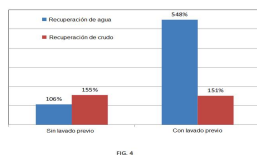
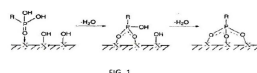


DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT



11

1	Título de la Invención (200 caracteres o espacios máximos)		
MÉTODO DE USO DE AGENTES DE TRATAMIENTO MODIFICADORES DE SUPERFICIE PARA TRATAR FORMACIONES SUBTERRÁNEAS			
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:	946715-	
3	Solicitantes		

Apellidos - Nombres o Razón Social		Tipo	Identificación
1.	BAKER HUGHES INCORPORATED	EE	946715
4	Datos del Inventor		
Nombre:		Kimberly LANT,	Dirección Electrónica: notificaciones@clarkemodet.com.co
Dirección:		12518 Deringer Lane,	Domicilio/País de constitución: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA - TEXAS - MAGNOLIA
Identificación:			
☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ PASAPORTE ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ NIT ☒ No Aplica			
Número:		-	
5	Inventor(es)		
Apellidos - Nombres		Domicilio	
1.	LANT, Kimberly	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
2.	BESTAOU-SPURR, Naima	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
3.	BHADURI, Sumit	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
4.	CREWS, James B.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
5.	LE, Hoang	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
6.	MONROE, Terry D.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
7.	QU, Qi	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	
6	Datos Inventor(es)		
País de Residencia		Departamento/Estado	Ciudad
			Dirección

1.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	MAGNOLIA	12518 Deringer Lane,
2.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	THE WOODLANDS	31 Kearny Brook Place,
3.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	THE WOODLANDS	71N Concord Valley Circle,
4.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	WILLIS	5206 Sunshine Point,
5.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	SPRING	17122 Valley Palms,
6.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	TOMBALL	14090 Fm 2920 G-143,
7.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	SPRING	6131 Merry Pines Court,
7	Datos del Representante Legal / Apoderado			
Nombre:		CAROLINA MERCEDES DAZA MONTALVO	Dirección Electrónica:	notificaciones@clarkemodet.com.co
Dirección:		CARRERA 11 NO. 86-53, PISO 6	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/US2014/056675	Fecha Solicitud:	19/09/2014
Número Publicacion:		WO 2015/042477	Fecha Publicacion:	26/03/2015
9	Declaraciones de prioridad		☒ SI ☐ NO	
	(33) País de origen	Codigo del país	(31) No. Solicitud	(32) Fecha
1.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	US	61/880,836	20/09/2013
2.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	US	61/981,051	17/04/2014
3.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	US	61/989,267	06/05/2014
4.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	US	62/007,708	04/06/2014
10	Reivindicaciones			
Número reivindicaciones:		31	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				

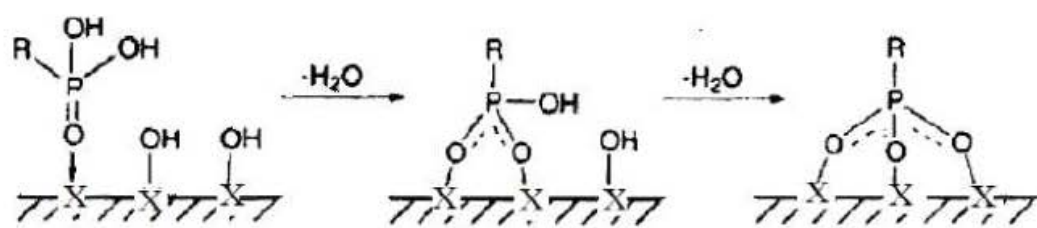


FIG. 1

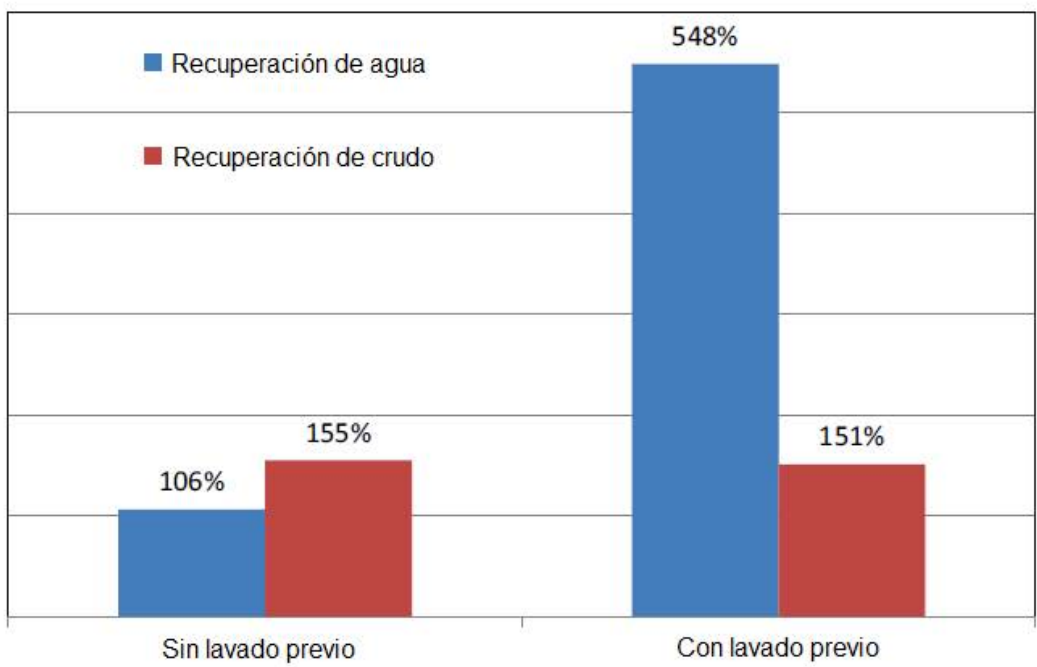


FIG. 4

**TÍTULO: MÉTODO DE USO DE AGENTES DE TRATAMIENTO
MODIFICADORES DE SUPERFICIE PARA TRATAR
FORMACIONES SUBTERRÁNEAS**

ESPECIFICACIÓN

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente de los EE.UU. serie No. 61/880.836, presentada el 20 de septiembre de 2013; la solicitud de patente de EE.UU. serie No. 61/981.051, presentada el 17 de abril de 2014; la solicitud de patente de EE.UU. serie No. 61/989.267, presentada el 06 de mayo de 2014; y la solicitud de patente de EE.UU. serie No. 62/007.708, presentada el 04 de junio de 2014; todas las cuales se incorporan en este documento por referencia.

Campo de la divulgación

[0001] La divulgación se refiere a un método de tratamiento de una formación subterránea con un agente de tratamiento modificador de superficie que tiene un ancla y una cola hidrofóbica.

Antecedentes de la divulgación

[0002] Alternativas para mejorar la productividad de hidrocarburos provenientes de yacimientos productores de hidrocarburos han incluido métodos que aumentan la permeabilidad de la formación penetrada por el pozo. Otros métodos han estado dirigidos a aquellos que aumentan la proporción de producción de crudo y agua dentro del pozo. Otros han ideado métodos mejorados para inhibir la formación de materiales no deseados en la formación incluyendo incrustaciones producidas por agua, asfaltenos, sales, parafinas, etc. Algunos de estos métodos han implicado el

desarrollo de productos químicos para el tratamiento de pozos a fin de mejorar la productividad.

[0003] La atención se ha centrado más en la mejora de métodos de estimulación de formaciones. Ya que la productividad del pozo depende de la capacidad de una fractura para conducir hidrocarburos desde la formación al pozo, la conductividad de la fractura ha sido un parámetro importante para determinar el grado de éxito de una operación de estimulación. La creación y/o movilización de los “finos” del yacimiento durante el fracturamiento y la producción ha sido instrumental en la reducción de la conductividad de la fractura y en la reducción de la permeabilidad del yacimiento debido al taponamiento de los golletes de los poros ocasionado por los finos. Aunque el uso de partículas recubiertas, tales como agentes apuntalantes, ha sido exitoso en reducir al mínimo la generación de finos, se han buscado alternativas.

[0004] También se han buscado alternativas para disminuir la producción de agua innecesaria durante el tratamiento de las formaciones subterráneas. La producción excesiva de agua tiene un efecto directo sobre la productividad del pozo. La cantidad de crudo y/o gas que puede ser básicamente recuperada del pozo disminuye ya que el agua toma el lugar de otros líquidos que pueden fluir o ser extraídos del pozo. Esto aumenta el costo de producción del pozo.

[0005] Aunque se han desarrollado agentes de tratamiento del pozo para el tratamiento o control de la deposición de escamas, sales, parafinas y asfaltenos dentro del pozo, a menudo se obtienen resultados no muy deseables. Por lo tanto, se han buscado alternativas para mejorar la eficacia total del pozo mediante el control de la deposición de estos materiales. Especialmente, se han buscado alternativas para el control de la deposición de estos materiales en formaciones de baja permeabilidad, como pizarra y carbón.

[0006] También se han gastado recursos tanto en productos químicos como en técnicas físicas para reducir con eficacia la resistencia friccional creada durante el flujo de hidrocarburos dentro de un yacimiento de producción de hidrocarburos.

[0007] Las alternativas para reducir la fricción se han centrado en agentes de reducción de resistencia. Por lo general, los agentes de reducción de fricción son grandes polímeros con cadenas largas que tienden a construir estructuras de gel no newtonianas. Los geles reductores de arrastre son sensibles al cizallamiento y a menudo requieren equipo de inyección especializado (como sistemas de entrega presurizados). Además, como los agentes de reducción de fricción son por lo general altamente viscosos, habitualmente no más de 10 % en peso de los agentes de reducción de fricción poliméricos está presente en el fluido portador. Se ha centrado algo de atención en el uso de lodos o dispersiones de polímeros para formar mezclas fluidas y bombeables en medios líquidos. Sin embargo, estos polímeros a menudo se aglomeran con el tiempo, lo que hace que sea muy difícil colocarlos en líquidos de hidrocarburos donde se necesita resistencia reducida.

[0008] Se han buscado otras alternativas para reducir la resistencia por fricción de fluidos en un pozo con el fin de mejorar la productividad de hidrocarburos provenientes del pozo.

[0009] Debe entenderse que la discusión antes descrita se proporciona sólo para fines ilustrativos y no pretende limitar el alcance o el tema de las reivindicaciones anexas o aquellas provenientes de cualquier solicitud de patente o patente relacionada. Por lo tanto, ninguna de las reivindicaciones anexas o reivindicaciones de cualquier solicitud o patente relacionada debe ser limitada por la discusión anterior o interpretada para abordar, incluir o excluir cada una o alguna de las características o desventajas anteriormente mencionadas simplemente debido a la mención de las mismas en el presente documento.

