núcleos de agente apuntalante, pueden incluir pero no necesariamente limitarse a, arena blanca, arena marrón, perlas de cerámica, perlas de vidrio, granos de bauxita, bauxita sinterizada, carbonato de calcio grande, fragmentos de cáscara de nuez, gránulos de aluminio, gránulos de nylon, cáscaras de nuez, gravilla, partículas de resina, alúmina, minerales, partículas poliméricas, y combinaciones de los mismos.

[0026] Ejemplos de cerámicas incluyen, pero no se limitan necesariamente a, cerámica a base de óxido, cerámica a base de nitruro, cerámica a base de carburo, cerámica a base de boruro, cerámica a base de siliciuro, o una combinación de las mismas. En una realización no limitante, la cerámica a base de óxido puede incluir, pero no se limita necesariamente a, sílice (SiO_2), titania (TiO_2), óxido de aluminio, óxido de boro, óxido de potasio, óxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de litio, óxido de fósforo, y/o óxido de titanio, o una

combinación de los mismos. La cerámica a base de óxido, de cerámica a base de nitruro, cerámica a base de carburo, cerámica a base de boruro, de cerámica a base de siliciuro puede contener un no metal (por ejemplo, oxígeno, nitrógeno, boro, carbono o silicio, y similares), metal (por ejemplo, aluminio, plomo, bismuto, y similares), metal de transición (por ejemplo, niobio, tungsteno, titanio, circonio, hafnio, itrio, y similares), metal alcalino (por ejemplo, litio, potasio, y similares), metal alcalinotérreo (por ejemplo, calcio, magnesio, estroncio, y similares), de tierras raras (por ejemplo, lantano, cerio, y similares), o halógeno (por ejemplo, flúor, cloro, y similares). La cerámica de ejemplo incluye, pero no se limita necesariamente a, circonia, circonia estabilizada, mullita, circonia endurecida con alúmina, espinela, aluminosilicatos (por ejemplo, mullita, cordierita), perovskita, carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de titanio, nitruro de titanio, carburo de aluminio, nitruro de aluminio, carburo de circonio, nitruro de circonio, carburo de hierro, oxinitruro de aluminio, oxinitruro de silicio aluminio, titanato de aluminio, carburo de tungsteno, nitruro de tungsteno, esteatita, y similares, o una combinación de los mismos.

[0027] Ejemplos de arenas adecuadas para el núcleo de agente apuntalante incluyen, pero no se limitan a, arena de Arizona, arena de Wisconsin, arena de Badger, arena de Brady, y arena de Ottawa. En una realización no limitante, el sólido en partículas se puede elaborar de un mineral tal como bauxita sinterizada para obtener un material duro. En otra realización no restrictiva, la bauxita o bauxita sinterizada tiene una permeabilidad

relativamente alta tal como el material de bauxita descrito en la Patente Estadounidense No. 4,713,203.

[0028] En otra realización no limitante, el núcleo de agente
5 apuntalante puede ser un material en partículas relativamente ligero o sustancialmente con flotabilidad neutra o una mezcla de los mismos. Dichos materiales se pueden astillar, moler, triturar o procesar de otro modo. "Relativamente ligero" significa que las partículas sólidas en tiene una gravedad específica aparente
10 (ASG) que es menor de o igual a 2,45, incluyendo los materiales ultra ligeros que tienen una ASG menor de o igual a 2,25, alternativamente menor de o igual a 2,0, en una realización diferente no limitante de menor de o igual a 1,75, y en otra versión no restrictiva de menor de o igual a 1,25 y a menudo
15 menor de o igual a 1,05.

[0029] Las partículas sólidas de origen natural incluyen, pero no se limitan necesariamente a, cáscaras de frutos secos tales como nuez, coco, pacanas, almendras, nuez de marfil, nuez de Brasil, y
20 similares; cáscaras de semillas de frutas como ciruela, aceituna, melocotón, cereza, albaricoque, y similares; cáscaras de semillas de otras plantas como maíz (por ejemplo, mazorcas de maíz o granos de maíz); materiales de madera tales como aquellos derivados de roble, nogal americano, nogal, álamo, caoba, y
25 similares. Dichos materiales son partículas que se pueden formar al triturar, moler, cortar, picar, y similares.

[0030] Las partículas sólidas relativamente ligeras adecuadas se describen en las Patentes Estadounidenses 6,364,018, 6,330,916 y 6,059,034.

5 [0031] Otras partículas sólidas para uso aquí incluyen perlas o gránulos de nylon, poliestireno, poliestireno divinilbenceno o tereftalato de polietileno, tales como aquellas establecidas en la Patente Estadounidense No. 7,931,087.

10 [0032] Los tamaños de agente apuntalante de fractura pueden ser de cualquier tamaño adecuado para uso en un tratamiento de fracturación de una formación subterránea. Se considera que el tamaño óptimo del material en partículas relacionado con el material de agente apuntalante de fractura puede depender, entre
15 otras cosas, en la tensión de cierre in situ. Por ejemplo, puede ser deseable que un material de agente apuntalante de fractura soporte una tensión de cierre de por lo menos aproximadamente 1000 psi (6,9 MPa), alternativamente de por lo menos aproximadamente 5000 psi (34 MPa) o mayor, hasta 10.000 psi (69
20 MPa), incluso sin el recubrimiento. Sin embargo, se entenderá con beneficio de esta descripción que estas son sólo directrices opcionales. En una realización, los agentes apuntalantes utilizados en el método descrito pueden tener una forma de perla o forma esférica y un tamaño desde aproximadamente 4 de malla
25 independientemente hasta aproximadamente 100 de malla, alternativamente desde aproximadamente 8 de malla independientemente hasta aproximadamente 60 de malla, alternativamente desde aproximadamente 12 de malla independientemente hasta aproximadamente 50 de malla,

alternativamente desde aproximadamente 16 de malla
independientemente hasta aproximadamente 40 de malla, y
alternativamente aproximadamente 20/40 de malla. Por lo tanto, en
una realización, los agentes apuntalantes pueden variar en tamaño
5 desde aproximadamente 1 o 2 mm independientemente independiente
hasta aproximadamente 0,1 mm; alternativamente su tamaño será
desde aproximadamente 0,2 mm independientemente hasta
aproximadamente 0,8 mm, alternativamente desde aproximadamente
0,4 mm independientemente hasta aproximadamente 0,6 mm, y
10 alternativamente aproximadamente 0,6 mm. Sin embargo, también son
posibles tamaños mayores de aproximadamente 2 mm y menores de
0,1.

[0033] Las formas adecuadas para los agentes apuntalantes
15 incluyen, pero no se limitan necesariamente a, de perla, cúbica,
en forma de barra, cilíndrica, o una mezcla de los mismos. Las
formas de los agentes apuntalantes pueden variar, pero en una
realización se pueden utilizar en formas que tienen valores de
relación de aspecto con base en longitud máxima, en una
20 realización de ejemplo que tiene una relación de aspecto con base
en longitud máxima de menos de o igual a aproximadamente 25,
alternativamente de menos de o igual a aproximadamente 20,
alternativamente de menos de o igual a aproximadamente 7, y
alternativa y adicionalmente de menos de o igual a
25 aproximadamente 5. En aún otra realización de ejemplo, las formas
de dichos agentes apuntalantes pueden tener valores de relación
de aspecto con base en longitud máximos desde aproximadamente 1
independientemente hasta aproximadamente 25, alternativamente
desde aproximadamente 1 independientemente hasta aproximadamente

20, alternativamente desde aproximadamente 1 independientemente hasta aproximadamente 7, y alternativa y adicionalmente desde aproximadamente 1 independientemente hasta aproximadamente 5. En aún otra realización de ejemplo, se pueden utilizar dichos 5 agentes apuntalantes en los que la relación de aspecto con base en longitud máxima promedio de las partículas presentes en una muestra o mezcla que solo contiene dichas partículas varía desde aproximadamente 1 independientemente hasta aproximadamente 25, alternativamente desde aproximadamente 1 independientemente hasta 10 aproximadamente 20, alternativamente desde aproximadamente 2 independientemente hasta aproximadamente 15, alternativamente desde aproximadamente 2 independientemente hasta aproximadamente 9, alternativamente desde aproximadamente 4 independientemente hasta aproximadamente 8, alternativamente desde aproximadamente 5 15 independientemente hasta aproximadamente 7, y alternativa y adicionalmente es aproximadamente 7.

[0034] El material de recubrimiento puede incluir, pero no necesariamente se limitan a, aluminosilicato, fosfato de 20 magnesio, fosfato de aluminio, fosfato de aluminio circonio, fosfato de circonio, fosfonato de circonio, fosfato de magnesio y de potasio, materiales de carburo, tales como carburo de tungsteno, cementos de polímero, recubrimientos de polímero de alto desempeño tales como poliamida-imida y poliéter éter cetonas 25 (PEEK), y combinaciones de los mismos. "Polímeros de alto desempeño" significa que tienen tolerancia a alta temperatura (más de 150° C) y son químicamente resistentes. "Tolerancia" significa que los materiales en partículas deformables mantienen su integridad estructural, es decir, que no se descomponen en

fragmentos más pequeños hasta por lo menos esa temperatura, o cuando entran en contacto los productos químicos hasta por lo menos esta temperatura. Como se ha señalado, los geopolímeros se elaboran mediante la reacción de una solución alcalina, que incluye, pero no se limita necesariamente a NaOH y/o KOH, y una fuente de aluminosilicato mediante la aplicación de baja temperatura (calentamiento) a través de una reacción sol-gel. Estos polímeros inorgánicos se consideran "ecológicos" o ambientalmente ventajosos, ya que se sintetizan a partir de recursos naturales y su química no afecta negativamente al medio ambiente.

[0035] Se requiere una solución alcalina para provocar la reacción de geopolimerización; esto podría ser un hidróxido de metal alcalino monovalente, que incluye, pero no se limita necesariamente a, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, y similares. Si se utiliza un hidróxido de metal alcalino divalente, la solubilidad se reducirá, y una cierta cantidad de un hidróxido de metal alcalino monovalente puede ser necesaria o útil con el fin de iniciar la reacción.

[0036] En el caso específico, no limitante de formación del recubrimiento de aluminosilicato, la relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ varía desde aproximadamente 1: 1 independientemente hasta aproximadamente 30: 1; alternativamente desde aproximadamente 1: 1 independientemente hasta aproximadamente 6: 1. En una realización no limitativa, se pueden incluir los polímeros tales como, pero no necesariamente limitados a, CMC (carboximetilcelulosa), guar, derivados de guar, y similares para

mejorar la flexibilidad del recubrimiento. En una realización no limitante, estos materiales pueden ser útiles para el control de reflujo, en particular en la realización en donde el recubrimiento puede ser deformable - esto puede ayudar a que la el agente apuntalante permanezca en el lugar. Estos materiales se pueden utilizar junto con agentes apuntalantes no recubiertos. Se espera el reflujo del fluido a través de agentes apuntalantes recubiertos donde la cantidad de agentes apuntalantes de reflujo es menor que la cantidad de agentes apuntalantes de reflujo idénticos de otro modo, en donde los agentes apuntalantes idénticos de otro modo no tienen el recubrimiento descrito aquí. En una versión no limitante, la cantidad de agentes apuntalantes de reflujo se reduce de aproximadamente 10% en peso o más o menos o se produce agente apuntalante a 100% en peso; alternatively, la cantidad de agentes apuntalantes de reflujo se reduce desde aproximadamente 20% en peso o más o menos agente apuntalante se produce hasta 80% en peso.

[0037] En otra versión no limitante, la relación molar de SiO_2 con hidróxido de metal alcalino u óxido de metal alcalino (por ejemplo Na_2O o K_2O) varía desde aproximadamente 0,1: 1 independientemente hasta aproximadamente 6: 1; alternatively desde aproximadamente 0,67: 1 independientemente hasta aproximadamente 2: 1. Las relaciones adecuadas incluyen, pero no se limitan necesariamente a aproximadamente 1,3: 1 y aproximadamente 1,52: 1; cualquiera de las cuales pueden ser umbrales inferiores o superiores alternativos adecuados de un rango.

[0038] Un rango de temperatura adecuado para iniciar la polimerización del recubrimiento puede variar desde aproximadamente 20° C independientemente hasta aproximadamente 300° C; alternativamente desde aproximadamente 60° C independientemente hasta aproximadamente 200° C. Alternativamente, 20° C se puede definir para todos los propósitos aquí como "temperatura ambiente", que también se puede entender que varía desde aproximadamente 19° C hasta aproximadamente 26° C.

10

[0039] Un rango de temperatura adecuado para adicionalmente completar o curar la polimerización del recubrimiento puede variar desde aproximadamente 20° C independientemente hasta aproximadamente 300° C; alternativamente desde aproximadamente 20° C independientemente hasta aproximadamente 200° C.

15

[0040] La cantidad del recubrimiento, que utiliza el agente apuntalante (o núcleo de agente apuntalante) como una base, varía desde aproximadamente 2% en peso independientemente hasta aproximadamente 30% en peso o más; alternativamente desde aproximadamente 5% en peso independientemente hasta aproximadamente 15% en peso. Las cantidades adecuadas incluyen, pero no se limitan necesariamente a, aproximadamente 2% en peso, aproximadamente 4% en peso, aproximadamente 5% en peso, aproximadamente 8% en peso, y aproximadamente 15% en peso, cualquiera de los cuales puede servir como un umbral inferior o superior adecuado de un rango de proporción.

20

25

[0041] Se espera que los recubrimientos descritos aquí se puedan aplicar a agentes apuntalantes de peso ligero (LWP) con el fin de mejorar su resistencia mientras se mantiene baja densidad aparente. El recubrimiento también aumentará la tolerancia a la temperatura de las perlas de polímero.

[0042] la Figura 1 ilustra un diagrama esquemático, en sección transversal de un agente apuntalante recubierto 10, como se describe aquí, donde el núcleo de agente apuntalante 12 por lo menos se recubre parcialmente por un recubrimiento 14. Se apreciará que "un recubrimiento que cubre por lo menos parcialmente los núcleos de agente apuntalante" se puede definir como la mayoría (más del 50% en peso) de agentes apuntalantes que tienen por lo menos algunos recubrimientos de estos incluso si el 100% en peso de los agentes apuntalantes no está cubierto por completo. Alternativamente, "un recubrimiento que cubre por lo menos parcialmente los núcleos de agente apuntalante" se puede definir como por lo menos la mayoría (más del 50% en peso) de agentes apuntalantes que están completamente cubiertos con el recubrimiento. En otra realización no limitante, ambas definiciones se pueden utilizar simultáneamente.

[0043] Dicho de otro modo, el espesor del recubrimiento puede variar desde aproximadamente 2 independientemente hasta aproximadamente 120 micras, alternativamente desde aproximadamente 50 independientemente hasta aproximadamente 80 micras, sobre un rango relativamente amplio, en otra realización no limitante.

- [0044] Se pueden utilizar aditivos, tales como rellenos, plastificantes, aceleradores y retardantes de curado, y modificadores de reología en las composiciones de recubrimiento descritas aquí con el fin de conseguir las propiedades económicas, físicas y químicas deseadas del recubrimiento de agente apuntalante durante la mezcla de los componentes químicos, formación y cura de las partículas, y el rendimiento en el campo de los recubrimientos sobre los agentes apuntalantes.
- 10 [0045] Los rellenos compatibles incluyen, pero no se limitan necesariamente a, materiales de desecho, tales como arena de sílice, fibras de Kevlar, cenizas volantes, lodos, escorias, residuos de papel, cáscaras de arroz, aserrín, y similares, agregados volcánicos tales como, perlita expandida, piedra pómez, 15 escoria, obsidiana, y similares, minerales, tales como tierra diatomácea, mica, borosilicatos, arcillas, óxidos de metal, fluoruros de metal, y similares, restos de plantas y animales, tales como conchas de mar, coral, fibras de cáñamo, y similares, rellenos manufacturados, tales como sílice, fibras minerales y 20 esteras de fibra de vidrio cortadas o tejidas, lanas metálicas, torneaduras, virutas, wolastonita, nanoarcillas, nanotubos de carbono, fibras de carbono y nanofibras, óxido de grafeno, o grafito.
- 25 [0046] Se muestra en la Figura 2B una microfotografía de agente apuntalante de arena blanca como un control. Se muestra en la Figura 2A el agente apuntalante de arena blanca de la Figura 2B, después de haber sido recubierto con 5% en peso de un recubrimiento de aluminosilicato tal como se describe aquí.

[0047] El recubrimiento sobre el agente apuntalante de arena blanca se caracterizó por SEM (microscopía electrónica de barrido) tal como se muestra en las Figuras 3A-4D. Las micrografías (microfotografías) de las Figuras 3A-3D fueron tomadas en aumento de 50X y las Figuras 4A-4D fueron tomadas en aumento de 80X. Las Figuras 3A y 4A se obtuvieron de electrones secundarios que producen imágenes de SEM. Dado que el recubrimiento es un aluminosilicato y el núcleo es de arena de sílice, no existe ninguna diferenciación entre los dos materiales a través de observación directa por SEM, el recubrimiento del geopolímero no se puede ver directamente a partir de las micrografías SEM de las Figuras 3A y 4A. Las imágenes electrónicas de retrodispersión (BSE), pueden proporcionar información sobre la distribución de los diferentes elementos de la muestra. Se muestran los perfiles de silicio, aluminio y potasio del recubrimiento por micrografías de retrodispersión de las Figuras 3B y 4B, las Figuras 3C y 4C y Figuras 3D y 4D, respectivamente. Las micrografías SEM de las Figuras 3A y 4A muestran que las partículas son homogéneas, las Figuras 3B y 4B, las Figuras 3C y 4C y Figuras 3D y 4D muestran que el recubrimiento se distribuye uniformemente alrededor de la superficie del núcleo.

[0048] Se muestra en la Figura 5B una micrografía de arena marrón como un agente apuntalante de control sin recubrimiento. Esto contrasta con la Figura 5A, que es una micrografía de arena de marrón, como la que se ve en la Figura 5B, que tiene un

recubrimiento del 8% en peso de aluminosilicato, como se describe aquí; cuyo agente apuntalante recubierto se designa 111-30.

[0049] Se muestra en la Figura 6 una micrografía de arena marrón que tiene un recubrimiento de aluminosilicato de 15% en peso, designado como 111-31.

[0050] Se muestra en la Figura 7 una gráfica que ilustra el % en peso de las partículas finas generadas como una función de la tensión de cierre de algo arena recubierta con geopolímeros en comparación con algunos agentes apuntalantes convencionales. Una descripción más específica de los diversos agentes apuntalantes de la Figura 7, en orden de leyenda de la Figura 7 es como sigue:

- 15 ■ arena blanca recubierta con una solución de hidróxido de potasio 10 M (KOH) y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en una relación molar de 2,5: 1.
- ▲ arena blanca recubierta con una solución de KOH 15 M y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en una relación molar de 3,2: 1.
- 20 X arena blanca recubierta con una solución de KOH 10 M y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en una relación molar de 3,2: 1.
- ♦ arena blanca 20/40 de malla (0,8/0,4 mm).
- ✱ agente apuntalante CARBOLITE® 20/40 de malla (0,8/0,4 mm) disponible de Carbo Ceramics.
- 25 • agente apuntalante ISP 20/40 de malla (0,8/0,4 mm) disponible de Carbo Ceramics.
- + arena marrón recubierta con una solución de KOH 10 M y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en una relación molar de 3,2: 1 con un recubrimiento de 16% en peso.

- Arena marrón recubierta con una solución de KOH 10 M y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en una relación molar de 3,2: 1 con un recubrimiento de 8% en peso.

- 5 Se puede ver a partir de la Figura 7 que los agentes apuntalantes recubiertos como se describe aquí han reducido la producción de partículas finas en comparación con algunos agentes apuntalantes comerciales utilizados comúnmente.
- 10 [0051] Se apreciará que las descripciones anteriores con respecto a realizaciones particulares anteriores no pretenden limitar la invención de ninguna manera, sino que son simplemente para resaltar o ilustrar adicionalmente la invención.
- 15 [0052] Se debe entender que la invención no se limita a los detalles exactos de los procedimientos, funcionamiento, materiales exactos o realizaciones mostradas y descritas, ya que modificaciones y equivalentes serán evidentes para un experto en la técnica. De acuerdo con lo anterior, la invención, por lo
- 20 tanto, solo se limita por el alcance de las reivindicaciones adjuntas. Adicionalmente, la especificación se debe considerar que tiene carácter ilustrativo y no en un sentido restrictivo. Por ejemplo, las combinaciones específicas de los núcleos de apuntalante, recubrimientos, reactivos para formar los
- 25 recubrimientos y/o núcleos, las condiciones de reacción para formar recubrimientos sobre los agentes apuntalantes, etapas del método de fracturación hidráulica, y similares, caen dentro de los parámetros reivindicados, pero no identificados o tratados

específicamente en un método en particular, se prevé que están dentro del alcance de esta invención.

[0053] Los términos "comprende" y "que comprende" en las
5 reivindicaciones se debe interpretar en el sentido de que incluye, pero no se limita a, los elementos citados.

[0054] La presente invención puede comprender adecuadamente, consistir o consistir esencialmente en los elementos descritos y
10 se puede practicar en ausencia de un elemento no descrito. Por ejemplo, se pueden proporcionar agentes apuntalantes recubiertos que consisten esencialmente de o que consisten de una pluralidad de núcleos de agente apuntalante seleccionados del grupo que consiste de arena blanca, arena marrón, perlas de cerámica,
15 perlas de vidrio, granos de bauxita, bauxita sinterizada, carbonato de calcio grande, fragmentos de cáscara de nuez, gránulos de aluminio, gránulos de nylon, cáscaras de nuez, gravilla, partículas de resina, alúmina, minerales, partículas poliméricas, y combinaciones de los mismos, y un recubrimiento
20 que cubre por lo menos parcialmente los núcleos de agente apuntalante, donde el recubrimiento se selecciona del grupo que consiste de aluminosilicato, fosfato de magnesio, fosfato de aluminio, fosfato de aluminio circonio, fosfato de circonio, fosfonato de circonio, fosfato de magnesio y potasio, materiales
25 de carburo tales como carburo de tungsteno, cementos de polímero, recubrimientos de polímero de alto desempeño tales como poliamida-imida y poliéter éter cetonas (PEEK), y combinaciones de los mismos.

[0055] Adicionalmente, se puede proporcionar un método para preparar un agente apuntalante reforzado que consiste esencialmente de o que consiste de mezclar un hidróxido de metal alcalino y un aglutinante de aluminosilicato en agua para formar una solución acuosa, recubrimiento de una pluralidad de núcleos de agente apuntalante con la solución acuosa, y calentar los núcleos de agente apuntalante recubiertos con solución acuosa para polimerizar el aluminosilicato en la solución acuosa

10 [0056] También se pueden proporcionar agentes apuntalantes recubiertos preparados por un método que consiste esencialmente en o consiste en mezclar juntos un hidróxido de metal alcalino y un aglutinante de aluminosilicato en agua para formar una solución acuosa, recubrimiento una pluralidad de núcleos de agente apuntalante con la solución acuosa, y calentar los núcleos de agente apuntalante recubiertos con solución acuosa para polimerizar el aluminosilicato.

[0057] Adicionalmente, se puede proporcionar un método para controlar la producción de partículas finas desde una formación subterránea, cuyo método consiste esencialmente de o consiste en colocar por lo menos un agujero pozo en la formación, fracturar de forma hidráulica la formación a través del agujero de pozo por medio de un fluido de fracturación que crea por lo menos una fractura, colocar los agentes apuntalantes recubiertos en la fractura. Los agentes apuntalantes recubiertos comprenden, consisten esencialmente en o consisten en una pluralidad de núcleos de agente apuntalante como se describió en los párrafos anteriores y un recubrimiento que cubre por lo menos parcialmente

los núcleos de apuntalante como se describió en los párrafos anteriores

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

- 5 1. Agentes apuntalantes recubiertos que comprenden:

una pluralidad de núcleos de agente apuntalante seleccionados del grupo que consiste de arena blanca, arena marrón, perlas de cerámica, perlas de vidrio, granos de bauxita, bauxita sinterizada, carbonato de calcio grande, fragmentos de cáscara de nuez, gránulos de aluminio, gránulos de nylon, cáscaras de nuez, gravilla, partículas de resina, alúmina, minerales, partículas poliméricas, y combinaciones de los mismos; y

10

un recubrimiento que cubre por lo menos parcialmente los núcleos de agente apuntalante, donde recubrimiento se selecciona del grupo que consiste de aluminosilicato, fosfato de magnesio, fosfato de aluminio, fosfato de aluminio circonio, fosfato de circonio, fosfonato de circonio, fosfato de magnesio y potasio, materiales de carburo, carburo de tungsteno, cementos de polímero, recubrimientos de polímero de alto desempeño, poliamida-imidas, poliéter éter cetonas (PEEK), y combinaciones de los mismos.

15

20

25 2. Los agentes apuntalantes recubiertos de la reivindicación 1 donde el recubrimiento varía desde 2% en peso hasta 30% en peso de los núcleos de agente apuntalante.