Resumen de la divulgación

[00010] En una modalidad de la divulgación, se proporciona un método de tratamiento de una formación subterránea silíceo o que contiene un óxido metálico (M) penetrada por un pozo. En este método, un agente de tratamiento modificador de superficie con un ancla y una cola hidrofóbica se bombea a un pozo. La cola hidrofóbica del agente de

tratamiento modificador de superficie está directamente unida al ancla. El agente de tratamiento modificador de superficie se enlaza a una superficie de la formación subterránea uniendo el ancla a la formación.

[00011] En otra modalidad de la divulgación, se proporciona un método de tratamiento de una formación subterránea silíceo o que contiene un óxido metálico (M) penetrada por un pozo. En este método, un agente de tratamiento modificador de superficie que tiene un ancla y una cola hidrofóbica se bombea a un pozo. La cola hidrofóbica del agente de tratamiento de modificación de superficie está directamente unida al ancla. El agente de tratamiento de modificación de superficie se enlaza a una superficie de la formación subterránea uniendo el ancla a la formación. El agente de tratamiento de modificación de la superficie se alinea como una monocapa automontada sobre la formación subterránea silíceo o que contiene un óxido metálico.

[00012] En otra modalidad, se proporciona un método de tratamiento de una formación subterránea silíceo o que contiene un óxido metálico (M) penetrada por un pozo. En este método, se bombea un fluido de tratamiento a un pozo. El fluido de tratamiento contiene un agente de tratamiento de modificación de superficie. El agente de tratamiento de modificación de superficie tiene un ancla y una cola. El agente de tratamiento de modificación de superficie se enlaza a la superficie de la formación subterránea formando una configuración de monocapa o multicapa mediante la autoalineación de la cola hidrofóbica. Antes de bombear el fluido de tratamiento hacia el pozo, se aumenta la cantidad de sitios para que el agente de tratamiento modificador de superficie se enlace a la superficie de la formación subterránea mediante el tratamiento previo de la formación subterránea con un fluido no acuoso.

[00013] En otra modalidad de la divulgación, se proporciona un método de tratamiento de una formación subterránea silíceo o una formación subterránea que contiene un óxido metálico que comprende primero el bombeo en un pozo que penetra la formación, de un fluido de tratamiento de pozos que comprende un agente de tratamiento de modificación

de superficie con un ancla y una cola hidrofóbica. El agente de tratamiento de modificación de superficie es un derivado de un ácido organofosforado. El agente de tratamiento de modificación de superficie se enlaza a la superficie de la formación subterránea silícea formando un enlace covalente O-P-O entre el ancla y la formación. El agente de tratamiento de modificación de superficie se enlaza a la superficie de la formación que contiene un óxido metálico (M) formando un enlace covalente O-PO-M entre el ancla y la formación.

[00014] En otra modalidad, se proporciona un método de tratamiento de una formación subterránea silícea o que contiene un óxido metálico en el que un agente de tratamiento de modificación de superficie primero se bombea a la formación, el agente de tratamiento modificador de superficie tiene un ancla y una cola hidrofóbica unida al ancla, en donde el ancla es un derivado de un ácido organofosforado. El ancla, que contiene la cola hidrofóbica, se enlaza a continuación a la formación.

[00015] En otra modalidad, se proporciona un método de tratamiento de una formación subterránea silícea o que contiene un óxido metálico, en donde se bombea a la formación un agente de tratamiento modificador de superficie que tiene una cola hidrofóbica y un ancla que comprende un derivado de ácido organofosforado. El ancla se enlaza a un grupo oxo de silicio de la formación silícea o al grupo oxo-metal de la formación que contiene el óxido metálico.

[00016] En otra modalidad, se proporciona un método de tratamiento de una formación subterránea silícea o que contiene un óxido metálico, en donde un agente de tratamiento de modificación de superficie que tiene una cola hidrofóbica y un ancla primero se bombea a la formación, el agente de tratamiento de modificación de superficie tiene la fórmula:

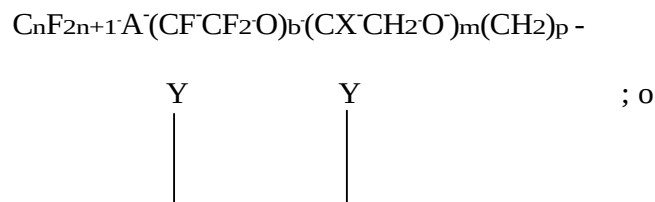


en donde:

R_f es un grupo alquilo perfluorado o un grupo éter de alquileo

perfluorado de la estructura:

(i)



(ii)



Y

en donde:

A en un radical oxígeno o un enlace químico;

n es 1 a 6;

Y es F o $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$;

b es por lo menos 1;

m es 4 a 20;

p es 1 a 20; y

Z es H, F o un grupo ácido o un derivado ácido.

Después de bombear el agente de tratamiento de modificación de superficie a la formación, el ancla se enlaza entonces a la superficie de la formación silícea o que contiene un óxido metálico.

[00017] En otra modalidad de la divulgación, se divulga un método para mejorar

la productividad de un pozo productor de hidrocarburos, en donde un agente de tratamiento de modificación de superficie se bombea al pozo. El agente de tratamiento modificador de superficie, cuando se enlaza a la superficie de un sustrato, reduce la fricción de un fluido dentro del pozo.

[00018] En otra modalidad de la divulgación, se divulga un método para mejorar la productividad de hidrocarburos provenientes de un pozo, en donde un agente de tratamiento de modificación de superficie se bombea al pozo y la fricción se reduce durante la producción de hidrocarburos por la presencia del agente de tratamiento de modificación de superficie. Durante la producción de hidrocarburos, el agente de tratamiento modificador de superficie se enlaza a por lo menos una porción de un sustrato.

[00019] En otra modalidad, se divulga un método para reducir la fricción durante la producción de hidrocarburos provenientes de una formación subterránea. En esta modalidad, una composición de tratamiento del pozo se bombea a la formación. La composición de tratamiento del pozo tiene un agente de tratamiento modificador de superficie. El agente de tratamiento de modificación de superficie se enlaza a la superficie del sustrato de la formación.

[00020] En otra modalidad de la divulgación, se proporciona un método para reducir la fricción de un fluido dentro de un pozo que penetra una formación subterránea. En este método, una composición de tratamiento del pozo que contiene un agente de tratamiento de modificación de superficie se bombea al pozo.

[00021] En otra modalidad de la divulgación, se divulga un método para mejorar la productividad de un pozo productor de hidrocarburos mediante el enlace de un agente de tratamiento modificador de superficie a un particulado de tratamiento del pozo. El agente de tratamiento de modificación de superficie reduce la fricción de un fluido dentro del pozo.

[00022] En otra modalidad de la divulgación, se proporciona un método para

mejorar la producción de hidrocarburos provenientes de un pozo. En este método, se reduce el agua saturada en la superficie de una formación subterránea silíceo o de una formación subterránea que contiene un óxido metálico mediante el bombeo de un fluido no acuoso al pozo que penetra la formación. A continuación, se bombea al pozo un fluido de tratamiento de pozos que comprende un agente de tratamiento modificador de superficie que tiene un sitio de anclaje y una cola hidrofóbica. El agente de tratamiento de modificación de superficie se enlaza a la superficie de la formación subterránea formando una configuración de monocapa o multicapa mediante la autoalineación de la cola.

[00023] En otra modalidad, se proporciona un método de tratamiento de una formación subterránea silíceo o que contiene un óxido metálico, en el que un agente de tratamiento de modificación de superficie se bombea al pozo que penetra la formación. El agente de tratamiento de modificación de superficie tiene un sitio de anclaje y una cola. El agente de tratamiento de modificación de superficie se enlaza a la superficie de la formación formando una configuración de monocapa o multicapa mediante la autoalineación de la cola. Antes de bombear el agente de tratamiento de modificación de superficie al pozo, la superficie de la formación subterránea es previamente tratada con un fluido no acuoso. El tratamiento previo de la formación con el fluido no acuoso aumenta la cantidad de sitios a los que puede enlazarse el agente de tratamiento de modificación de superficie.

[00024] En otra modalidad, se proporciona un método de producción de hidrocarburos provenientes de una formación subterránea silíceo o que contiene un óxido metálico. En este método, la formación es tratada previamente mediante el bombeo de un fluido no acuoso al pozo. El fluido no acuoso es capaz de reducir el agua saturada en la superficie de la formación. Así, se extrae el agua de la superficie de la formación. Tras el tratamiento previo con el fluido no acuoso, se bombea el agente de tratamiento de modificación de superficie al pozo. El agente de tratamiento de modificación de superficie se enlaza a la superficie de la

formación a través del ancla.

[00025] En otra modalidad, el agente de tratamiento de modificación de superficie altera la energía de la superficie de una formación subterránea.

[00026] En otra modalidad, el agente de tratamiento de modificación de superficie estabiliza los finos en una formación subterránea.

[00027] En otra modalidad, el agente de tratamiento de modificación de superficie disminuye la cantidad de sólidos de la formación que fluyen de vuelta desde la superficie de una formación subterránea hacia un pozo de producción.

[00028] En otra modalidad, el agente de tratamiento de modificación de superficie funciona como un agente antimicrobiano pasivo para minimizar o evitar la retención de agua en la superficie de una formación subterránea.

[00029] En otra modalidad, el agente de tratamiento de modificación de superficie se usa para inhibir o controlar la deposición de escamas transportadas por el agua sobre o dentro de una formación subterránea.

[00030] En otra modalidad, el agente de tratamiento de modificación de superficie evita pasivamente la deposición de partículas orgánicas sobre o dentro de la superficie de una formación subterránea.

[00031] En otra modalidad, el agente de tratamiento de modificación de superficie se usa para prevenir o inhibir en gran medida la hinchazón de arcilla dentro de una formación subterránea.

[00032] En otra modalidad, el agente de tratamiento de modificación de superficie funciona como un potenciador de la permeabilidad relativa al aumentar la permeabilidad relativa al crudo/gas sin aumento de la permeabilidad al agua.

[00033] En otra modalidad, el agente de tratamiento de modificación de superficie se utiliza para minimizar la condensación dentro de un yacimiento de gas condensado

retrógrado, aumentando así la producción de condensado.

[00034] En otra modalidad, el agente de tratamiento de modificación de superficie se utiliza en la mejora de la cantidad de agua de retorno y agua de producción proveniente de un pozo de crudo o gas tras la completación de una operación de tratamiento de pozos.

[00035] En otra modalidad, el agente de tratamiento de modificación de superficie se utiliza para controlar la condensación de agua en los poros de una formación subterránea.

[00036] En otra modalidad, el agente de tratamiento de modificación de superficie se utiliza para mejorar la recuperación de hidrocarburos provenientes de yacimientos dentro de una formación de arena bituminosa.

[00037] En una modalidad, el agente de tratamiento de modificación de superficie se utiliza en una operación de fracturamiento hidráulico y es un componente del fluido de fracturamiento.

[00038] En otra modalidad, el agente de tratamiento de modificación de superficie se utiliza en el tratamiento de una formación subterránea durante la acidificación para aumentar la penetración del ácido en la formación.

[00039] Por consiguiente, la presente divulgación se refiere a un agente de tratamiento de modificación de superficie que tiene una cola hidrofóbica y un ancla, en donde el agente de tratamiento de modificación de superficie se adhiere a una formación subterránea a través de su ancla. La presente divulgación también se refiere al uso de este agente de tratamiento de modificación de superficie en operaciones de tratamiento de pozos donde se desea hidrofobicidad en la superficie de la formación subterránea.

[00040] Por consiguiente, la presente divulgación se refiere a un agente de tratamiento de modificación de superficie que tiene un lado hidrofóbico y un ancla,

en donde el agente de tratamiento de modificación de superficie se adhiere a una formación subterránea a través de su ancla. La presente divulgación también se refiere al uso de este agente de tratamiento de modificación de superficie en operaciones de tratamiento de pozos donde se desea hidrofobicidad en la superficie de la formación subterránea.

[00041] Las características y ventajas de la presente divulgación descritas anteriormente y las características y beneficios adicionales serán evidentes para aquellos expertos en el arte al considerar la siguiente descripción detallada de diversas modalidades y en referencia a los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

[00042] Las siguientes figuras son parte de la presente especificación, incluidas para demostrar ciertos aspectos de las diversas modalidades de esta divulgación y a las que se hace referencia en la descripción detallada en el presente:

[00043] La figura 1 muestra una representación esquemática de la fijación de un agente de tratamiento de modificación de superficie, a la superficie de una formación subterránea.

[00044] La figura 2 ilustra la recuperación de permeabilidad de un núcleo de Berea por el uso del agente de tratamiento de modificación de superficie descrito en el presente documento.

[00045] La figura 3 ilustra la retención en permeabilidad en un núcleo sintético que contiene sílice de malla 325 cuando se utiliza el agente de tratamiento de modificación de superficie descrito en el presente documento.

[00046] La figura 4 ilustra el efecto del tratamiento previo sobre la recuperación de la permeabilidad en un núcleo de Berea por el uso de un agente de tratamiento de modificación de superficie.

Descripción detallada de las modalidades preferidas

[00047] Las características y ventajas de la presente divulgación y las características y beneficios adicionales serán evidentes para aquellos expertos en el arte al considerar la siguiente descripción detallada de modalidades ejemplares de la presente divulgación y en referencia a las figuras que la acompañan. Debe entenderse que la descripción en este documento y los dibujos anexos, al ser de modalidades de ejemplo, no pretenden limitar las reivindicaciones de esta patente ni de ninguna solicitud de patente o patente que reivindica prioridad a la presente. Por el contrario, la intención es cubrir todas las modificaciones, equivalentes y alternativas dentro del espíritu y alcance de las reivindicaciones. Se pueden realizar numerosos cambios a las modalidades particulares y a los detalles divulgados en el presente documento sin apartarse de este espíritu y alcance.

[00048] Algunos términos que se utilizan en el presente documento y en las reivindicaciones anexas pueden referirse a componentes, pasos de proceso u operaciones de tratamiento de pozos particulares. Como un experto en el arte podrá apreciar, diversas personas pueden referirse a un componente, un paso de proceso o una operación de tratamiento de pozos por nombres diferentes. Este documento no pretende distinguir entre componentes, pasos del proceso u operaciones de tratamiento de pozos que difieren en nombre, pero no en función u operación. Además, los términos "incluye" y "comprende" se utilizan en el presente documento y en las reivindicaciones anexas de forma abierta y así, deben ser interpretados para significar "incluyendo, sin limitarse a...". Además, la referencia en el presente documento y en las reivindicaciones anexas a los componentes y aspectos en singular no limita necesariamente la presente divulgación ni las reivindicaciones anexas a únicamente un componente o aspecto tal, sino que generalmente deben interpretarse en el sentido de uno o más, según sea conveniente y deseable en cada caso particular.

[00049] En una modalidad, el agente de tratamiento de modificación de superficie

está caracterizado por una cola hidrofóbica y un ancla. Para los propósitos presentes, el término "cola hidrofóbica" se refiere al sustituyente hidrofóbico del agente de tratamiento de modificación de superficie. El "ancla" se refiere a la porción no hidrofóbica del derivado del agente de tratamiento modificador de superficie. El ancla ofrece el sitio de fijación del agente de tratamiento modificador de superficie a la formación subterránea. Por ejemplo, el ancla se puede enlazar en forma covalente conectando el agente de tratamiento modificador de superficie a una superficie de la formación subterránea.

[00050] La cola hidrofóbica se puede unir directamente al ancla. Alternativamente, la cola hidrofóbica puede unirse indirectamente al ancla de forma que un grupo orgánico funcional esté situado entre el ancla y la cola hidrofóbica. Por ejemplo, la cola hidrofóbica y el ancla pueden estar separados por un grupo hidrocarbilo tal como un alquileo, alquenido, alquinilo, etc., saturado o insaturado.

[00051] Aunque la cola del agente de tratamiento exhibe características hidrofóbicas, también puede presentar propiedades oleofóbicas. El agente de tratamiento puede, por tanto, considerarse omnifóbico.

[00052] La cola del agente de tratamiento de modificación de superficie sólo se une indirectamente al sustrato de la formación, a través del ancla.

[00053] La cola del agente de tratamiento de modificación de superficie puede alinearse de modo que se imparte el carácter de hidrofobicidad del agente de tratamiento lejos de la superficie de la formación subterránea. El agua y por consiguiente, los fluidos acuosos en el pozo pueden deslizarse fácilmente sobre la superficie del sustrato transportando hidrocarburos con ellos ya que se reduce la adherencia lateral del fluido a la superficie de la formación. Así, la cola hidrofóbica disminuye la saturación de agua y mejora la recuperación de agua de la superficie de la formación.

[00054] La formación subterránea, a la cual se enlaza el agente de tratamiento de

modificación de superficie, puede ser una formación silíceas, tal como arenisca, así como una formación que contiene un óxido metálico, incluyendo formaciones de carbonato. La formación puede estar enriquecida en arcilla y el metal puede incluir alúmina.

[00055] En una modalidad, la cola del agente de tratamiento modificador de superficie se autoalinea con el sustrato de la formación para formar una configuración de monocapa o de múltiples capas. Se cree que esto ocurre por la organización espontánea inducida por el enlace químico de la cola sobre la superficie del sustrato.

[00056] El ancla del agente de tratamiento de modificación de superficie puede ser un derivado de un ácido organofosforado, en donde por lo menos uno de los grupos sustituyentes en el derivado del ácido organofosforado es hidrofóbico. En una modalidad preferida, el ancla puede ser un derivado de un ácido organofosfórico, un ácido organofosfónico o un ácido organofosfínico.

[00057] Los grupos orgánicos del ancla pueden ser monoméricos o poliméricos.

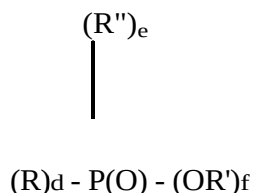
[00058] Ejemplos de derivados de ácido fosfórico monoméricos son compuestos o mezclas de compuestos con la estructura $(RO)_x-P(O)-(OR')_y$, en donde x es 1-2, y es 1-2 y $x+y = 3$; R preferiblemente es un radical con un total de 1-30, preferiblemente 2-20, más preferiblemente 6-18 átomos de carbono; R' es H, un metal tal como un metal alcalino, por ejemplo, sodio o potasio o un alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo o etilo. Preferiblemente, una porción de R' es H. El componente orgánico del ácido fosfórico (R) puede ser un grupo alifático saturado o insaturado o puede ser un arilo o una molécula sustituida de arilo. Por lo menos uno de los grupos orgánicos puede contener grupos funcionales terminales u omega como se describe a continuación.

[00059] Ejemplos de derivados del ácido fosfónico monomérico incluyen compuestos o mezclas de compuestos con la fórmula:



en donde a es 0-1, b es 1, c es 1-2 y a+b+c es 3; R y R'' son preferiblemente cada uno independientemente un radical con un total de 1-30, preferiblemente 2-20, más preferiblemente 6-18 átomos de carbono; R' es H, un metal, tal como un metal alcalino, por ejemplo, sodio o potasio o un alquilo inferior con 1-4 carbonos como metilo o etilo. Preferiblemente, por lo menos una parte de R' es H. El componente orgánico del ácido fosfónico (R y R'') puede ser un grupo alifático saturado o insaturado o un arilo o una molécula sustituida de arilo. Por lo menos uno de los grupos orgánicos puede contener grupos funcionales terminales u omega como se describe a continuación.

[00060] Ejemplos de derivados del ácido fosfínico monomérico son compuestos o mezclas de compuestos con la fórmula:



en donde d es 0-2, e es 0-2, f es 1 y d+e+f es 3; R y R'' son preferiblemente cada uno independientemente radicales con un total de 1-30, preferiblemente 2-20 átomos de carbono, más preferiblemente, 6-18 átomos de carbono; R' es H, un metal, tal como un metal alcalino, por ejemplo, sodio o potasio o un alquilo inferior con 1-4 átomos de carbono, como metilo o etilo. Preferiblemente, una porción de R' es H. El componente orgánico del ácido fosfínico (R, R'') puede ser un grupo alifático saturado o insaturado o un arilo o una molécula sustituida de arilo. Ejemplos de grupos orgánicos que pueden comprender R y R'' incluyen hidrocarburos alifáticos de cadena larga y corta, hidrocarburos aromáticos e

hidrocarburos alifáticos sustituidos e hidrocarburos aromáticos sustituidos.

[00061] Por lo menos uno de los grupos orgánicos puede contener uno o más grupos funcionales terminales u omega que son hidrofóbicos. Ejemplos de grupos funcionales terminales u omega incluyen carboxilo como ácido carboxílico, hidroxilo, amino, imino, amido, tio y ácido fosfónico, ciano, sulfonato, carbonato y sustituyentes mixtos.

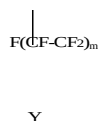
[00062] Derivados típicos de ácidos organofosforados son ácido aminotrismetilfosfónico, ácido aminobencilfosfónico, ácido 3-aminopropilfosfónico, ácido *o*-aminofenilfosfónico, ácido 4-metoxifenilfosfónico, ácido aminofenilfosfónico, ácido aminofosfonobutírico, ácido aminopropilfosfónico, ácido benzidrilfosfónico, ácido bencilfosfónico, ácido butilfosfónico, ácido carboxietilfosfónico, ácido difenilfosfónico, ácido dodecilfosfónico, ácido etilidendifosfónico, ácido heptadecilfosfónico, ácido metilbencilfosfónico, ácido naftilmetilfosfónico, ácido octadecilfosfónico, ácido octilfosfónico, ácido pentilfosfónico, ácido fenilfosfónico, ácido fenilfosfónico, ácido estirenofosfónico y ácido dodecyl-bis-1,12-fosfónico.