3. Los agentes apuntalantes recubiertos de la reivindicación 1 o 2 donde los agentes apuntalantes recubiertos tienen una densidad aparente entre 2.3 y 2.63 g/cm³.
- 5 4. Los agentes apuntalantes recubiertos de la reivindicación 1 donde los agentes apuntalantes recubiertos pueden soportar una tensión de cierre hasta de 12,000 psi.
5. Los agentes apuntalantes recubiertos de la reivindicación 1
10 o 2 preparados por el método que comprende:
mezclar juntos un hidróxido de metal alcalino y un
aglutinante de aluminosilicato en agua para formar una
solución acuosa;
15 recubrir por lo menos parcialmente una pluralidad de núcleos
de agente apuntalante con la solución acuosa; y
calentar los núcleos de agente apuntalante recubiertos con
solución acuosa para polimerizar el aluminosilicato.
20
6. Los agentes apuntalantes recubiertos de la reivindicación 5 donde la solución acuosa tiene una relación en mol de SiO₂/Al₂O₃ que varía desde 1 hasta 30.
- 25 7. Los agentes apuntalantes recubiertos de la reivindicación 5 donde la relación de silicato con hidróxido de metal alcalino u óxido de metal alcalino en la solución acuosa varía desde 0.1: 1 hasta 6: 1.

8. Los agentes apuntalantes recubiertos de la reivindicación 5 donde la solución acuosa adicionalmente comprende rellenos seleccionados del grupo que consiste de arena de sílice, fibras de Kevlar, cenizas volantes, lodos, escorias, residuos de papel, cascarilla de arroz, aserrín, agregados volcánicos, perlita expandida, piedra pómez, escorias, obsidiana, minerales, tierra diatomácea, mica, borosilicatos, arcillas, óxidos de metal, fluoruros de metal, restos de plantas y animales, conchas de mar, coral, fibras de cáñamo, rellenos manufacturados, sílice, fibras minerales, esteras minerales, fibra de vidrio cortada, fibra de vidrio tejida, lanas metálicas, torneaduras, virutas, wolastonita, nanoarcillas, nanotubos de carbono, fibras de carbono y nanofibras, óxido de grafeno, grafito, y combinaciones de los mismos.

9. Los agentes apuntalantes recubiertos de la reivindicación 5 donde en el método los núcleos de agente apuntalante se calientan antes del recubrimiento con la solución acuosa.

20

10. Los agentes apuntalantes recubiertos de la reivindicación 9 donde el calentamiento está entre 20 a 300° C.

11. Un método para preparar un agente apuntalante reforzado que comprende:

25

mezclar juntos un hidróxido de metal alcalino o un óxido de metal alcalino y un aglutinante de aluminosilicato en agua para formar una solución acuosa;

recubrir por lo menos parcialmente una pluralidad de núcleos de agente apuntalante con la solución acuosa; y

calentar los núcleos de agente apuntalante recubiertos con solución acuosa para polimerizar el aluminosilicato.

12. El método de la reivindicación 11 donde la solución acuosa tiene una relación en mol de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía desde 1 hasta 30.

13. El método de la reivindicación 11 donde la relación de silicato con hidróxido de metal alcalino o óxido de metal alcalino en la solución acuosa varía desde 0.1: 1 hasta 6: 1.

14. El método de la reivindicación 11, 12 o 13 donde la solución acuosa adicionalmente comprende rellenos seleccionados del grupo que consiste de arena de sílice, fibras de Kevlar, cenizas volantes, lodos, escorias, residuos de papel, cascarilla de arroz, aserrín, agregados volcánicos, perlita expandida, piedra pómez, escorias, obsidiana, minerales, tierra diatomácea, mica, borosilicatos, arcillas, óxidos de metal, fluoruros de metal, restos de plantas y animales, conchas de mar, coral, fibras de cáñamo, rellenos manufacturados, sílice, fibras minerales, esteras minerales, fibra de vidrio cortada, fibra de vidrio tejida, lanas metálicas, torneaduras, virutas, wolastonita, nanoarcillas, nanotubos de carbono, fibras de carbono y nanofibras, óxido de grafeno, grafito, y combinaciones de los mismos.

15. El método de la reivindicación 11, 12 o 13 donde los núcleos de agente apuntalante se calientan antes del recubrimiento con la solución acuosa.

5

16. El método de la reivindicación 15 donde el calentamiento está entre 20 y 300° C.

10

17. El método de la reivindicación 11, 12 o 13 donde los núcleos de agente apuntalante se seleccionan del grupo que consiste de arena blanca, arena marrón, perlas de cerámica, perlas de vidrio, granos de bauxita, bauxita sinterizada, carbonato de calcio grande, fragmentos de cáscara de nuez, gránulos de aluminio, gránulos de nylon, cáscaras de nuez, gravilla, partículas de resina, alúmina, minerales, partículas poliméricas, y combinaciones de los mismos.

15

18. Un método para controlar la producción de partículas finas desde una formación subterránea, cuyo método comprende:

20

fracturar de forma hidráulica una formación a través de un agujero de pozo a través del mismo por medio de un fluido de fracturación que crea por lo menos una fractura;

25

colocar agentes apuntalantes recubiertos en la fractura, donde los agentes apuntalantes recubiertos comprenden: una pluralidad de núcleos de agente apuntalante seleccionada del grupo que consiste de arena blanca, arena marrón, perlas de cerámica, perlas

de vidrio, granos de bauxita, bauxita sinterizada, carbonato de calcio grande, fragmentos de cáscara de nuez, gránulos de aluminio, gránulos de nylon, cáscaras de nuez, gravilla, partículas de resina, alúmina, minerales, partículas poliméricas, y combinaciones de los mismos; y

un recubrimiento que cubre por lo menos parcialmente los núcleos de agente apuntalante, donde el recubrimiento se selecciona del grupo que consiste de aluminosilicato, fosfato de magnesio, fosfato de aluminio, fosfato de aluminio circonio, fosfato de circonio, fosfonato de circonio, fosfato de magnesio y potasio, materiales de carburo, carburo de tungsteno, cementos de polímero, recubrimientos de polímero de alto desempeño, poliamida-imidas, poliéter éter cetonas (PEEK), y combinaciones de los mismos, donde el recubrimiento varía desde 2% en peso hasta 30% en peso de los núcleos de agente apuntalante;

eliminar el fluido de fracturación desde por lo menos una fractura, donde la tensión de cierre de la fractura varía desde 5000 a 12,000 psi.

19. Un método para fracturar una formación subterránea, que comprende:

inyectar agentes apuntalantes recubiertos en una fractura hidráulica creada en la formación subterránea, los agentes apuntalantes recubiertos que comprenden:

una pluralidad de núcleos de agente apuntalante
5 seleccionada del grupo que consiste de arena blanca, arena marrón, perlas de cerámica, perlas de vidrio, granos de bauxita, bauxita sinterizada, carbonato de calcio grande, fragmentos de cáscara de nuez, gránulos de aluminio, gránulos de nylon,
10 cáscaras de nuez, gravilla, partículas de resina, alúmina, minerales, partículas poliméricas, y combinaciones de los mismos; y

un recubrimiento que cubre por lo menos parcialmente los núcleos de agente apuntalante, donde el
15 recubrimiento se selecciona del grupo que consiste de aluminosilicato, fosfato de magnesio, fosfato de aluminio, fosfato de aluminio circonio, fosfato de circonio, fosfonato de circonio, fosfato de magnesio y potasio, materiales de carburo, carburo
20 de tungsteno, cementos de polímero, recubrimientos de polímero de alto desempeño poliamida-imidas, poliéter éter cetonas (PEEK), y combinaciones de los mismos; y

25 hacer fluir de nuevo el fluido a través de los agentes apuntalantes recubiertos.

AGENTES APUNTALANTES CON RESISTENCIA MEJORADA**Resumen**

5 Se pueden utilizar cementos, tales como aluminosilicato activado
con álcali, como recubrimientos sobre agentes apuntalantes, tales
como arena marrón y arena blanca, para mejorar la resistencia de
lo mismos. Los agentes apuntalantes recubiertos resultantes
muestran aumento de resistencia así como también los finos
10 producidos de menos de aproximadamente 10% en peso a 10,000 psi
de tensión de cierre.