[00063] Además de los derivados de ácidos organofosforados monoméricos, se pueden utilizar derivados de ácidos organofosforados oligoméricos o poliméricos resultantes de la autocondensación del ácido monomérico respectivo.

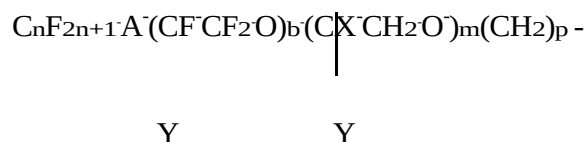
[00064] En una modalidad preferida, el agente de tratamiento de modificación de superficie tiene la fórmula $R_f-(CH_2)_p-Z$, donde Z, el ancla es H, F o un derivado de ácido y la cola hidrofóbica (enlazada al ancla) es una molécula que contiene flúor, como $R_f(CH_2)_p-$, donde R_f es un grupo alquilo perfluorado o un grupo éter de alqueno perfluorado y p es 2 a 4, preferiblemente 2.

[00065] Por lo general, la molécula que contiene flúor tiene un peso molecular promedio inferior a 2000. Ejemplos de grupos perfluoroalquilo son aquellos con la

estructura:

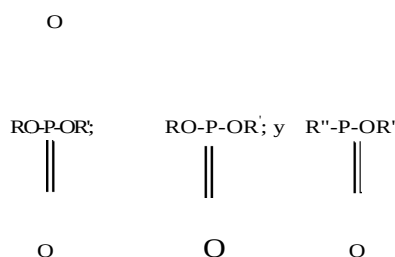


donde Y es F o $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$; m es 4 a 20 y n es 1 a 6. Un grupo éter de perfluoroalquileo u oligomérico preferido tiene la estructura:



donde A es un radical oxígeno o un enlace químico como un CF_2 ; n es 1 a 20, preferiblemente 1 a 6; Y es H, F, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ o $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$; b es por lo menos 1, preferiblemente 2 a 10, m es 0 a 50 y p es 1 a 20.

[00066] En una modalidad, el agente de tratamiento de modificación de superficie tiene la fórmula $\text{R}_f-(\text{CH}_2)_p\text{-Z}$, donde Z es:



donde R y R'' son un radical hidrocarburo o hidrocarburo sustituido con hasta 200, tal como 1 a 30 y 6 a 20 carbonos, R puede también incluir los grupos perfluoroalquilo antes mencionados y R' es H, un metal como potasio o sodio o una amina o un radical alifático, por ejemplo, alquilo incluyendo alquilo sustituido con 1 a 50 carbonos, preferiblemente un alquilo inferior con 1 a 4 carbonos tal como metilo o etilo, o arilo incluyendo arilo sustituidos con 6 a 50 carbonos.

[00067] Cuando el agente de tratamiento de modificación de superficie contiene un derivado de ácido organofosforado, y sin estar enlazado a ninguna teoría, se cree que al ser bombeado a la formación, un átomo de silicio de la formación subterránea silícea interactúa de forma covalente con el ancla del agente de tratamiento modificador de superficie para formar un puente covalente de Si-O-P. Los puentes se creen que resultan de la condensación de grupos hidroxilo en la superficie de la formación con grupos P-OH. Así, el enlace de ejemplo del ancla y la superficie del sustrato de la formación pueden ser representado como -O-P-O-Si-. La cola hidrofóbica del agente de tratamiento de modificación de superficie se une así a la formación silícea a través del enlace intermediario -O-P-O-. El ancla del agente de tratamiento de modificación de superficie forma un enlace covalente con el grupo hidroxilo reactivo en la superficie de la formación silícea. Se cree que se forma un complejo del oxígeno del fosforilo con el átomo X de la superficie.

[00068] Cuando se bombea a una formación que contiene un óxido metálico, el ancla del agente de tratamiento modificador de superficie con un derivado de ácido organofosforado se cree que interactúa de forma covalente con un átomo metálico ("M") de la superficie del óxido metálico de la formación subterránea para formar un puente covalente M-O-P. Se cree que los puentes resultan de la condensación de grupos hidroxilo en la superficie de la formación con grupos P-OH. Así, el enlace de ejemplo del ancla y la superficie del sustrato de la formación puede ser representado como -O-P-O-M-. La cola hidrofóbica del agente de tratamiento de modificación de superficie se une así a la formación que contiene el óxido metálico a través del enlace intermediario -O-P-O-. El ancla del agente del tratamiento de modificación de superficie forma así un enlace covalente con el grupo reactivo óxido en la superficie de la formación. Se cree que se forma un complejo del oxígeno de fosforilo con el átomo metálico de la superficie.

[00069] La figura 1 muestra una representación esquemática de la formación de una especie de la superficie de fosfonato de tridentato mediante la coordinación y la

condensación a la superficie de una formación, en donde X es –Si (de una formación silícea) o –M (de una formación que contiene un óxido metálico).

[00070] Los agentes de tratamiento de modificación de superficie divulgados en este documento son eficaces para reducir la resistencia por fricción de un fluido dentro de un yacimiento de producción de hidrocarburos. La resistencia friccional puede crearse durante el flujo turbulento de fluidos dentro del pozo. Cuando se enlazan a la superficie de un sustrato, los agentes de tratamiento de modificación de superficie divulgados en el presente documento reducen el ángulo de deslizamiento entre el fluido y el sustrato en el pozo. La reducción del ángulo de deslizamiento puede ser entre hidrocarburos y un sustrato tratado con el agente de tratamiento de modificación de superficie. Además, la reducción del ángulo de deslizamiento puede ser entre el agua (fase acuosa) y un sustrato tratado con el agente de tratamiento de modificación de superficie. La mejora del flujo de fluidos ha sido evidente tanto en fase acuosa como de hidrocarburos.

[00071] La reducción en la resistencia friccional dentro del pozo se atribuye por lo tanto, al enlace del agente de tratamiento modificador de superficie a la superficie del sustrato. Así, la modificación de la superficie del sustrato reduce la fricción y proporciona un mejor flujo de hidrocarburos (o de la fase del agua) desde el pozo. La productividad del pozo productor de hidrocarburos aumenta, por lo tanto, por el uso de los agentes de tratamiento modificadores de superficie.

[00072] Los agentes de tratamiento de modificación de superficie divulgados en el presente documento son de particular valor en la reducción de la resistencia por fricción durante el bombeo de los hidrocarburos producidos desde el yacimiento de producción de hidrocarburos.

[00073] La reducción del ángulo de deslizamiento adicional es de beneficio para mejorar la recuperación de la carga de agua incrementando la recuperación del agua de retorno desde el pozo después de que un fluido de fracturamiento ha sido

devuelto a la superficie.

[00074] Como se utiliza en el presente documento, el ángulo de deslizamiento (también conocido como ángulo de inclinación) es una medida de la adherencia lateral de la gota a la superficie del sustrato. Por lo tanto, el ángulo de deslizamiento de un fluido sobre un sustrato que tiene un agente de tratamiento modificador de superficie enlazado al mismo es menor que el ángulo de deslizamiento del mismo fluido en el (mismo) sustrato ("sustrato sin modificar prístino") que no tiene el agente de tratamiento modificador de superficie enlazado al mismo. Cuando el agente de tratamiento de modificación de superficie está enlazado sólo a una parte del sustrato, el ángulo de deslizamiento de la gota de fluido en la parte del sustrato que tiene el agente de tratamiento modificador de superficie enlazado al mismo es menor que el ángulo de deslizamiento del fluido en el sustrato que no tiene el agente de tratamiento modificador de superficie enlazado al mismo.

[00075] La reducción en la resistencia friccional durante la producción de hidrocarburos provenientes del pozo se mide por consiguiente, por una reducción en el ángulo de deslizamiento del fluido con la superficie de la formación. La reducción en la fuerza del enlace de adherencia produce menor fricción entre el líquido y la superficie sólida, lo que permite un flujo de fluidos más fácil a una tensión dada. La disminución del ángulo de deslizamiento acelera el flujo de fluido desde el pozo al reducir la cantidad de fluido atrapado dentro de la formación.

[00076] En una modalidad, el ángulo de deslizamiento de un fluido a una superficie del sustrato tratado con el agente de tratamiento de modificación de superficie puede ser menor o igual a 60°; en algunos casos, menor o igual a 20°; en otros casos, menor o igual a 10° y en algunos otros casos, menor o igual a 5°. En un caso, se ha observado que el ángulo de deslizamiento para hidrocarburos es menor de 10°. En otro caso, se ha observado la reducción de la adherencia lateral de un fluido por una reducción en el ángulo de deslizamiento de 80° (sustrato no tratado) a 40° (sustrato tratado).

[00077] La reducción del ángulo de deslizamiento es independiente del ángulo de contacto. El ángulo de contacto se refiere al ángulo entre una gota del líquido y la superficie del sustrato. Un alto ángulo de contacto reduce la adherencia normal de una gota de líquido a la superficie sólida debido a una reducción del área de contacto líquido-sólido.

[00078] El ángulo de contacto es una medida de la hidrofobicidad. Por lo general, se considera que un líquido está "no-mojado" o es hidrofílico cuando el ángulo de contacto es menor a 90° y "no-mojador" o hidrofóbico cuando el ángulo de contacto es mayor a 90° . Una superficie que tiene un ángulo de contacto de agua mayor a 150° generalmente se denomina "ultra hidrofóbica" lo que caracteriza una superficie repelente al agua. Una superficie súper hidrofóbica puede tener una histéresis del ángulo de contacto inferior a 10° ; en algunos casos, menor a 5° . Cuando el ángulo de contacto es menor a 90° , la tendencia a mojarse del sustrato modificado de superficie puede ser mayor cuando el sustrato es áspero versus liso. Cuando el ángulo de contacto es mayor a 90° , el sustrato puede repeler más cuando el sustrato es áspero.

[00079] Puesto que la hidrofobicidad previene la formación de bloques de agua en la superficie del sustrato, el ángulo de contacto es indicativo de la presión capilar dentro del sustrato. Mientras que el ángulo de contacto es representativo de las condiciones estáticas, el ángulo de deslizamiento es representativo del movimiento del fluido en el fondo del pozo. No se puede establecer ninguna relación entre el ángulo de contacto y el ángulo de deslizamiento. Como tal, el ángulo de contacto no provee ninguna indicación del ángulo de deslizamiento. Se ha observado una mejora en la resistencia por fricción con un ángulo de deslizamiento reducido y un ángulo de contacto menor o igual a 20° . Además, se han observado mejoras en la resistencia por fricción con un ángulo de deslizamiento reducido y un ángulo de contacto mayor o igual a 120° . Por ejemplo, se ha observado una efectividad de los agentes de tratamiento modificadores de superficie sobre superficies de sustrato para reducir la

resistencia por fricción con fluidos que exhiben un ángulo de contacto inferior a 20° y un ángulo de deslizamiento menor a 20° y un ángulo de contacto mayor a 120° y un ángulo de deslizamiento menor a 20°.