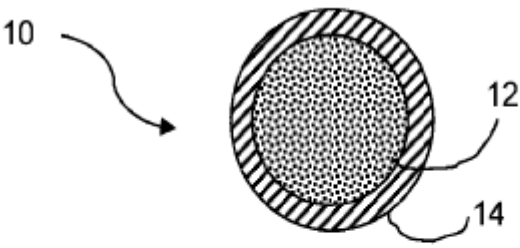


FIG. 1

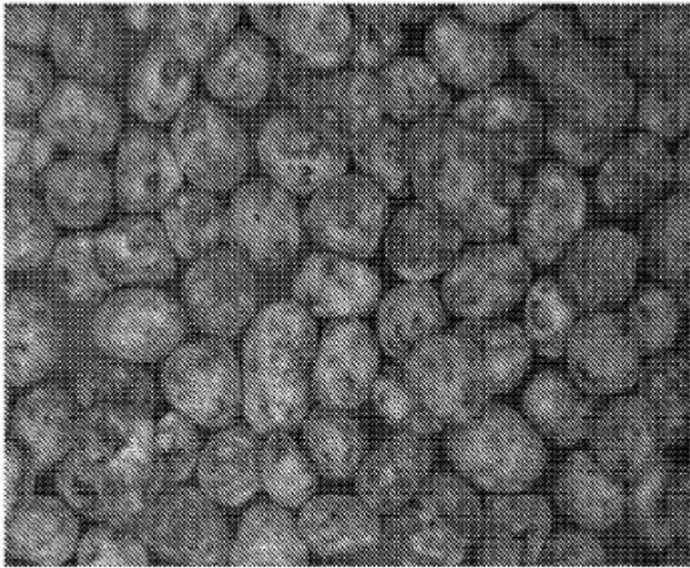
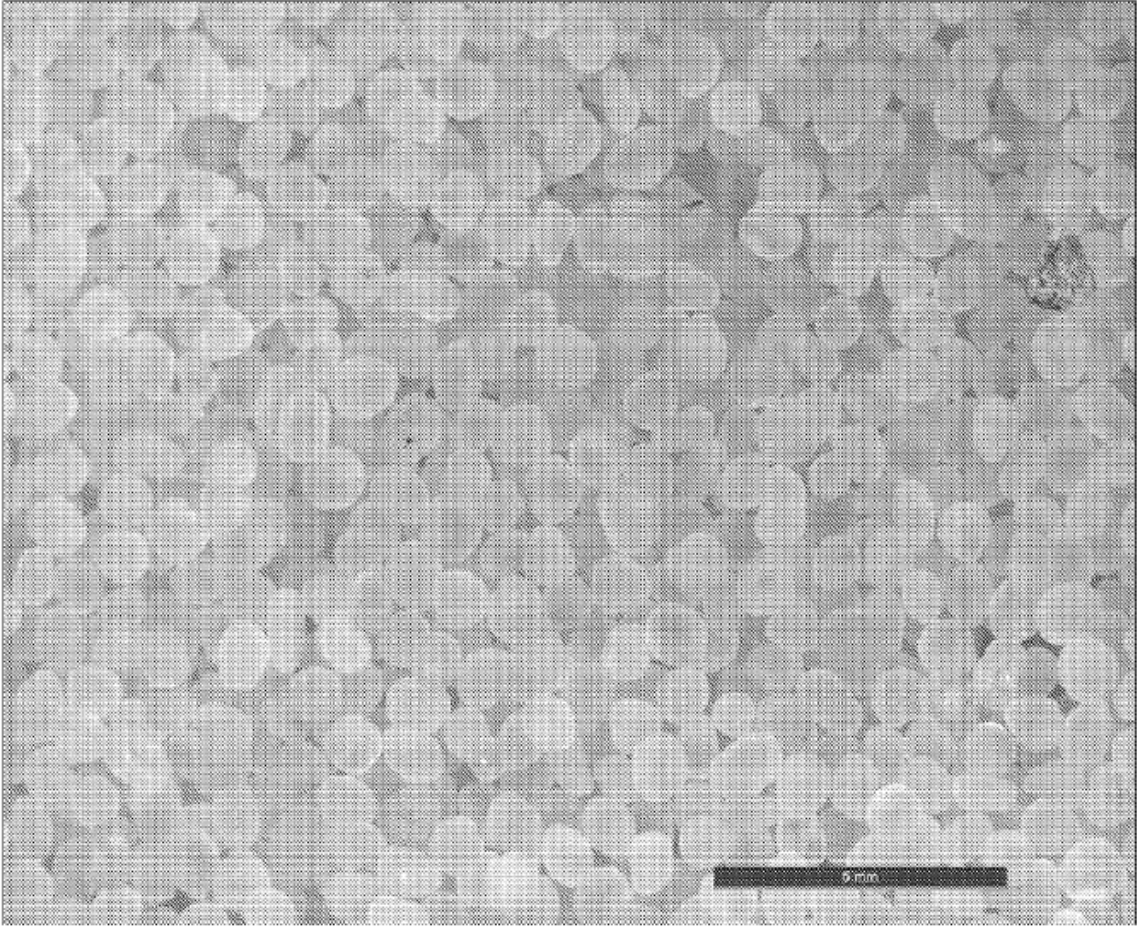
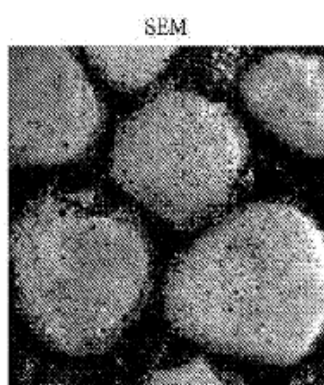
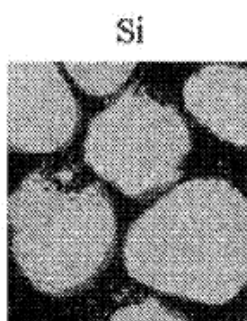
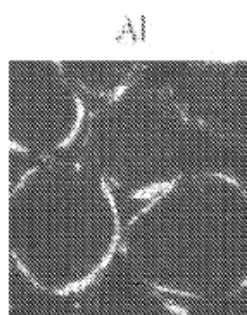
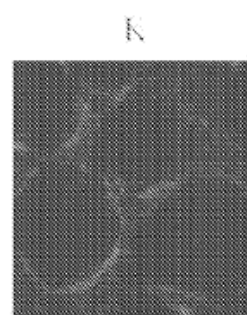
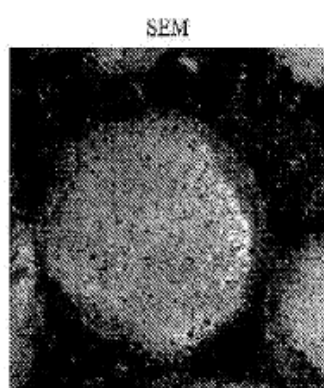
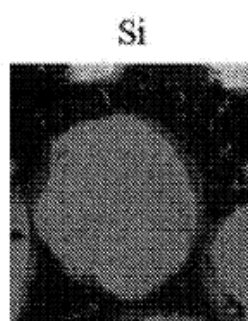
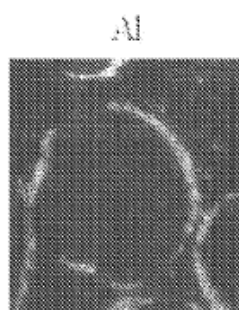
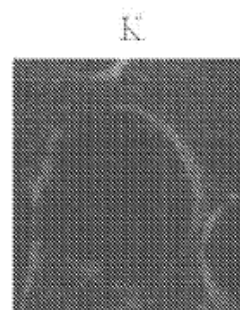
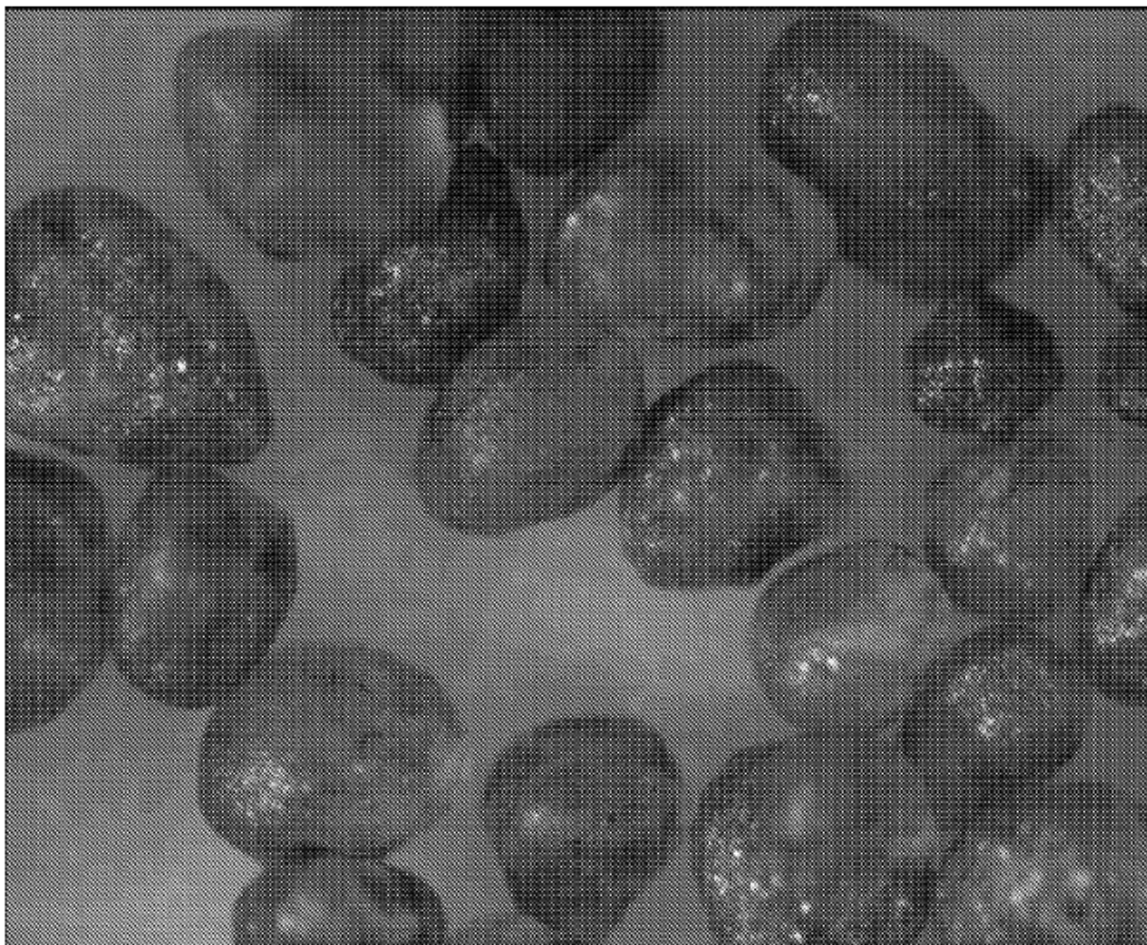
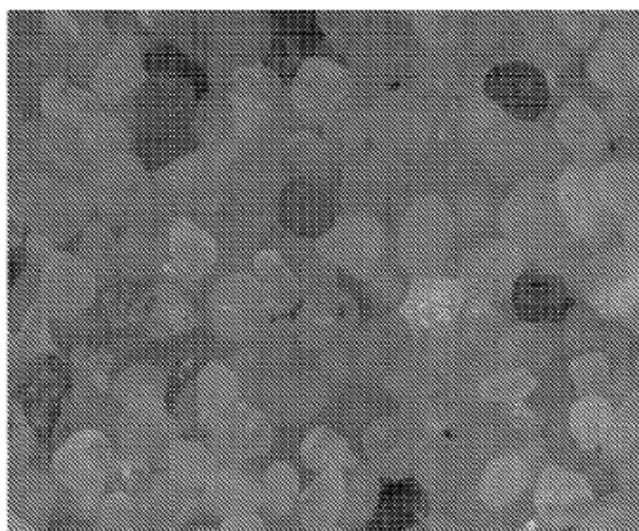
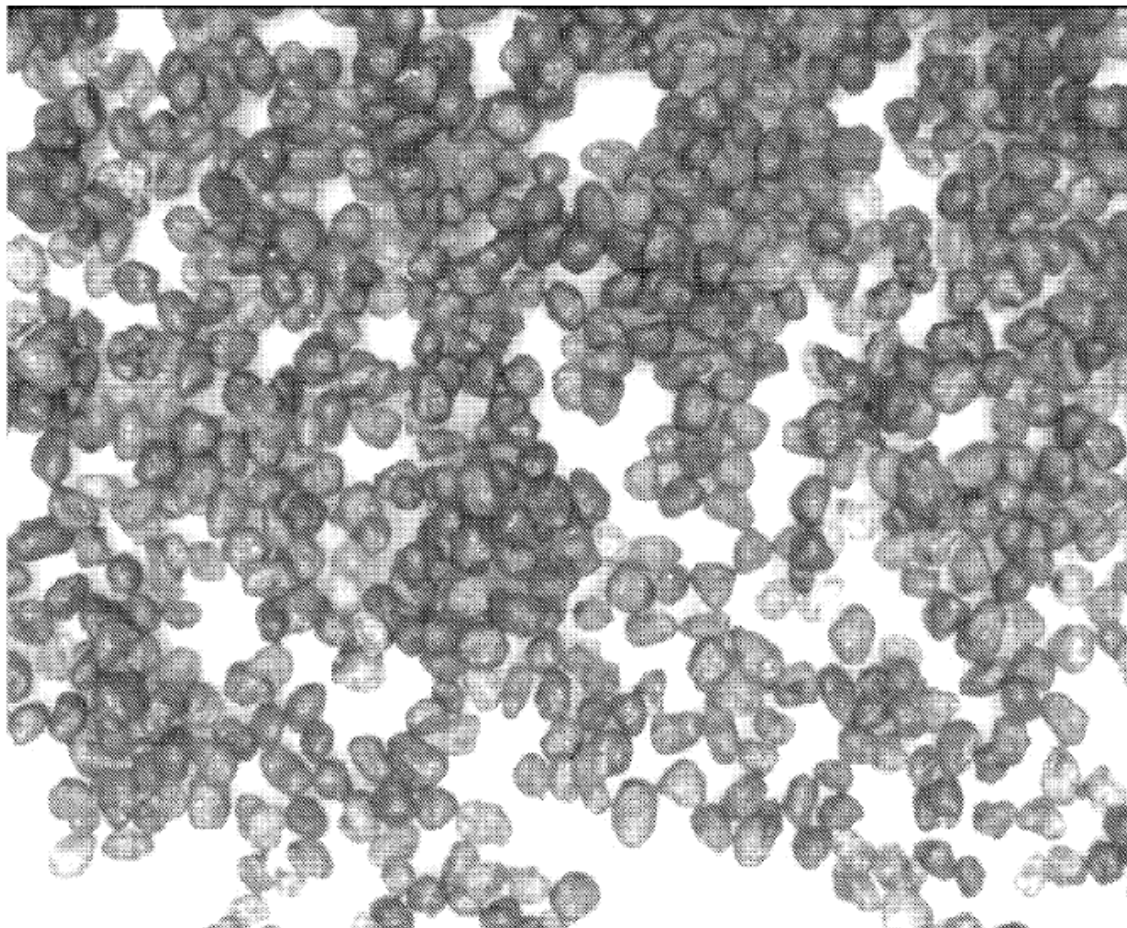