[00080] El agente de tratamiento de modificación de superficie puede ser bombeado a la formación como un componente de un fluido de tratamiento del pozo. El fluido de tratamiento del pozo puede ser bombeado a la formación en cualquier momento durante la operación de tratamiento del pozo. En una modalidad, el fluido de tratamiento del pozo puede ser un fluido de fracturamiento, un fluido de terminación (sin sólidos), un fluido acidificador, etc.

[00081] La concentración del agente de tratamiento de modificación de superficie en el fluido de tratamiento del pozo está típicamente entre aproximadamente 0,01% a 100% o más típicamente, entre aproximadamente 0,1% a aproximadamente 20% (v/v).

[00082] El agente de tratamiento de modificación de superficie puede ser disuelto o dispersado en un diluyente para formar una disolución. Los diluyentes adecuados incluyen alcoholes tales como metanol, etanol y propanol; hidrocarburos alifáticos tales como hexano, iso-octano y decano, éteres, por ejemplo, tetrahidrofurano y dialquil-éteres como dietil-éter. Los diluyentes para los materiales fluorados pueden incluir compuestos perfluorados como tetrahidrofurano perfluorado.

[00083] Los agentes de tratamiento de modificación de superficie divulgados en el presente documento pueden alterar la energía de la superficie de la formación en tratamiento.

[00084] El acoplamiento del ancla del agente de tratamiento modificador de superficie a la formación evita el desprendimiento de los finos. La migración de los finos hacia las áreas productoras de la formación se reduce al mínimo y la generación de finos "*in-situ*" se minimiza o estabiliza.

[00085] La naturaleza hidrofóbica de la cola altera también la humectabilidad de la

superficie de la formación. La monocapa hidrófoba que se autoconcentra y se une covalentemente a la superficie de la formación disminuye la saturación de agua y mejora la recuperación de agua proveniente de la superficie de la formación.

[00086] Las partículas de una formación débilmente consolidada, semiconsolidada o no consolidada pueden ser adicionalmente consolidadas por el uso de los agentes de tratamiento de modificación de superficie divulgados en el presente documento. La reacción del ancla del agente de tratamiento sobre la superficie de la formación previene o minimiza el flujo de fluidos hacia la formación.

[00087] Cuando se bombea a la formación, el agente de tratamiento de modificación de superficie puede introducirse en los espacios de los poros de la formación. Las múltiples interacciones de las moléculas del agente de tratamiento modificador de superficie con las partículas de la formación causan la agregación o aglomeración de las partículas de la formación. Además, se cree que la reactividad del agente de tratamiento de modificación de superficie con las superficies de la formación o porciones de las superficies de la formación crea una agregación o aglomeración de las colas hidrofóbicas en la proximidad de la superficie de la formación. El uso de los agentes de tratamiento de modificación de superficie como un medio de consolidar las partículas de la formación es particularmente eficaz en el tratamiento de formaciones de esquisto.

[00088] La consolidación también proporciona estabilidad a la formación ya que las partículas agregadas permiten que el fluido fluya a través de los fluidos bombeados sin que los sólidos de la formación fluyan a la superficie. Este fenómeno es atribuible a la fijación del agente de tratamiento modificador de superficie a la superficie de la formación y a la alineación de la cola del agente de tratamiento permitiendo un tiempo de contacto limitado del fluido con la superficie de la formación.

[00089] En otra modalidad, la hinchazón, dispersión, desintegración, migración y por otro lado, la alteración o inhibición de la arcilla en las formaciones

productoras de crudo y gas puede ser disminuida por el uso del agente de tratamiento de modificación de superficie y la producción de fluido nativo puede desalojar los finos en un gollete de poro. El grado de hinchazón, así como la migración de partículas de arcilla, a menudo aumenta cuando las arcillas de la formación son perturbadas por sustancias extrañas, tales como fluidos de tratamiento del pozo acuosos. Al igual que la formación de finos, la hinchazón y migración de las arcillas de la formación presenta problemas durante la estimulación y la completación del pozo, tal como aumento del volumen a granel de los fluidos de tratamiento. Por ejemplo, las arcillas, en presencia de fluidos de tratamiento del pozo, a menudo se expanden y pueden ser perturbadas convirtiéndose en partículas no consolidadas, produciendo de tal modo partículas que migran a un pozo. La presencia de la cola hidrofóbica en el agente de tratamiento de modificación de superficie previene o inhibe la hinchazón y migración de partículas de arcilla de la formación. Así, mediante la obstrucción de los capilares de la formación, la hinchazón y migración de la arcilla de la formación puede reducirse o evitarse por el uso del agente de tratamiento de modificación de superficie divulgado en el presente documento. Así, se reduce al mínimo la pérdida de la permeabilidad de la formación para crear algo de reducción, si la hubiera, en la tasa de flujo de hidrocarburos.

[00090] En una modalidad preferida, el agente de tratamiento de modificación de superficie se utiliza en el tratamiento de una formación de esquisto o una formación rica en arcilla con el fin de cubrir la superficie de la formación para reducir la absorción de agua o el embebido de agua para reducir la hinchazón.

[00091] La presencia de la cola hidrofóbica del agente de tratamiento de modificación de superficie impide la permeabilidad de agua en zonas saturadas de agua de una formación de producción sin reducir la permeabilidad relativa al crudo o gas. Puesto que la permeabilidad relativa depende de la estructura y tamaño de los poros, la mojabilidad de la superficie de la formación y la presión capilar del agua

dentro de la formación, en algunos casos, como cuando la formación se caracteriza por poros más grandes, se puede mejorar la permeabilidad del agua y el crudo. Con superficies de poro pequeño, la cola hidrofóbica del agente de tratamiento de modificación de superficie unido indirectamente a la superficie mineral de la formación a través del ancla es relativamente no perjudicial a la permeabilidad del crudo. Por ejemplo, es particularmente eficaz en formaciones de arenisca saturadas de crudo a la vez que exhibe la capacidad de disminuir la permeabilidad de agua en zonas sustancialmente saturadas de agua.

[00092] Los agentes de tratamiento de modificación de superficie divulgados en el presente documento también puede utilizarse en el tratamiento de yacimientos ricos en gas o de gas condensado retrógrado y así tienen valor para campos de gas retrógrado al aumentar la producción de condensación. En estos yacimientos, la fracción pesada final de los gases puede precipitar en forma líquida de la solución en el gas a medida que la presión del yacimiento dentro del pozo disminuye por debajo del punto de rocío del gas. El líquido condensado drena hacia abajo por gravedad cuando su saturación excede la saturación irreducible de condensado. Con los gases retrógrados, los líquidos no pueden reabsorberse en la fase gaseosa incluso si se aumenta la presión por una reducción de la tasa. Cuando un fluido de tratamiento del pozo que contiene el agente de tratamiento de modificación de superficie divulgado en el presente documento se bombea a un pozo de gas retrógrado, se puede mantener la permeabilidad de la formación y reducirse al mínimo la caída de la condensación. Por lo tanto, a su vez, se minimiza la posibilidad de la formación de una emulsión entre los hidrocarburos precipitados y el agua invasora proveniente del fluido de tratamiento del pozo en base acuosa. Por lo tanto, se puede mantener la presión por debajo del punto de rocío de los hidrocarburos. Al aumentar la permeabilidad de la formación a los hidrocarburos líquidos, se reduce al mínimo la pérdida de líquidos condensados livianos y los líquidos condensados livianos, por lo tanto, pueden ser desplazados más fácilmente.

[00093] Los agentes de tratamiento modificadores de superficie divulgados en el presente documento pueden usarse también para mejorar la recuperación de la carga de agua. La presencia de la cola hidrofóbica en el agente de tratamiento de modificación de superficie proporciona mayor recuperación del agua de retorno desde el pozo después de que el fluido de fracturamiento ha sido devuelto a la superficie. En algunos casos, el agua de retorno puede ser tan baja como 25%, mientras que en algunos casos puede ser tan alta como 75%, del volumen de fluido que se inyecta en el pozo. Esta aplicación es especialmente útil en fracturas de esquisto que tienen un complejo de fracturas angostas con conductividad limitada donde se experimentan típicamente una gama baja de valores de recuperación de fluido (30% o menos). Esta falta de recuperación se interpreta a menudo como causante de daño a la formación (de residuos de geles de polímero residual y alta presión capilar), dando como resultado una baja producción de gas y crudo. Los métodos descritos en esta invención que dan lugar a mayor agua recuperada de la formación del tipo de esquisto se pueden interpretar entonces como reductores del daño a la formación y por lo tanto, mejoran la productividad del pozo. Por ejemplo, en un trabajo de fracturamiento típico en una formación de esquisto Marcellus, se pueden bombear al pozo 20.000 a 150.000 barriles de fluido de fracturamiento, dependiendo del número de etapas bombeadas.

[00094] El carácter hidrofóbico del agente de tratamiento de modificación de superficie también puede servir para controlar la condensación de agua en los poros de una región cercana al pozo de una formación permeable. A menudo, la zona de líquido formada por la condensación de hidrocarburos dentro de un yacimiento de gas cerca del pozo perforado dificulta el flujo de gas, reduciendo la productividad del pozo en la formación de zonas de "bloques de agua" o "bancos de agua". La condensación de agua en los poros de una región cercana al pozo perforado de una formación permeable puede reducirse por la presencia del agente de tratamiento de modificación de superficie. La transferencia de fluidos y el flujo de agua a través de los poros de la región cercana al pozo perforado de la formación pueden ser

controlados mediante la inhibición de la formación de un banco de agua por la cola hidrofóbica del agente de tratamiento de modificación de superficie.

[00095] En una modalidad, el fluido de tratamiento del pozo puede ser un componente de un fluido de fracturamiento, un fluido de terminación (sin sólidos), un fluido acidificador, etc. Cuando se utiliza en un fluido de fracturamiento acuoso, el agente de tratamiento de modificación de superficie preferiblemente se dispersa dentro del fluido.

[00096] El agente de tratamiento de modificación de superficie puede también utilizarse para mejorar la productividad de los pozos de inyección en una operación de inundación con agua. El agua del campo o la salmuera del campo bombeada a través de uno o más pozos de inyección perforados en la formación causa el desplazamiento del crudo dentro de la formación y la mejora en la recuperación de hidrocarburos. En una modalidad, uno o más pozos de inyección pueden estar separados uno del otro y perforados con el fin de poder dirigir el fluido de inyección que contiene el agente de tratamiento de modificación de superficie en la dirección de uno o más pozos de producción y hacia la formación que contiene hidrocarburos. La presencia de la cola hidrofóbica en el agente de tratamiento de modificación de superficie mejora la dirección del flujo de agua dentro de la matriz de la formación subterránea. A medida que el fluido de inyección se bombea a la formación, el agente de tratamiento de modificación de superficie en el fluido de tratamiento del pozo causa que el agua sea redirigida a través de la formación. Al hacer eso, los hidrocarburos son desplazados hacia el pozo o los pozos de producción. A partir de ahí, los hidrocarburos se producirán desde el pozo de producción a la superficie.

[00097] El agente del tratamiento de modificación de superficie divulgado en el presente documento puede usarse también en el tratamiento de formaciones de arenas alquitranadas. La recuperación convencional de hidrocarburos a partir de yacimientos de crudo pesado dentro de arena alquitranada se logra generalmente por inyección de vapor para hinchar y disminuir la viscosidad del crudo hasta el punto donde puede ser empujado hacia los pozos de producción. El crudo pesado es

inmóvil a las temperaturas del yacimiento y por lo tanto, el crudo normalmente se calienta para reducir su viscosidad y movilizar el flujo de crudo. El agente de tratamiento de modificación de superficie mejora el flujo de crudo y por consiguiente, la recuperación de crudo de la arena alquitranada reduciendo al mínimo el flujo de agua a los yacimientos. La hidrofobicidad del agente de tratamiento de modificación de superficie adicionalmente reduce al mínimo la interferencia de vapor en la extracción del crudo de yacimientos de arena alquitranada.

[00098] En otra modalidad, el agente de tratamiento de modificación de superficie se utiliza en una operación de acidificación para aumentar la penetración del ácido en la formación. Puesto que la cola hidrofóbica del agente de tratamiento de modificación de superficie está sobre o cercana a la cara de la formación, se retarda la reacción del ácido con la superficie de la formación. Por lo tanto, el ácido reactivo puede atacar químicamente la formación en áreas más distantes de los puertos de entrada del fluido de tratamiento. Por lo tanto, puede ocurrir una penetración ácida más profunda en el pozo.

[00099] Además, se puede utilizar el agente de tratamiento de modificación de superficie para interrumpir el flujo de agua hacia una formación. En este sentido, el agente de tratamiento de modificación de superficie tiene una aplicabilidad particular en el tratamiento de formaciones matrices que tienen partículas de grano más fino entre partículas de roca más grandes o partículas de grano más fino en las que están incrustadas las partículas más grandes. La cola hidrofóbica en el agente de tratamiento de modificación de superficie reduce el flujo de agua hacia las formaciones matrices caracterizadas por baja permeabilidad. Además, las formaciones matrices producen una gran cantidad de agua debido a un flujo de agua hacia el pozo. Con el tiempo, puede aumentar la cantidad o el porcentaje de agua de producción resultando en una disminución correspondiente en la producción de los hidrocarburos deseados, lo que se traducirá eventualmente en que la producción

adicional de hidrocarburos del pozo no sea rentable. La cola hidrofóbica unida indirectamente a la formación bloquea la afluencia de agua hacia la formación o de lo contrario, disminuye la afluencia de agua. Esto se traduce en mayores tasas en la producción de hidrocarburos y en última instancia, aumenta las reservas recuperables.

[000100] En una modalidad, el agente de tratamiento de modificación de superficie puede funcionar como un agente antimicrobiano pasivo a fin de contrarrestar el crecimiento bacteriano causado principalmente por nitrógeno y/o fósforo en el agua de la formación o dentro del fluido inyectado a la formación. La cola hidrofóbica del agente de tratamiento de modificación de superficie repele el fluido proveniente de la formación y así disminuye el tiempo de contacto del fluido en la formación. Esto evita la acumulación de bacterias aeróbicas, bacterias anaeróbicas y otros agentes microbianos.

[000101] En otra modalidad, se puede utilizar el agente de tratamiento de modificación de superficie para inhibir, controlar, prevenir o eliminar pasivamente la deposición de escamas sobre o dentro de la formación. La cola hidrofóbica del agente de tratamiento de modificación de superficie minimiza o disminuye la capacidad de estos materiales de adherirse a la formación. Esto puede ser atribuible a la naturaleza hidrofóbica de estas escamas de minerales como sales de calcio, bario, magnesio y similares incluyendo escamas de sulfato de bario, sulfato de calcio y carbonato de calcio. Los compuestos pueden tener aplicabilidad adicional en el tratamiento de otras escamas inorgánicas, tales como escamas de sulfuro metálico, como sulfuro de cinc, sulfuro de hierro, etc. Puesto que estas escamas suelen tapar los espacios de poros y reducir la porosidad y la permeabilidad de la formación, el agente de tratamiento modificador de superficie descrito en el presente documento mejora la permeabilidad de la formación.

[000102] Cuando recubre el sustrato de la formación que se está tratando, la naturaleza voluminosa de la cola del agente de tratamiento modificador de superficie previene o

controla la deposición de partículas orgánicas en el sustrato de la formación, los finos se devuelven a la superficie con el fluido. Además, el enlace del agente de tratamiento modificador de superficie a la formación minimiza los sitios de enlace para estas partículas orgánicas. Así, los agentes de tratamiento de modificación de superficie pueden utilizarse para controlar o prevenir la deposición de materiales orgánicos (tales como parafinas y/o asfaltenos) dentro o en la formación. Estos sólidos y partículas se sabe que afectan negativamente la eficiencia general de la completación de pozos y, como inhibidores de escama, pueden precipitar del agua producida y crear bloqueos en las rutas de flujo dentro de la formación. La formación y deposición de estos contaminantes no deseados disminuyen la permeabilidad de la formación subterránea, reducen la productividad del pozo y, en algunos casos, pueden bloquear completamente la tubería del pozo.

[000103] El agente de tratamiento de modificación de superficie puede introducirse también en un pozo que no es productor de hidrocarburos para desechar el agua salada. Esta aplicación puede utilizarse en aquellos casos donde las operaciones de inundación con agua no están en uso. En esta operación, el agua salada puede eliminarse mediante la inyección de agua en los estratos permeables de baja presión por debajo del nivel de agua dulce en un pozo de eliminación de agua salada.

[000104] El enlace de un agente de tratamiento modificador de superficie a una formación subterránea se mejora primero por el tratamiento previo de la formación. En el tratamiento previo, primero se bombea un fluido no acuoso al pozo que penetra la formación. A continuación se bombea el agente de tratamiento de modificación de superficie al pozo. El tratamiento previo de la formación subterránea con el fluido no acuoso facilita el acceso a los sitios del agente de tratamiento de modificación de superficie para enlazarse a la superficie de la formación subterránea.

[000105] Se puede utilizar cualquier disolvente no acuoso capaz de bajar la saturación de agua y mejorar la recuperación de agua proveniente de la superficie de la formación. Normalmente, el fluido no acuoso contiene no más de 18 átomos

de carbono y puede estar compuesto por más de un solvente.

[000106] Ejemplos de disolventes no acuosos son alcoholes, tales como un alcohol primario, secundario o terciario de C1-C6 como metanol, etanol y propanol; hidrocarburos como aceite de parafina, aceite mineral y un solvente de hidrocarburo de C4-C18 como hexano, iso-octano, decano, xileno, n-pentano, n-hexano, etc.; hidrocarburos halogenados como hidrocarburos clorados o fluorados como cloruro de metileno; glicoles como etilénglicol y metilbutil-etilénglicol; éteres de C3-C18 incluyendo éteres heterocíclicos como tetrahidrofurano y alquil-éteres como éter monobutílico y dialquil-éteres como éter monobutílico dietil-éter; éteres de glicol como éter metílico de dipropilenglicol; compuestos perfluorados como tetrahidrofurano perfluorado; y mezclas de los mismos.

[000107] En una modalidad preferida, el fluido no acuoso es un disolvente mutuo (definido como cualquier disolvente química y mutuamente soluble en hidrocarburos y agua) tal como éteres de glicol y etilénglicol monobutil-éter.

[000108] Una o más etapas de fluidos no acuosos pueden ser bombeadas al pozo antes de bombear el agente de tratamiento de modificación de superficie. Cuando se bombea más de una etapa de fluido no acuoso al pozo antes de bombear el agente de tratamiento de modificación de superficie, cada etapa puede estar compuesta por el mismo fluido no acuoso o por diferentes fluidos no acuosos. Así, por ejemplo, la primera y segunda etapas de fluidos no acuosos bombeados al pozo pueden ser ambos un hidrocarburo o la primera etapa puede ser un alcohol y la segunda etapa un hidrocarburo. Cuando se bombean más de dos etapas de fluidos no acuosos al pozo antes de bombear el agente de tratamiento de modificación de superficie, todas o más de una de las etapas pueden estar compuestas por el mismo fluido no acuoso o cada etapa puede estar compuesta por diferentes fluidos no acuosos y así sucesivamente.

[000109] Antes de bombear el fluido no acuoso al pozo o entre el bombeo de diferentes etapas de fluidos no acuosos al pozo, la superficie de la formación se

puede tratar adicionalmente con una solución de una sal, tal como una solución alcalina como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

[000110] Cuando la formación se trata con una solución de una sal, la formación se trata preferiblemente con una o más etapas posteriores de fluido no acuoso antes de bombear el agente de tratamiento de modificación de superficie al pozo.

[000111] Las modalidades preferidas de la presente divulgación ofrecen por tanto, ventajas sobre el estado de la técnica y están bien adaptadas para llevar a cabo uno o más de los objetivos de esta divulgación. Sin embargo, la presente divulgación no requiere cada uno de los componentes y actos descritos anteriormente y de ninguna manera está limitada a los métodos de operación o a las modalidades antes descritas. Uno o más de los anteriores componentes, características y procesos pueden ser empleados en cualquier configuración conveniente sin la inclusión de tales componentes, funciones y procesos. Por otra parte, la presente divulgación incluye características, capacidades, funciones, métodos, usos y aplicaciones adicionales no específicamente abordadas en este documento pero que son o serán evidentes a partir de la descripción en este documento, los dibujos anexos y las reivindicaciones.

[000112] Todos los porcentajes establecidos en los ejemplos se dan en términos de unidades de peso excepto según se indique lo contrario.