FIG. 2A

**FIG. 2B**

**FIG. 3A****FIG. 3B****FIG. 3C****FIG. 3D****FIG. 4A****FIG. 4B****FIG. 4C****FIG. 4D**

**FIG. 5A****FIG. 5B**

**FIG. 6**

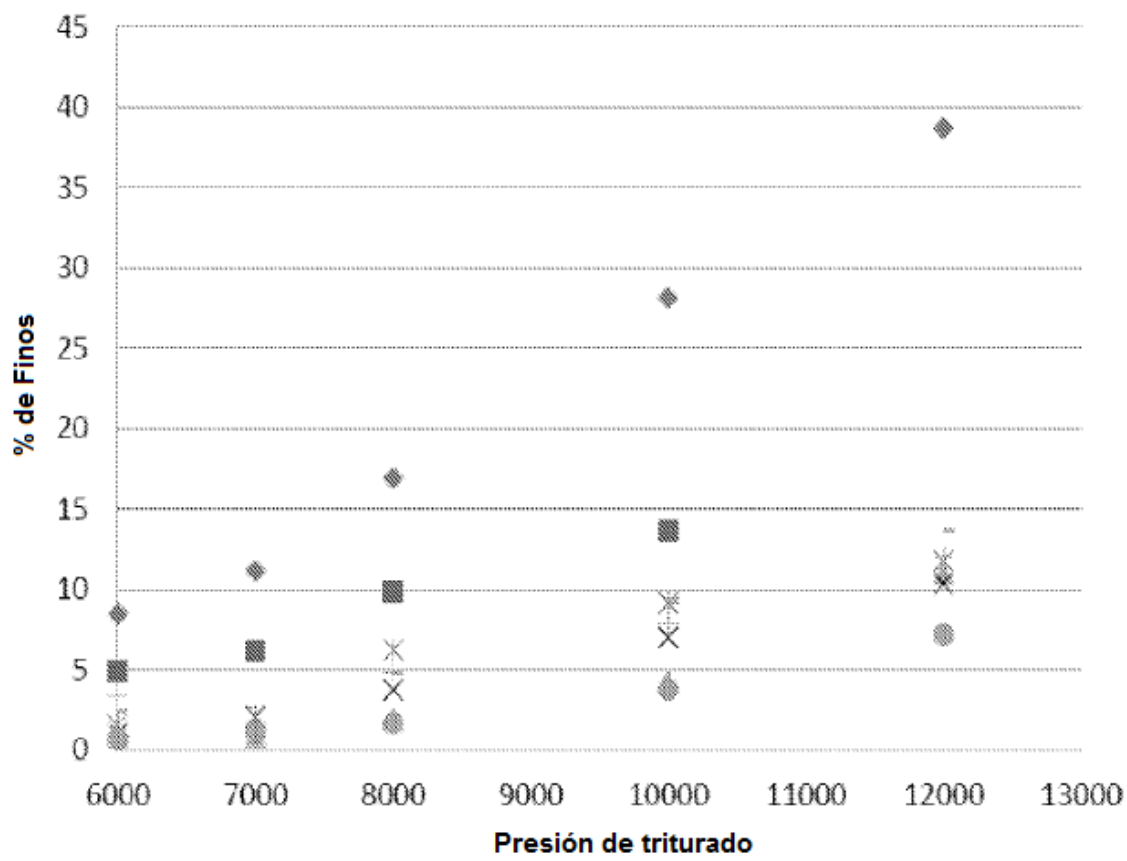


FIG. 7

- Arena blanca KOH 10 M SiO₂/Al₂O₃ = 2,5
- ▲ Arena blanca KOH 15 M SiO₂/Al₂O₃ = 3,2
- X Arena blanca KOH 10 M SiO₂/Al₂O₃ = 3,2
- ◆ Arena blanca 20/40
- ⌘ CARBOLITE® 20/40
- ISP 20/40
- + Arena marrón KOH 10 M SiO₂/Al₂O₃ = 3,2 recubrimiento 16%
- Arena marrón KOH 10 M SiO₂/Al₂O₃ = 3,2 recubrimiento 8%

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

- 5 1. Agentes apuntalantes recubiertos que comprenden:

una pluralidad de núcleos de agente apuntalante seleccionados del grupo que consiste de arena blanca, arena marrón, perlas de cerámica, perlas de vidrio, granos de bauxita, bauxita sinterizada, carbonato de calcio grande, fragmentos de cáscara de nuez, gránulos de aluminio, gránulos de nylon, cáscaras de nuez, gravilla, partículas de resina, alúmina, minerales, partículas poliméricas, y combinaciones de los mismos; y

15 un recubrimiento que cubre por lo menos parcialmente los núcleos de agente apuntalante, donde recubrimiento se selecciona del grupo que consiste de aluminosilicato, fosfato de magnesio, fosfato de aluminio, fosfato de aluminio circonio, fosfato de circonio, fosfonato de zirconio, fosfato de magnesio y potasio, materiales de carburo, carburo de tungsteno, cementos de polímero, recubrimientos de polímero de alto desempeño, poliamida-imidas, poliéter éter cetonas (PEEK), y combinaciones de los mismos.

25 2. Los agentes apuntalantes recubiertos de la reivindicación 1 donde el recubrimiento varía desde 2% en peso hasta 30% en peso de los núcleos de agente apuntalante.

3. Los agentes apuntalantes recubiertos de la reivindicación 1 o 2 donde los agentes apuntalantes recubiertos tienen una densidad aparente entre 2.3 y 2.63 g/cm³.
- 5 4. Los agentes apuntalantes recubiertos de la reivindicación 1 donde los agentes apuntalantes recubiertos pueden soportar una tensión de cierre hasta de 12,000 psi.
5. Los agentes apuntalantes recubiertos de la reivindicación 1
10 o 2 preparados por el método que comprende:
mezclar juntos un hidróxido de metal alcalino y un
aglutinante de aluminosilicato en agua para formar una
solución acuosa;
15 recubrir por lo menos parcialmente una pluralidad de núcleos
de agente apuntalante con la solución acuosa; y
calentar los núcleos de agente apuntalante recubiertos con
solución acuosa para polimerizar el aluminosilicato.
20
6. Los agentes apuntalantes recubiertos de la reivindicación 5 donde la solución acuosa tiene una relación en mol de SiO₂/Al₂O₃ que varía desde 1 hasta 30.
- 25 7. Los agentes apuntalantes recubiertos de la reivindicación 5 donde la relación de silicato con hidróxido de metal alcalino u óxido de metal alcalino en la solución acuosa varía desde 0.1: 1 hasta 6: 1.

8. Los agentes apuntalantes recubiertos de la reivindicación 5 donde la solución acuosa adicionalmente comprende rellenos seleccionados del grupo que consiste de arena de sílice, fibras de Kevlar, cenizas volantes, lodos, escorias, residuos de papel, cascarilla de arroz, aserrín, agregados volcánicos, perlita expandida, piedra pómez, escorias, obsidiana, minerales, tierra diatomácea, mica, borosilicatos, arcillas, óxidos de metal, fluoruros de metal, restos de plantas y animales, conchas de mar, coral, fibras de cáñamo, rellenos manufacturados, sílice, fibras minerales, esteras minerales, fibra de vidrio cortada, fibra de vidrio tejida, lanas metálicas, torneaduras, virutas, wolastonita, nanoarcillas, nanotubos de carbono, fibras de carbono y nanofibras, óxido de grafeno, grafito, y combinaciones de los mismos.

9. Los agentes apuntalantes recubiertos de la reivindicación 5 donde en el método los núcleos de agente apuntalante se calientan antes del recubrimiento con la solución acuosa.

20

10. Los agentes apuntalantes recubiertos de la reivindicación 9 donde el calentamiento está entre 20 a 300° C.

11. Un método para preparar un agente apuntalante reforzado que comprende:

25

mezclar juntos un hidróxido de metal alcalino o un óxido de metal alcalino y un aglutinante de aluminosilicato en agua para formar una solución acuosa;

recubrir por lo menos parcialmente una pluralidad de núcleos de agente apuntalante con la solución acuosa; y

calentar los núcleos de agente apuntalante recubiertos con solución acuosa para polimerizar el aluminosilicato.

12. El método de la reivindicación 11 donde la solución acuosa tiene una relación en mol de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varía desde 1 hasta 30.

13. El método de la reivindicación 11 donde la relación de silicato con hidróxido de metal alcalino o óxido de metal alcalino en la solución acuosa varía desde 0.1: 1 hasta 6: 1.

14. El método de la reivindicación 11, 12 o 13 donde la solución acuosa adicionalmente comprende rellenos seleccionados del grupo que consiste de arena de sílice, fibras de Kevlar, cenizas volantes, lodos, escorias, residuos de papel, cascarilla de arroz, aserrín, agregados volcánicos, perlita expandida, piedra pómez, escorias, obsidiana, minerales, tierra diatomácea, mica, borosilicatos, arcillas, óxidos de metal, fluoruros de metal, restos de plantas y animales, conchas de mar, coral, fibras de cáñamo, rellenos manufacturados, sílice, fibras minerales, esteras minerales, fibra de vidrio cortada, fibra de vidrio tejida, lanas metálicas, torneaduras, virutas, wolastonita, nanoarcillas, nanotubos de carbono, fibras de carbono y nanofibras, óxido de grafeno, grafito, y combinaciones de los mismos.

15. El método de la reivindicación 11, 12 o 13 donde los núcleos de agente apuntalante se calientan antes del recubrimiento con la solución acuosa.

5

16. El método de la reivindicación 15 donde el calentamiento está entre 20 y 300° C.

10

17. El método de la reivindicación 11, 12 o 13 donde los núcleos de agente apuntalante se seleccionan del grupo que consiste de arena blanca, arena marrón, perlas de cerámica, perlas de vidrio, granos de bauxita, bauxita sinterizada, carbonato de calcio grande, fragmentos de cáscara de nuez, gránulos de aluminio, gránulos de nylon, cáscaras de nuez, gravilla, partículas de resina, alúmina, minerales, partículas poliméricas, y combinaciones de los mismos.

15

18. Un método para controlar la producción de partículas finas desde una formación subterránea, cuyo método comprende:

20

fracturar de forma hidráulica una formación a través de un agujero de pozo a través del mismo por medio de un fluido de fracturación que crea por lo menos una fractura;

25

colocar agentes apuntalantes recubiertos en la fractura, donde los agentes apuntalantes recubiertos comprenden: una pluralidad de núcleos de agente apuntalante seleccionada del grupo que consiste de arena blanca, arena marrón, perlas de cerámica, perlas

de vidrio, granos de bauxita, bauxita sinterizada, carbonato de calcio grande, fragmentos de cáscara de nuez, gránulos de aluminio, gránulos de nylon, cáscaras de nuez, gravilla, partículas de resina, alúmina, minerales, partículas poliméricas, y combinaciones de los mismos; y

un recubrimiento que cubre por lo menos parcialmente los núcleos de agente apuntalante, donde el recubrimiento se selecciona del grupo que consiste de aluminosilicato, fosfato de magnesio, fosfato de aluminio, fosfato de aluminio circonio, fosfato de circonio, fosfonato de circonio, fosfato de magnesio y potasio, materiales de carburo, carburo de tungsteno, cementos de polímero, recubrimientos de polímero de alto desempeño, poliamida-imidas, poliéter éter cetonas (PEEK), y combinaciones de los mismos, donde el recubrimiento varía desde 2% en peso hasta 30% en peso de los núcleos de agente apuntalante;

eliminar el fluido de fracturación desde por lo menos una fractura, donde la tensión de cierre de la fractura varía desde 5000 a 12,000 psi.

19. Un método para fracturar una formación subterránea, que comprende:

inyectar agentes apuntalantes recubiertos en una fractura hidráulica creada en la formación subterránea, los agentes apuntalantes recubiertos que comprenden:

una pluralidad de núcleos de agente apuntalante seleccionada del grupo que consiste de arena blanca, arena marrón, perlas de cerámica, perlas de vidrio, granos de bauxita, bauxita sinterizada, carbonato de calcio grande, fragmentos de cáscara de nuez, gránulos de aluminio, gránulos de nylon, cáscaras de nuez, gravilla, partículas de resina, alúmina, minerales, partículas poliméricas, y combinaciones de los mismos; y

un recubrimiento que cubre por lo menos parcialmente los núcleos de agente apuntalante, donde el recubrimiento se selecciona del grupo que consiste de aluminosilicato, fosfato de magnesio, fosfato de aluminio, fosfato de aluminio circonio, fosfato de circonio, fosfonato de circonio, fosfato de magnesio y potasio, materiales de carburo, carburo de tungsteno, cementos de polímero, recubrimientos de polímero de alto desempeño poliamida-imidas, poliéter éter cetonas (PEEK), y combinaciones de los mismos; y

hacer fluir de nuevo el fluido a través de los agentes apuntalantes recubiertos.

ADVANCE E-MAIL

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION,
OBTENTION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

CHANDLER, Kimberly, L.
Intellectual Property Counsel
Baker Hughes Incorporated
P.O. Box 4740
Houston, TX 77210-4740
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year) 06 November 2014 (06.11.2014)	
Applicant's or agent's file reference PS4-54832-WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/US2014/060671	International filing date (day/month/year) 15 October 2014 (15.10.2014)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 30 October 2013 (30.10.2013)
Applicant BAKER HUGHES INCORPORATED	

The applicant is hereby notified of the date of receipt (or of obtaining by the International Bureau) of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to the date of receipt, **the priority document concerned was submitted to or transmitted to or obtained by the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis)**. This Form replaces any previously issued notification concerning submission, transmittal or obtaining of priority documents.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
30 October 2013 (30.10.2013)	14/066,893	US	26 October 2014 (26.10.2014)

The letters "NR" denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received or obtained by the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis). Where the applicant has failed to either submit, request to prepare and transmit, or to request the International Bureau to obtain the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

An asterisk "*" next to a date of receipt, denotes a priority document submitted or transmitted to or obtained by the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a); the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b) or the request to the International Bureau to obtain the priority document was made after the applicable time limit under Rule 17.1(b-bis)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 71 30	Authorized officer Simin Baharlou e-mail pt09.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 09
---	--

PATENT COOPERATION TREATY

RECEIVED

FEB 10 2015

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

CHANDLER, KIMBERLY L.

INTELLECTUAL PROPERTY COUNSEL BAKER HUGHES
INCORPORATED P.O. BOX 4740 HOUSTON TX 77210-
4740 USA

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT AND
THE WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL
SEARCHING AUTHORITY, OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)

Date of mailing
(day/month/year) 28 January 2015 (28.01.2015)

Applicant's or agent's file reference

PS4-54832-WO

FRC 4-54832-WO

FOR FURTHER ACTION See paragraphs 1 and 4 below

International application No.

PCT/US2014/060671

International filing date
(day/month/year)

15 October 2014 (15.10.2014)

Applicant

BAKER HUGHES INCORPORATED

1. ☒ The applicant is hereby notified that the international search report and the written opinion of the International Searching Authority have been established and are transmitted herewith.
Filing of amendments and statement under Article 19:
The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the international application (see Rule 46):
When? The time limit for filing such amendments is normally two months from the date of transmittal of the international search report.
How? Directly to the International Bureau of WIPO preferably through ePCT or on paper to, 34 chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland, Facsimile No.: +41 22 338 82 70
For more detailed instructions, see PCT Applicant's Guide, International Phase, paragraphs 9.004, 9-011.
2. ☐ The applicant is hereby notified that no international search report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect and the written opinion of the International Searching Authority are transmitted herewith.
3. ☐ **With regard to any protest** against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:
☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with any request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.
☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. Reminders

The applicant may submit comments on an informal basis on the written opinion of the International Searching Authority to the International Bureau. The International Bureau will send a copy of such comments to all designated Offices unless an international preliminary examination report has been or is to be established. Following the expiration of 30 months from the priority date, these comments will also be made available to the public.

Shortly after the expiration of **18 months** from the priority date, the international application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau before the completion of the technical preparations for international publication (Rules 90bis.1 and 90bis.3).

Within **19 months** from the priority date, but only in respect of some designated Offices, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase **until 30 months** from the priority date (in some Offices even later); otherwise, the applicant must, **within 20 months** from the priority date, perform the prescribed acts for entry into the national phase before those designated Offices. In respect of other designated Offices, the time limit of **30 months** (or later) will apply even if no demand is filed within 19 months. For details about the applicable time limits, Office by Office, see www.wipo.int/pct/en/texts/time_limits.html and the *PCT Applicant's Guide*, National Chapters.

Within **19 months** from the priority date, the applicant may request that a supplementary international search be carried out by an International Searching Authority, that offers this service (Rule 45bis.1). The procedure for requesting supplementary international search is described in the *PCT Applicant's Guide*, International Phase, paragraphs 8.006-8.032.

Name and mailing address of the ISA/KR

International Application Division
Korean Intellectual Property Office
189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82 42 472 3473

Authorized officer

COMMISSIONER

Telephone No. 82-42-481-8751



* Attention

Copies of the documents cited in the international search report can be searched in the following Korean Intellectual Property Office English website for six months(expire date : **2015.07.29**) from the date of mailing of the international search report.

<http://www.kipo.go.kr/en/> => PCT Services => PCT Services

ID : PCT international application number

PW : **36UR3D5J**

Inquiries related to PCT International Search Report or Written Opinion prepared by KIPO as an International Searching Authority can be answered not only by KIPO but also through IPKC (Intellectual Property Korea Center), located in Vienna, VA, which functions as a PCT Help Desk for PCT applicants.

Homepage: <http://www.ipkcenter.com>

Email: ipkc@ipkcenter.com

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference PS4-54832-WO	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/US2014/060671	International filing date (<i>day/month/year</i>) 15 October 2014 (15.10.2014)	(Earliest) Priority Date (<i>day/month/year</i>) 30 October 2013 (30.10.2013)
Applicant BAKER HUGHES INCORPORATED		

This International search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 4 sheets.

☐ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. **Basis of the report**

a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of:

☒ the international application in the language in which it was filed

☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. ☐ This international search report has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6bis(a)).

c. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box No. II)

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (See Box No. III)

4. With regard to the **title**,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract**,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 38.2, by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regard to the **drawings**,

a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. 2A

☐ as suggested by the applicant.

☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.

☒ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.

b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2014/060671**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C09K 8/46(2006.01)i, C09K 8/60(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 8/46; E21B 33/138; C09G 1/02; E21B 43/26; B24D 18/00; C09K 8/80; C09K 8/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models

Japanese utility models and applications for utility models

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS(KIPO internal) & keywords: coated proppants, hydraulic fracture, core, particulate, alkali metal hydroxide, alkali metal oxide, aluminosilicate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013-0274153 A1 (URBANEK, THOMAS) 17 October 2013 See abstract; claims 1-3, 7 and 8; paragraphs [0002], [0059], [0062], [0065] and [0067].	1-19
A	US 6330916 B1 (RICKARDS, ALLAN R. et al.) 18 December 2001 See abstract; claims 1, 31 and 37.	1-19
A	US 2009-0100766 A1 (GEBHARDT, KNUTH) 23 April 2009 See abstract; claims 1-38.	1-19
A	US 6742590 B1 (NGUYEN, PHILIP D.) 1 June 2004 See abstract; claims 1-20.	1-19
PA	US 2014-0162911 A1 (MONASTIRIOTIS, SPYRIDON et al.) 12 June 2014 See abstract; claims 1-41.	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 January 2015 (28.01.2015)

Date of mailing of the international search report

28 January 2015 (28.01.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

International Application Division
Korean Intellectual Property Office
189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. ++82 42 472 3473

Authorized officer

CHO, Han Sol

Telephone No. +82-42-481-5580



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2014/060671

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013-0274153 A1	17/10/2013	CA 2816351 A1	03/05/2012
		WO 2012-055028 A1	03/05/2012
		WO 2012-055028 A9	28/06/2012
US 6330916 B1	18/12/2001	AU 1998-76001 A1	15/06/1999
		AU 2001-45437 A1	17/09/2001
		AU 2001-47282 A1	17/09/2001
		AU 2003-270298 A1	29/03/2004
		CA 2308372 A1	03/06/1999
		CA 2308372 C	31/10/2006
		CA 2337554 A1	03/09/2001
		CA 2337554 C	07/10/2008
		CA 2400597 A1	13/09/2001
		CA 2400597 C	09/09/2008
		CA 2401023 A1	13/09/2001
		CA 2423031 A1	01/10/2003
		CA 2423031 C	07/10/2008
		CA 2497276 A1	18/03/2004
		CA 2497276 C	02/11/2010
		CA 2634581 A1	03/09/2001
		CA 2634581 C	27/11/2012
		CA 2713734 A1	18/03/2004
		CA 2713734 C	17/12/2013
		DK 200100349 A	07/09/2001
		GB 0105380 D0	18/04/2001
		GB 2319796 A	03/06/1998
		GB 2348907 A	18/10/2000
		GB 2359316 A	22/08/2001
		GB 2360534 A	26/09/2001
		GB 2360534 B	29/09/2004
		GB 2387191 A	08/10/2003
		GB 2408279 A	25/05/2005
		GB 2430453 A	28/03/2007
		NL 1017508 A1	07/09/2001
		NL 1017508 C2	08/05/2003
		NO 20011121 A	07/09/2001
		NO 20011121 D0	05/03/2001
		US 06059034 A	09/05/2000
		US 2003-0102128 A1	05/06/2003
		US 2004-0040708 A1	04/03/2004
		US 2004-0200617 A1	14/10/2004
		US 2005-0028979 A1	10/02/2005
		US 2008-0087429 A1	17/04/2008
		US 2009-0008094 A1	08/01/2009
		US 2009-0095473 A1	16/04/2009
		US 2010-0222243 A1	02/09/2010
		US 2011-0094740 A1	28/04/2011
		US 6364018 B1	02/04/2002
		US 6749025 B1	15/06/2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2014/060671

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009-0100766 A1	23/04/2009	US 6772838 B2	10/08/2004
		US 7426961 B2	23/09/2008
		US 7713918 B2	11/05/2010
		US 7857057 B2	28/12/2010
		US 7861780 B2	04/01/2011
		US 7971643 B2	05/07/2011
		US 7998907 B2	16/08/2011
		US 8122957 B2	28/02/2012
		WO 01-66908 A2	13/09/2001
		WO 01-66908 A3	18/04/2002
		WO 01-66909 A2	13/09/2001
		WO 01-66909 A3	21/03/2002
		WO 2004-022914 A1	18/03/2004
		WO 99-27229 A1	03/06/1999
		AT 459698 T	15/03/2010
US 6742590 B1	01/06/2004	CN 101412902 A	22/04/2009
		CN 101412902 B	07/05/2014
		DE 502007003033 D1	15/04/2010
		DK 2050805 T3	14/06/2010
		EP 2050805 A1	22/04/2009
		EP 2050805 B1	03/03/2010
		ES 2342328 T3	05/07/2010
		JP 2009-096993 A	07/05/2009
		JP 5613368 B2	22/10/2014
		PT 2050805 E	04/06/2010
		RU 2008140983 A	20/04/2010
		RU 2469836 C2	20/12/2012
		SI 2050805 T1	30/07/2010
		US 8864862 B2	21/10/2014
		AR 035772 A1	14/07/2004
US 2014-0162911 A1	12/06/2014	AU 2003-204902 A1	25/03/2004
		AU 2003-204902 B2	22/05/2008
		BR 0302185 A	08/09/2004
		BR 0302185 B1	15/04/2014
		CA 2431379 A1	05/03/2004
		CA 2431379 C	22/01/2008
		EP 1398460 A1	17/03/2004
		MX PA03008020 A	10/03/2004
		US 2004-0188089 A1	30/09/2004
		None	

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

CHANDLER, KIMBERLY L.

INTELLECTUAL PROPERTY COUNSEL BAKER
HUGHES INCORPORATED P.O. BOX 4740 HOUSTON TX
77210-4740 USA

PCT

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

(PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) **28 January 2015 (28.01.2015)**

Applicant's or agent's file reference
PS4-54832-WO

FOR FURTHER ACTION

See paragraph 2 below

International application No.

PCT/US2014/060671

International filing date (day/month/year)

15 October 2014 (15.10.2014)

Priority date(day/month/year)

30 October 2013 (30.10.2013)

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC

C09K 8/46(2006.01)i, C09K 8/60(2006.01)i

Applicant

BAKER HUGHES INCORPORATED

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step and industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☒ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. **FURTHER ACTION**

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1 bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA/KR
International Application Division
Korean Intellectual Property Office
189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon
Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea
Facsimile No. ++82 42 472 3473

Date of completion of this opinion

28 January 2015 (28.01.2015)

Authorized officer

CHO, Han Sol

Telephone No. +82-42-481-5580



**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2014/060671

Box No. I Basis of this opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed
- ☐ a translation of the international application into _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

2. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43*bis*.1(a))

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of a sequence listing filed or furnished:

a. (means)

- ☐ on paper
- ☐ in electronic form

b. (time)

- ☐ in the international application as filed.
- ☐ together with the international application in electronic form.
- ☐ subsequently to this Authority for the purposes of search.

4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

5. Additional comments:

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2014/060671

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	2-18	YES
	Claims	1,19	NO
Inventive step (IS)	Claims	NONE	YES
	Claims	1-19	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-19	YES
	Claims	NONE	NO

2. Citations and explanations :

Reference is made to the following document:

D1: US 2013-0274153 A1 (URBANEK. THOMAS) 17 October 2013

2.1 Novelty and Inventive Step

2.1.1 Claims 1-10

D1, which is considered to be the closest prior art to the subject matter of claim 1, discloses a proppant comprising a particulate substrate and one or more layers of a coating around the surface of the particulate substrate, wherein the coating, excluding the composition of fillers and other auxiliary components, comprises an alkali-activated binder, wherein the particulate substrate may be sand, or a geopolymer or ceramic particle suitable for hydraulic fracturing and wherein the coating or the binder comprises an aluminosilicate (see claims 1 and 3; paragraph [0067] in D1). As all of the features of claim 1 are disclosed in D1, this claim is anticipated by D1. Therefore, claim 1 lacks novelty under PCT Article 33(2).

The additional features of claims 2 and 3 directly or indirectly dependent on claim 1 are not explicitly disclosed in D1. However, said features are easily modified or optimized by a person skilled in the art without the exercise of inventive skill. Accordingly, claims 2 and 3 would have been obvious over D1. Therefore, claims 2 and 3 lack an inventive step under PCT Article 33(3).

Continued on Supplemental Box

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.

PCT/US2014/060671

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

The units of pressure employed in claims 4 and 18 are not additionally expressed in terms of the units stipulated by PCT Rule 10.1(a).

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.