EJEMPLOS

[000113] Ejemplo 1. Núcleos de arenisca de Berea que miden 1,0" de diámetro y 1,5" de longitud y tienen una permeabilidad de nitrógeno de 200 md fueron evacuados con aire y luego saturados con solución acuosa al 2% de cloruro de potasio (KCl) o fluido parafínico ISOPARTM de ExxonMobil Chemical Company. El núcleo se instaló entonces en un aparato de soporte de núcleos hidrostático. Aproximadamente 200 psi de contrapresión se aplicaron en el extremo de salida y aproximadamente 1.000 psi de tensión de confinamiento (presión de sobrecarga) se aplicaron alrededor de todo el cilindro. La presión de la tensión de confinamiento simuló la tensión en la formación del

fondo del pozo. Cuando se saturó con KCl, un flujo de fluido parafínico se hizo fluir a través del núcleo con el fin de establecer una permeabilidad de base del núcleo al crudo seguido por un flujo de solución de KCl para establecer una permeabilidad de base al agua. Cuando se saturó con el fluido parafínico, un flujo de la solución de KCl se hizo fluir a través del núcleo para establecer una permeabilidad de base del núcleo al agua seguido por un flujo del fluido parafínico para establecer una permeabilidad de base al crudo. Se midió la caída de presión a lo largo de toda la longitud del núcleo y se utilizó para calcular la permeabilidad de base individual al agua y al crudo.

[000114] Un volumen de cinco poros de un fluido puro de AL-B, 2% de un organofosfato que tiene una cola hidrofóbica polimérica de hidrocarburos en una mezcla de solventes orgánicos, comercialmente disponible en Aculon, Inc., se inyectó en el núcleo y se permitió remojar durante aproximadamente una hora. Después del tratamiento, el crudo se hizo fluir en primer lugar y se realizó una comparación de permeabilidad al crudo justo después del tratamiento versus la permeabilidad al crudo antes del tratamiento. Después del crudo, se hizo fluir agua midiendo la permeabilidad de agua en el crudo residual después del tratamiento y esto se comparó con el agua justo antes del tratamiento. Como tal, se determinó el crudo a la saturación irreducible del agua y el agua a la saturación residual del crudo y entonces se determinó el porcentaje de retención en la permeabilidad.

[000115] La figura 2 ilustra el porcentaje de recuperación de la prueba. Aunque la permeabilidad de la recuperación de agua fue muy alta (superior al 300% y 468%), la permeabilidad de recuperación del crudo superó ligeramente el 100% en ambas muestras de Berea. La figura 2 establece que el tratamiento del núcleo con un agente de tratamiento de organofosfonato que contiene una cola hidrofóbica proporciona una mejora en la tasa de retorno de los fluidos desde el pozo. Los datos demuestran que el agente de tratamiento de organofosfonato estabiliza el movimiento de los finos ya que se observaría una disminución de la permeabilidad si existiese movimiento de finos. Además, la figura 2 ilustra que el uso del agente de tratamiento de organofosfonato

reducirá el flujo de retorno de los sólidos a la superficie a la luz del aumento de la permeabilidad. Adicionalmente, la falta de permeabilidad reducida evidencia una hinchazón mínima de la arcilla. Asimismo, la capacidad de producir fácilmente el agua mediante el uso del agente de tratamiento de organofosfonato proporciona un tiempo mínimo de residencia de microbios y escamas, así como de depósitos orgánicos como asfaltenos. El aumento de la capacidad del yacimiento para transmitir hidrocarburos muestra el mejoramiento en la recuperación de hidrocarburos de yacimientos de arenas bituminosas. Además, la capa hidrofóbica de la formación con el organofosfonato proporciona también inhibición en la reactividad de los ácidos, de modo que es posible la penetración más profunda del ácido en la formación.

[000116] Ejemplo 2. Se realizaron pruebas de permeabilidad en un núcleo sintético compuesto de grava de malla 20-40, arena de malla 100 y sílice de malla 325. La sílice de malla 325 imita los finos en las formaciones. El núcleo sintético tenía 1,0" de diámetro y 2,0" de longitud y una permeabilidad de nitrógeno de 100 md y se saturó con solución acuosa al 2% de cloruro de potasio (KCl). El núcleo se instaló a continuación en un aparato de soporte de núcleo hidrostático. Se aplicaron aproximadamente 200 psi de contrapresión en el extremo de salida y aproximadamente 1.000 psi de tensión de confinamiento (presión de sobrecarga) se aplicaron alrededor de todo el cilindro. La presión de la tensión de confinamiento simuló la tensión en la formación del fondo del pozo. A continuación se hizo fluir fluido parafínico ISOPARTM a través del núcleo para establecer una permeabilidad de base del núcleo al crudo. Cuando estuvo saturado con el fluido parafínico, se hizo fluir un flujo de la solución de KCl a través del núcleo. Se midió la caída de presión a lo largo de toda la longitud del núcleo y se utilizó para calcular la permeabilidad de base individual al agua y al crudo.

[000117] Un volumen de cinco poros de un fluido puro de AL-B se inyectó a continuación en el núcleo y se permitió remojar durante aproximadamente una hora. Después del tratamiento, se hizo fluir un fluido parafínico a través del núcleo y se midió

luego la permeabilidad del crudo a la saturación irreducible de agua y luego se determinó el porcentaje de retención en la permeabilidad. Después del crudo, se hizo fluir agua midiendo la permeabilidad del agua al crudo residual después del tratamiento y esto se comparó con agua justo antes del tratamiento. Como tal, se midieron el crudo a la saturación irreducible del agua y el agua a la saturación de crudo residual y luego se determinó el porcentaje de retención de la permeabilidad.

[000118] Los datos se ilustran en la figura 3, en donde la falta de reducción en la permeabilidad demuestra la falta del movimiento de los finos.

[000119] Ejemplo 3. Se determinó el efecto de los agentes de tratamiento modificadores de superficie sobre agua e hidrocarburos para tres sustratos. Cada uno de los agentes de tratamiento de modificación de superficie tenía una cola hidrofóbica y un ancla. El ancla a través de un enlace covalente asegura el agente de tratamiento modificador de superficie a la superficie del sustrato. Los agentes de tratamiento de modificación de superficie fueron H1-F y Aculon E (que comprende el % de un agente de tratamiento que tiene un metal de transición [ancla] unido a una cola de hidrocarburo fluorado en un solvente orgánico) y AL-B (que comprende 2% de un organofosfonato [ancla] que tiene una cola hidrofóbica polimérica de hidrocarburos en una mezcla de disolventes orgánicos); todos comercialmente disponibles en Aculon, Inc. Aculon-E y B AL exhiben propiedades hidrofóbicas y oleofóbicas mientras que H1-F exhibe propiedades hidrofóbicas únicamente.

[000120] El agente de tratamiento de modificación de superficie se roció sobre un portaobjetos de vidrio (con una superficie más homogénea que la roca natural), un núcleo de arenisca de Ohio y un núcleo de arenisca de Berea para proporcionar una capa de aproximadamente 1 a 10 nm de espesor. Los núcleos de arenisca de Ohio y arenisca de Berea tenían aproximadamente 1,0" de diámetro y 1,5" de longitud. El ancla del agente de tratamiento de modificación de superficie reaccionó con los óxidos en la superficie del sustrato. Como resultado, el agente de tratamiento de modificación de superficie se enlazó covalentemente a la superficie del sustrato. Las

muestras se mantuvieron luego en un horno a 150 F hasta secarse totalmente para eliminar el disolvente. Después de ser modificadas, todas las superficies del sustrato eran hidrofóbicas. Luego se determinaron el ángulo de contacto y el ángulo de deslizamiento (o rodamiento) y se utilizaron como la medida principal de desempeño. El ángulo de contacto demuestra las características de mojabilidad de la superficie mientras que la histéresis del ángulo de contacto y el ángulo de deslizamiento caracteriza la facilidad que tiene el fluido de rodar del sustrato.

Portaobjetos de vidrio. La tabla I muestra los ángulos de contacto obtenidos tanto con agua como con fluido parafínico ISOPARL™ (el Isopar-L simuló el crudo). Como se demuestra, AL-B fue el más oleofóbico y la cantidad de hidrofobicidad impartida por cada uno de los tres agentes de tratamiento de modificación de superficie fue aproximadamente la misma. El vidrio tratado con Aculon E tenía un ángulo de deslizamiento de 20°, mientras que las superficies modificadas usando H1-F y AL-B exhibieron una histéresis del ángulo de contacto grande con agua. Gotas de los fluidos se alojaron en la superficie incluso a un ángulo de rotación de 90°. El ángulo de deslizamiento cuando se utilizó Isopar-L fue de 8 a 10° cuando se utilizó H1-F como agente de tratamiento de modificación de superficie, 30° para AL-B y poco deslizamiento para Aculon E. En este último caso, la histéresis entre los ángulos de avance (frente de la gota líquida) y retroceso (extremo posterior) era grande y la gota se mantuvo fija en la superficie del vidrio modificado. El comportamiento de mojabilidad se encuentra en la tabla I y demuestra que Aculon-E es más efectivo como agente de tratamiento modificador de superficie para mover el agua mientras que H1-F fue más efectivo en el flujo de crudo.

Tabla I

<i>Modificador de superficie</i>	<i>Ángulo de contacto (agua)</i>	<i>Ángulo de contacto (IsoparL)</i>
Ninguno	36	Estado mojado
H1-F	95	10
E	83	48
AL-B	97	58

[000121] Arenisca de Ohio. Las mediciones del ángulo de contacto y el ángulo de deslizamiento para la arenisca de Ohio se muestran en la tabla II a continuación:

Tabla II

<i>Modificador de superficie</i>	<i>Fluido</i>	<i>Energía de superficie (mJ/m²)</i>	<i>Trabajo de adhesión (mJ/m²)</i>	<i>Ángulo de deslizamiento (°)</i>
H1-F	Agua	1,67 ± 0,01	11,10 ± 0,01	Efecto de fijación Pasa a través* 17-20
H1-F	IsoparL	NA	NA	
E	Agua	Extremadamente baja, no puede calcularse	7,81 ± 0,01	
E	IsoparL	28,12 ± 0,02	58,20 ± 0,03	Pasa a través**
AL-B	Agua	1,67 ± 0,01	11,10 ± 0,01	Efecto de fijación
AL-B	Isoparl	12,49 ± 0,04	37,34 ± 0,06	Pasa a través***

* el vidrio modificado en la superficie tiene un ángulo de deslizamiento muy bajo (7-10)

** la gota de IsoparL se mantuvo fija en el vidrio modificado E

*** el ángulo de deslizamiento de IsoparL sobre el vidrio modificado con AL-B fue de 30°

En el caso de Aculon H1-F y AL-B, el ángulo de contacto fue 147° y la energía superficial fue de 1,67 mJ/m². Sin embargo, la histéresis entre los ángulos de avance y retroceso en el rango de 20 a 40° conduce a un efecto de fijación y retención de la gota de agua incluso donde la muestra fue girada a 90°. Estudios de adsorción también demostraron que cuando la arenisca fue tratada, el agua no fluyó a través de la piedra. Después de 30 minutos, la gota de agua todavía estaba en la superficie de la arenisca modificada, mientras que en el control de arenisca de Ohio el agua pasó a través instantáneamente. Cuando se utilizó Aculon E como agente de tratamiento de modificación de superficie, el ángulo de contacto del agua con la superficie de la roca fue 153°. La energía superficial fue muy baja. En este caso, la interacción entre el soporte y el agua fue menor que la de la punta de la pipeta dispensadora y el agua. La gota tenía que ser lo suficientemente grande como para que su peso le permitiera ser extraída de la punta de la pipeta. En este caso, se observó un ángulo de deslizamiento de 17-20°. Como la muestra permaneció plana, el agua fluyó más fácilmente fuera de la superficie de la roca con un aumento en el

tamaño de la gota. Ninguna absorción de la gota de agua permaneció en la superficie de la roca.