PCT/US2014/060671

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claim 7 is worded in reference to alkali metal oxide of claim 5. However, said alkali metal oxide has not been worded in claim 5. Hence, claim 7 does not meet the requirements of PCT Article 6.

Supplemental Box

In case the space in any of the preceding boxes is not sufficient.

Continuation of : Box No. V

The additional feature of claim 4 dependent on claim 1 differs from that of D1 in that D1 does not mention the closing stress. However, coated proppants of claim 4 have the same component as the proppant of D1. Accordingly, the physical properties and measurement value of claim 4 could be easily derived from D1. Therefore, claim 4 lacks an inventive step under PCT Article 33(3).

The subject matter of claims 5 dependent on claim 1 or 2 differs from D1 in that D1 does not explicitly mention mixing together an alkali metal hydroxide and an aluminosilicate binder. However, said feature is virtually suggested by the same document considering the alkali-activated binder comprising the aluminosilicate (see paragraphs [0059], [0062], claims 1 and 3). Accordingly, claims 5 would have been obvious over D1. Therefore, claims 5 lack an inventive step under PCT Article 33(3).

Concerning claims 6, 9 and 10 directly or indirectly dependent on claim 5, D1 discloses the proppant comprising the particulate substrate and the one or more layers of the coating around the surface of the particulate substrate, wherein the coating comprises an alkali-activated binder with the molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ranging from 1 to 20, wherein the coating or the binder comprises an aluminosilicate. Also, D1 discloses that the binder reacts and cures at temperatures between 20°C and 500°C and the coating cures under polycondensation (see claims 1-3, 7 and 8 in D1). Accordingly, claims 6, 9 and 10 would have been obvious over D1. Therefore, claims 6, 9 and 10 lack an inventive step under PCT Article 33(3).

The additional feature of claim 7 dependent on claim 5 is not explicitly disclosed in D1. However, said feature is easily modified or optimized by a person skilled in the art without the exercise of inventive skill. Accordingly, claim 7 would have been obvious over D1. Therefore, claim 7 lacks an inventive step under PCT Article 33(3).

Continued on The Next Page

Supplemental Box

In case the space in any of the preceding boxes is not sufficient.
Continuation of: Previous Page

Concerning claim 8 dependent on claim 5, D1 discloses that compatible fillers may include waste materials such as fly ash, sludges, slags, waste paper, rice husks, saw dust, etc., volcanic aggregates, such as expanded perlite, pumice, scoria, obsidian, etc., minerals, such as diatomaceous earth, mica, wollastonite, borosilicates, clays, metal oxides, etc., plant and animal remains, such as sea shells, coral, hemp fibers, etc., and manufactured fillers, such as silica, mineral and carbon fibers and fiberglass (see paragraph [0065] in D1). Accordingly, claim 8 would have been obvious over D1. Therefore, claim 8 lacks an inventive step under PCT Article 33(3).

2.1.2 Claims 11-17

D1, which is considered to be the closest prior art to the subject matter of claims 11 discloses a proppant comprising a particulate substrate and one or more layers of the coating around the surface of the particulate substrate. Claim 11 differs from D1 in that D1 does not mention mixing together an alkali metal hydroxide or an alkali metal oxide and an aluminosilicate binder. However, said feature is virtually suggested by the same document considering the alkali-activated binder comprising the aluminosilicate (see paragraphs [0059], [0062], claims 1 and 3). Accordingly, claim 11 would have been obvious over D1. Therefore, claim 11 is considered to be novel but lacks an inventive step under PCT Article 33(3).

Concerning claims 12, 15 and 16 directly or indirectly dependent on claim 11, D1 discloses the proppant comprising the particulate substrate and the one or more layers of the coating around the surface of the particulate substrate, wherein the coating comprises an alkali-activated binder with the molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ranging from 1 to 20, wherein the coating or the binder comprises an aluminosilicate. Also, D1 discloses that the binder reacts and cures at temperatures between 20°C and 500°C and the coating cures under polycondensation (see claims 1-3, 7 and 8). Accordingly, claims 12, 15 and 16 would have been obvious over D1. Therefore, claims 12, 15 and 16 lack an inventive step under PCT Article 33(3).

Continued on The Next Page

Supplemental Box

In case the space in any of the preceding boxes is not sufficient.
Continuation of: Previous Page

Considering that the additional feature of claim 13 dependent on claim 11 is not explicitly disclosed in D1, said feature is easily modified or optimized by a person skilled in the art without the exercise of inventive skill. Accordingly, claim 13 would have been obvious over D1. Therefore, claim 13 lacks an inventive step under PCT Article 33(3).

Concerning claim 14 directly or indirectly dependent on claim 11, D1 discloses that compatible fillers may include waste materials such as fly ash, sludges, slags, waste paper, rice husks, saw dust, etc., volcanic aggregates, such as expanded perlite, pumice, scoria, obsidian, etc., minerals, such as diatomaceous earth, mica, wollastonite, borosilicates, clays, metal oxides, etc., plant and animal remains, such as sea shells, coral, hemp fibers, etc., manufactured fillers, such as silica, mineral and carbon fibers and fiberglass (see paragraph [0065] in D1). Accordingly, claim 14 would have been obvious over D1. Therefore, claim 14 lacks an inventive step under PCT Article 33(3).

Concerning claim 17 directly or indirectly dependent on claim 11, D1 discloses the particulate substrate of sand, or a geopolymer or ceramic particles suitable for hydraulic fracturing (see paragraph [0067]). Accordingly, claim 17 would have been obvious over D1. Therefore, claim 17 lacks an inventive step under PCT Article 33(3).

2.1.3 Claim 18

The subject matter of claims 18 is characterized by the use of the coated proppants for a fractured fluid of subterranean formation and the closure stress. The coated proppants of claim 18 are identical to those in claim 2, which is considered to lack inventive step over D1 as explained in the section 2.1.1. Moreover, the use of subterranean formation is disclosed in D1 (see paragraph [0002]). The only difference of claim 18 over D1 is that the closure stress but this operation condition is merely a matter of design option when the general knowledge in relevant field of the art is used. Hence, no inventive step is present in the subject matter of claim 18. Therefore, claim 18 is considered to be novel but lacks an inventive step under PCT Article 33(3).

Continued on The Next Page

Supplemental Box

In case the space in any of the preceding boxes is not sufficient.
Continuation of: Previous Page

2.1.4 Claim 19

The subject matter of claims 19 is characterized by the use of the coated proppants for a fractured fluid of subterranean formation. The coated proppants of claim 19 are identical to those in claim 1, which is considered to lack novelty over D1 as mentioned in the section 2.1.1. Moreover, the use of subterranean formation is disclosed in D1 (see paragraph [0002]). As all of the features of claim 19 are disclosed in D1, this claim is anticipated by D1. Therefore, claim 19 lacks novelty under PCT Article 33(2).

2.2 Industrial Applicability

Claims 1-19 are industrially applicable under PCT Article 33(4).



- (51) International Patent Classification:
C09K 8/46 (2006.01) *C09K 8/60* (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/US2014/060671
- (22) International Filing Date:
15 October 2014 (15.10.2014)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
14/066,893 30 October 2013 (30.10.2013) US
- (71) Applicant: **BAKER HUGHES INCORPORATED**
[US/US]; P.O. Box 4740, Houston, TX 77210 (US).
- (72) Inventors: **BESTAOUI-SPURR, Naima**; 31 Kearny
Brook Place, The Woodlands, TX 77381 (US). **QU, Qi**;
6131 Merry Pine Court, Spring, TX 77379 (US). **STEPH-
ENSON, Christopher, J.**; 13230 Holston Hills Drive,
Houston, TX 77069 (US).
- (74) Agent: **CHANDLER, Kimberly, L.**; Intellectual Property
Counsel, Baker Hughes Incorporated, P.O. Box 4740,
Houston, TX 77210-4740 (US).

- (81) Designated States (*unless otherwise indicated, for every kind of national protection available*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (*unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: PROPPANTS WITH IMPROVED STRENGTH



FIG. 2A

(57) Abstract: Cements, such as alkali activated aluminosilicate, may be used as coatings on proppants, such as brown sand and white sand, to improve the strength thereof. The resulting coated proppants show increased strength as well as produced fines of lower than about 10 wt% at 10,000 psi closure stress.

ASSIGNMENT

IN CONSIDERATION OF ONE (1) DOLLAR AND OTHER GOOD AND VALUABLE CONSIDERATION, the receipt, sufficiency and adequacy of which are hereby acknowledged, the undersigned, do/does hereby:

SELL, ASSIGN AND TRANSFER to **BAKER HUGHES INCORPORATED**, having a place of business at **2929 ALLEN PARKWAY, SUITE 2100, HOUSTON, TEXAS 77019-2118**, the entire right, title and interest for the United States and all foreign countries in and to any and all inventions and improvements which are disclosed in the application for United States Letters Patent, which has been executed by the undersigned and is entitled "**Proppants With Improved Strength**," further identified as **U.S. Patent Application No. 14/066,893, filed October 30, 2013**, such application and all divisional, continuing, substitute, renewal, reissue and all other applications for patent which have been or shall be filed in the United States and all foreign countries on any of such inventions or improvements; all original and reissued patents which have been or shall be issued in the United States and all foreign countries on such inventions or improvements; and specifically including the right to file foreign applications under the provisions of any convention or treaty and claim priority based on such application in the United States;

AUTHORIZE AND HEREBY REQUEST the issuing authorities to issue any and all United States and foreign patents granted on such inventions or improvements to **BAKER HUGHES INCORPORATED**;

WARRANT AND COVENANT that no assignment, grant, mortgage, license or other agreement affecting the rights and property herein conveyed has been or will be made to others by the undersigned, and that the full right to convey the same as herein expressed is possessed by the undersigned;

COVENANT, when requested and at the expense of the Assignee, to carry out in good faith the intent and purposes of this assignment, the undersigned will execute all divisional, continuing, substitute, renewal, reissue, and all other patent applications on any and all such improvements; execute all rightful oaths, declarations, assignments, powers of attorney and other papers; communicate to the Assignee all facts known to the undersigned relating to such improvements and the history thereof; and generally do everything possible which the Assignee shall consider desirable for vesting title to such improvements in the Assignee, and for securing, maintaining and enforcing proper patent protection for such improvements;

TO BE BINDING on the heirs, assigns, representatives and successors of the undersigned and extend to the successors, assigns and nominees of the Assignee.

IN WITNESS WHEREOF, the undersigned have hereunto subscribed their names on the date set opposite their signatures.

(Signature) N. Bestaoui Date 10-31-2013
 Name: Naima Bestaoui-Spurr

State of Texas §
 County of Harris §

BEFORE ME, on this 31 day of OCTOBER, 2013 personally appeared, **Naima Bestaoui-Spurr**, the person whose name is subscribed to the foregoing instrument and acknowledged to me that he executed the same of his own free will for the purposes and consideration therein expressed.

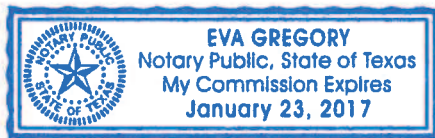


Issa M. Mendez
 NOTARY PUBLIC

(Signature) Qi Qu Date 11/14/2013
 Name: Qi Qu

State of Texas §
 County of Harris §

BEFORE ME, on this 14 day of November, 2013 personally appeared, **Qi Qu**, the person whose name is subscribed to the foregoing instrument and acknowledged to me that he executed the same of his own free will for the purposes and consideration therein expressed.

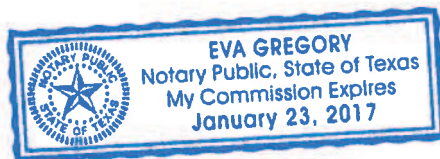


Eva Gregory
 NOTARY PUBLIC

(Signature) C. Stephenson Date 11/14/2013
 Name: Christopher J. Stephenson

State of Texas §
 County of Harris §

BEFORE ME, on this 14 day of November, 2013 personally appeared, **Christopher J. Stephenson**, the person whose name is subscribed to the foregoing instrument and acknowledged to me that he executed the same of his own free will for the purposes and consideration therein expressed.



Eva Gregory
 NOTARY PUBLIC

Traducción oficial hecha por Jimena Escobar Uribe, traductora e intérprete oficial según resolución No. 0369 de 1995 del Ministerio de Justicia, del documento expedido en Estados Unidos de América (Washington D.C.) correspondiente a un documento de cesión otorgado a favor de la sociedad **BAKER HUGHES INCORPORATED**, domiciliada en Houston, Texas, Estados Unidos de América.

PS4-54832-US

CESIÓN

POR UNA CONTRAPRESTACIÓN DE UN DÓLAR (1) Y OTRA CONTRAPRESTACIÓN ONEROSA, el recibo, suficiencia y adecuación de la cual son reconocidos por medio del presente, los suscritos, por medio del presente:

VENDEN, CEDEN Y TRANSFIEREN a **BAKER HUGHES INCORPORATED**, con domicilio de negocios en **2929 Allen Parkway, Oficina 2100, Houston, Texas 77019-2118**, la totalidad de su derecho, título e interés para los Estados Unidos y todos los países extranjeros en y sobre cualquiera y todas las invenciones y mejoras que sean reveladas en la solicitud para Título de Patente de los Estados Unidos, la cual ha sido ejecutada por los suscritos y se titula **"Agentes de Sostén con Resistencia Mejorada"**, identificada adicionalmente como la **Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 14/066.893, presentada el 30 de octubre de 2013**, dicha solicitud y todas las solicitudes divisionales, continuaciones, sustitutas, renovaciones, reexpediciones y todas las demás solicitudes para patente que hayan sido o sean presentadas en los Estados Unidos y en todos los países extranjeros

sobre dichas invenciones y mejoras; todas las patentes originales y reexpediciones que hayan sido o sean expedidas en los Estados Unidos y en todos los países extranjeros sobre dichas invenciones o mejoras; y especialmente incluyendo el derecho de presentar solicitudes extranjeras bajo las disposiciones de cualquier convenio o tratado y reivindicar prioridad sobre dicha solicitud en los Estados Unidos;

AUTORIZAMOS Y SOLICITAMOS a la autoridad otorgante expedir cualquiera y todas las patentes de los Estados Unidos y extranjeras sobre dichas invenciones o mejoras a **BAKER HUGHES INCORPORATED**;

GARANTIZAMOS Y ACORDAMOS que ninguna cesión, otorgamiento, hipoteca, licencia u otro acuerdo que afecte los derechos y la propiedad transmitidos por medio del presente ha sido o será realizada a favor de otros por parte de los suscritos, y que la totalidad del derecho para transmitir los mismos tal como son expresados en el presente es poseída por los suscritos;

SE COMPROMETEN a que cuando les sea solicitado y a costa del Cesionario, llevarán a cabo de buena fe la intención y el propósito de esta cesión, los suscritos ejecutarán todas las solicitudes divisionales, continuaciones, sustitutas, renovaciones, reexpediciones y todas las demás solicitudes de patente en y sobre todas dichas mejoras; ejecutarán todos los juramentos, declaraciones, cesiones, poderes de abogado y otros documentos legales; comunicarán al Cesionario todos los hechos conocidos por los suscritos relacionados con dichas mejoras y la historia de las mismas; y, en general, a hacer todo lo posible que el Cesionario considere deseable para otorgar el

título de dichas mejoras al Cesionario, y para garantizar, mantener y ejecutar la adecuada protección de patente para dichas mejoras;

PARA SER VINCULANTE sobre los herederos, asignatarios, representantes y sucesores de los suscritos y hacerse extensivo a los sucesores, asignatarios y nominados del Cesionario.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, los suscritos han suscrito sus nombres en la fecha indicada en frente a sus firmas.

Cesión Página 1 de 2

PS4-54832-US

Firma: Firmado por firma ilegible

Nombre: Naima Bestaoui-Spurr

Fecha: 10-31-2013

Estado de Texas

Condado de Harris

ANTE MÍ, en este día 31 de octubre de 2013, personalmente compareció **Naima Bestaoui-Spurr**, la persona cuyo nombre se encuentra suscrito al instrumento anterior y reconoció ante mí que él ejecutó el mismo como un acto libre para los fines y la consideración expresados en el mismo.

Firmado por firma ilegible

Notario Público

Sello notarial: Issa M. Méndez, notario público del Estado de Texas, mi comisión termina el 3 de marzo de 2014

Firma: Firmado por firma ilegible

Nombre: Qi Qu

Fecha: 11/14/2013

Estado de Texas

Condado de Harris

ANTE MÍ, en este día 14 de noviembre de 2013, personalmente compareció **Qi Qu**, la persona cuyo nombre se encuentra suscrito al instrumento anterior y reconoció ante mí que él ejecutó el mismo como un acto libre para los fines y la consideración expresados en el mismo.

Firmado por firma ilegible

Notario Público

Sello notarial: Eva Gregory, notario público del Estado de Texas, mi comisión termina el 23 de enero de 2017

Firma: Firmado por firma ilegible

Nombre: Christopher J. Stephenson

Fecha: 11/14/2013

Estado de Texas

Condado de Harris

ANTE MÍ, en este día 14 de noviembre de 2013, personalmente compareció **Christopher J. Stephenson**, la persona cuyo nombre se encuentra suscrito al

instrumento anterior y reconoció ante mí que él ejecutó el mismo como un acto libre para los fines y la consideración expresados en el mismo.

Firmado por firma ilegible

Notario Público

Sello notarial: Eva Gregory, notario público del Estado de Texas, mi comisión termina el 23 de enero de 2017

Cesión Página 2 de 2

Clarke, Modet & Cº

COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 6181088 · Fax: (57 1) 6350824 · Email: info@clarkemodet.com.co

PODER

POWER OF ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

I (we), the undersigned, **Lee Whitley**

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de

legal representative(s) of

BAKER HUGHES INCORPORATED

BAKER HUGHES INCORPORATED

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

an organization existing under the laws of THE UNITED STATES OF AMERICA

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en **2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, Texas 77019-2118 United States of America**

and in present execution of its business activity, domiciled at **2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, Texas 77019-2118 United States of America**

por el presente instrumento confiero poder especial a favor de **CAROLINA MERCEDES DAZA MONTALVO**, con Cédula de Ciudadanía No. 66.783.790 de Palmira Valle, y tp. 141563 con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to **CAROLINA MERCEDES DAZA MONTALVO**, identification card No. 66.783.790 of Palmira Valle, and tp. 141563 residing in Bogotá Colombia, to act in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y enseñanzas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 8) Así mismo faculto a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

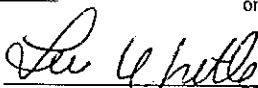
- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above- mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related objet and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To ratify or not the officious agency.
- 8) I hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.

Dado y firmado en _____

Granted and signed at Houston, Texas U.S.A.

a los ____ días de _____

on this 19th day of January 2016



Firma / Signatura



The State of Texas

Secretary of State

Not for use within the United States of America

This Apostille only certifies the signature, the capacity of the signer and the seal or stamp it bears. It does not certify the content of the document for which it was issued.

Certificate Validation available at www.sos.state.tx.us

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country	United States of America
This public document	
2. has been signed by	PATRICIA FULENWIDER
3. acting in the capacity of	Notary Public, State of Texas
4. and bears the seal/stamp of	PATRICIA FULENWIDER, Notary Public, State of Texas, Commission Expires: 02-01-18

CERTIFIED

5. at Austin, Texas	6. on January 20, 2016
7. by the Secretary of State of Texas	
8. Certificate No. 10309890	
9. Seal	10. Signature:



A handwritten signature in black ink, appearing to read "Carlos H. Cascos", followed by a horizontal line.

Carlos H. Cascos
Secretary of State

GF/mep

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD)

A los _____ días del mes de _____
de _____ compareció(eron) ante mí,

Quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este documento en
representación de la Sociedad/compañía denominada _____

Certifico:

1. Que he visto los documentos de existencia y representación de
la sociedad:*

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que es una Sociedad/Compañía
legalmente constituida y existente de acuerdo con las leyes de

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es _____

2.3. Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente
poder están comprendidos dentro del objeto social de la mencio-
nada Sociedad/Compañía.

2.4. Que el(los) Sr.(Sres.) _____

está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

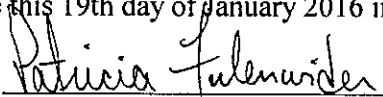
Ciudad _____

Estado _____

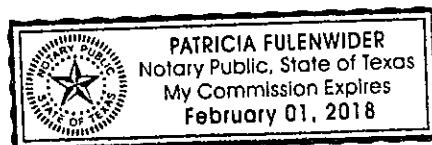
Hoy _____ de _____

State of Texas §
County of Harris §

Subscribed and sworn to before me this 19th day of January 2016 in Houston, Texas U.S.A.


Patty Fulenwider

El Notario Público - The Notary Public
(Firma-sello) (Signature-seal)



NOTARIAL CERTIFICATION (CORPORATION)

On this 19th day of January 2016
_____ appeared before me
Lee Whitley

who(m) I know personally and who(m) signed this document
as representative(s) of the Corporation/Company named
Baker Hughes Incorporated

I certify:

1. That I have seen the company's documents of
incorporation:*

2. That the documents duly prove the following: **Baker
Hughes Incorporated**

2.1. That is a Corporation/Company legally
constituted and in existence in accordance with the laws of the
State of Delaware, U.S.A.

2.2. That the domicile of said Corporation/Company is
Houston, Texas U.S.A.

2.3. That the purpose or purposes for which the present Power of
Attorney is granted are comprised within the corporation purpos-
es set forth in the charter of the mentioned Corpora-
tion/Company.

2.4. That Mr.(Messrs.) **Lee Whitley**

is(are) authorized to grant the present Power of Attorney

City Houston

State Texas

This 19th day of January 2016

Traducción oficial hecha por Jimena Escobar Uribe, traductora e intérprete oficial según resolución No. 0369 de 1995 del Ministerio de Justicia, del documento legalizado mediante la APOSTILLA No. 10309890 de 20 de enero de 2016 expedida en Estados Unidos de América (Texas) correspondiente a un documento de poder de BAKER HUGHES INCORPORATED, domiciliada en Houston, Texas, Estados Unidos de América y certificado notarial sobre existencia y representación legal de la misma sociedad.

Documento de poder: Firmado el 19 de enero de 2016 por firma ilegible, en Houston, Texas, Estados Unidos de América, en idioma inglés con idéntico texto en español diligenciado en la columna izquierda del documento, por lo que no se hace necesaria su traducción.

Certificación notarial (Sociedad)

Este día 19 de enero de 2016, compareció ante mí

Lee Whitley

A quien conozco personalmente y quien firmó este documento como representante de la Sociedad/Compañía denominada

Baker Hughes Incorporated

Yo certifico:

1. Que he visto los documentos de constitución de la compañía: *
2. Que los documentos prueban debidamente lo siguiente: **Baker Hughes Incorporated**

2.1 Que es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente de conformidad con las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América

2.2 Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es Houston, Texas, Estados Unidos de América

2.3 Que el objeto o los objetos para los cuales se otorga el presente poder se encuentran comprendidos dentro del objeto social indicado en la escritura de constitución de la mencionada Sociedad/Compañía.

2.4 Que el señor (señores) **Lee Whitley** está autorizado para otorgar el presente poder.

Ciudad: Houston

Estado: Texas

Este día 19 de enero de 2016

Estado de Texas

Condado de Harris

Suscrito y juramentado ante mí este día 19 de enero de 2016 en Houston, Texas, Estados Unidos de América.

Firmado por firma ilegible

Patricia Fulenwider

Notario Público

(Firma-sello)

Sello: Patricia Fulenwider, notario público del Estado de Texas, mi comisión termina el 1 de febrero de 2018

Sello del Estado de Texas

Estado de Texas
Secretario de Estado


JIMENA ESCOBAR URIBE
Traductor e Intérprete Oficial
Resolución No. 0369 Min. Justicia 1995

No para uso dentro de los Estados Unidos de América.

Esta Apostilla únicamente certifica la firma, la capacidad del firmante y el sello o estampilla que lleva. No certifica el contenido del documento para la cual fue expedida.

La validación del certificado se encuentra disponible en www.sos.state.tx.us

APOSTILLA

(Convención de la Haya de 5 de octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por Patricia Fulenwider
3. actuando en su calidad de Notario Público, Estado de Texas
4. lleva el sello/estampilla de Patricia Fulenwider

Notario público, Estado de Texas

La comisión termina: 02-01-18

CERTIFICADO

5. En Austin, Texas
6. El 20 de enero de 2016
7. Por el Secretario de Estado de Texas
8. Certificado No. **10309890**
9. Sello/Estampilla: Sello del Estado de Texas
10. Firma: Firmado por Carlos H. Cascos, Secretario de Estado

AGENTES APUNTALANTES CON RESISTENCIA MEJORADA**Resumen**

5 Se pueden utilizar cementos, tales como aluminosilicato activado
con álcali, como recubrimientos sobre agentes apuntalantes, tales
como arena marrón y arena blanca, para mejorar la resistencia de
lo mismos. Los agentes apuntalantes recubiertos resultantes
muestran aumento de resistencia así como también los finos
10 producidos de menos de aproximadamente 10% en peso a 10,000 psi
de tensión de cierre.