[000122] Se determinó la oleofobicidad de la superficie tratada con el agente de tratamiento modificador de superficie con Isopar-L. Cuando el agente de tratamiento de modificación de superficie era H1-F, se observó que Isopar-L pasó a través de la superficie instantáneamente. El ángulo de contacto con la arenisca modificada con AL-B fue de 60°. La adsorción a través del núcleo de arenisca fue más lenta que en el caso de H1-F, pero se observó que el núcleo era muy permeable a Isopar-L. Las propiedades de la superficie de las areniscas modificadas se presentan en la tabla II. (La energía de la superficie y el trabajo de adhesión representan lo fácil que es retirar una gota del fluido perpendicular a las superficies mientras que el ángulo de deslizamiento representa la facilidad de mover el fluido tangencialmente a la superficie y representa el movimiento del fluido a través de un medio poroso). Los datos muestran conclusiones similares a lo observado con los portaobjetos modificados, es decir, el movimiento del agua era más fácil cuando el agente de tratamiento de modificación de superficie era Aculon E mientras que H1-F proporcionó un mejor flujo de hidrocarburos (debido a la baja energía superficial de la superficie). Es probable que una reducción en la rugosidad de la superficie contribuya a disminuir la resistencia y a mayor flujo de hidrocarburos.

Tabla III

<i>Modificador de superficie</i>	<i>Fluido</i>	<i>Energía de superficie (mJ/m²)</i>	<i>Trabajo de adhesión (mJ/m²)</i>	<i>Ángulo de deslizamiento (°)</i>
H1-F	Agua	1,67 ± 0,01	11,10 ± 0,01	Efecto de fijación Pasa a través* 17-20
H1-F	IsoparL	NA	NA	
E	Agua	Extremadamente baja, no puede calcularse	7,81 ± 0,01	
E	IsoparL	28,12 ± 0,02	58,20 ± 0,03	Pasa a través**

AL-B	Agua	$1,67 \pm 0,01$	$11,10 \pm 0,01$	Efecto de fijación
AL-B	Isoparl	$12,49 \pm 0,04$	$37,34 \pm 0,06$	Pasa a través***

* el vidrio modificado en la superficie tiene un ángulo de deslizamiento muy bajo ($7-10^\circ$)

** la gota de Isopar-L se mantuvo fija en el vidrio modificado E

*** el ángulo de deslizamiento de Isopar-L sobre el vidrio modificado con AL-B fue de 30°

[000123] Arenisca de Berea. La arenisca de Berea mostró el mismo comportamiento hidrófobo que la arenisca de Ohio. No se pudo medir ningún ángulo de contacto utilizando Isopar-L. La absorción fue muy rápida para el crudo. La absorción de AL-B fue un poco más lenta que la de H1-F. Las propiedades hidrofóbicas y los resultados de la energía superficial se presentan en la tabla IV, donde se ilustra que las superficies modificadas con AL-B y H1-F exhibieron baja energía superficial.

Tabla IV

Modificador de superficie	Ángulo de contacto promedio	Energía de la superficie	Trabajo de adhesión (mJ/m^2)
H1-F	122,83	10,15	33,33
AL-B	143,11	2,5	14,58

Como se ilustra en las tablas I, II, III y IV, superficies de sustrato modificadas con los agentes de tratamiento de modificación de superficie descritos proporcionan un mejor flujo de los hidrocarburos producidos.

[000124] Ejemplo 4. Se llevaron a cabo estudios de longevidad utilizando portaobjetos de vidrio y portaobjetos modificados mantenidos en salmuera (KCl 2%, CaCl_2 11,6 ppg, ZnBr_2 19,2 ppg, NaBr 12,5 ppg, $\text{CaBr}_2/\text{CaCl}_2$ 13 ppg) durante cinco meses y arenisca mantenida en agua producida durante un mes. Se utilizó microscopía de fuerzas atómicas (AFM, por sus siglas en inglés) para determinar la suavidad de las superficies. Varios portaobjetos de vidrio se mantuvieron en el mismo fluido y cada mes se retiró y se analizó un portaobjetos. A continuación se lavó el portaobjetos con agua desionizada y se secó y luego se realizó la prueba de hidrofobicidad. Las superficies modificadas con H1-F y Aculon E demostraron la

buena estabilidad en salmuera después de cinco meses. En el caso de AL-B, se observó una disminución en el ángulo de contacto a través del tiempo. En el período de cinco meses, el ángulo de deslizamiento para el sustrato de H1-F modificado disminuyó hasta 4°.

[000125] Los métodos que pueden ser descritos anteriormente o reivindicados en el presente documento y cualquier otro método que puede caer dentro del ámbito de las reivindicaciones anexas se pueden realizar en cualquier orden deseado adecuado y no están necesariamente limitados a ninguna secuencia descrita en el presente documento ni a como puedan figurar en las reivindicaciones anexas. Además, los métodos de la presente divulgación no requieren necesariamente el uso de las modalidades particulares mostradas y descritas en el presente documento, pero son igualmente aplicables con cualquier otra estructura, forma y configuración de los componentes convenientes.

[000126] Ejemplo 5. Primero se determinó un método eficaz para depositar monocapas automontadas de un agente de tratamiento modificador de superficie sobre una superficie de óxido. El agente de tratamiento de modificación de superficie tenía una cola hidrofóbica y un sitio de anclaje. El sitio de anclaje a través de un enlace covalente asegura el agente de tratamiento modificador de superficie a la superficie del sustrato. El agente de tratamiento de modificación de superficie exhibía propiedades hidrofóbicas y estaba comercialmente disponible en Aculon, Inc. como H1-F (que comprende 2% de un agente de tratamiento con un metal de transición [ancla] unido a una cola de hidrocarburo fluorado en un disolvente orgánico). En la primera prueba, la prueba A, un portaobjetos de vidrio limpio y seco se modificó directamente con la monocapa rociando la superficie del portaobjetos con H1-F. En la segunda prueba, la prueba B, la superficie de un portaobjetos de vidrio se mojó con una fina película de agua. A continuación, se aplicó H1-F sobre la capa. En la tercera prueba, prueba C, la superficie del portaobjetos de vidrio se mojó con una fina película de fluido parafínico ISOPAR-LTM, un producto de ExxonMobil Chemical Company. El ISOPAR-L simulaba

yacimientos mojados con crudo. A continuación, se aplicó H1-F al portaobjetos.

[000127] Después de aplicar la nanocapa, se dejó cada una de las muestras durante aproximadamente cinco minutos para que ocurriera la reacción sobre las superficies. Luego se secó la superficie. Luego se puso una gota de agua sobre la superficie. Si la gota se extendía sobre la superficie, entonces se concluía que la calidad del enlace era inaceptable. Si la muestra demostraba hidrofobicidad, entonces se concluía que la capa era adecuada. La prueba A demostró hidrofobicidad mientras que la prueba B y la prueba C no. Se concluyó que los portaobjetos no se modificaron con éxito y no mejoraron la capacidad de adhesión del agente de tratamiento de modificación de superficie a la superficie.

[000128] Cuando se repitió la prueba B y el portaobjetos se mantuvo expuesto al aire durante un período de tiempo a fin de que se produjera la evaporación completa del líquido, se aplicó a continuación HF-1 al portaobjetos de vidrio. Entonces se observó que la superficie modificada de vidrio exhibía hidrofobicidad. No se observó ninguna interacción de la superficie que tenía el crudo en la prueba C. Se concluyó que la eficiencia de enlace de la monocapa sería muy baja cuando la superficie de la roca a tratar era expuesta a crudo o a una gran cantidad de agua. Se concluyó además que la superficie de la roca tratada necesitaría estar seca y limpia de material orgánico, así como de otros contaminantes a fin de que el agente de tratamiento de modificación de superficie tenga el mejor acceso al sitio de enlace de la roca.

[000129] Ejemplo 6. Se utilizaron dos núcleos de arenisca de Berea que medían 1,0" de diámetro y 1,5" de longitud. El primer núcleo tenía una permeabilidad de nitrógeno de 804 md y el segundo núcleo tenía una permeabilidad de nitrógeno de 773 md. Ambos núcleos presentaban una porosidad de aproximadamente 20%. Ambos núcleos fueron evacuados con aire y luego saturados con solución acuosa al 2% de cloruro de potasio (KCl) o fluido parafínico ISOPARTM. Los núcleos se instalaron luego en un aparato de soporte de núcleos hidrostático. Se aplicaron

aproximadamente 200 psi de contrapresión en el extremo de salida y aproximadamente 1.000 psi de tensión de confinamiento (presión de sobrecarga) se aplicaron alrededor de todo el cilindro. La presión de tensión de confinación simuló la tensión en la formación del fondo del pozo.

[000130] El primer núcleo no fue sometido a un lavado previo, pero se saturó con crudo. La permeabilidad inicial al crudo y al agua se determinó en la dirección de producción. Primero se determinó la permeabilidad al agua en el crudo residual haciendo fluir agua a través del núcleo hasta que se estabilizó la presión diferencial. A continuación, se hizo fluir crudo a través del núcleo y se determinó la permeabilidad al crudo hasta que hubo agua irreducible a presión diferencial estable. Luego, el núcleo se trató con un agente de tratamiento modificador de superficie que exhibe tanto propiedades hidrofóbicas como oleofóbicas y está comercialmente disponible en Aculon, Inc. como Aculon-E (que comprende el 2% de un agente de tratamiento que tiene un metal de transición [ancla] unido a una cola de hidrocarburo fluorado en un disolvente orgánico) en la dirección de inyección. Por último, se restableció la permeabilidad al crudo y al agua en la dirección de producción. Ambos ciclos de permeabilidad al agua y al crudo se repitieron y se determinaron. Luego, se calculó el porcentaje de recuperación de permeabilidad.

[000131] El segundo núcleo se lavó previamente saturándolo en KCl 2%. Se determinó la permeabilidad inicial al crudo y al agua en la dirección de producción. Primero se determinó la permeabilidad al agua en el crudo residual haciendo fluir agua a través del núcleo hasta que se estabilizó la presión diferencial. A continuación, se hizo fluir crudo a través del núcleo hasta que se estableció el agua irreducible a la presión diferencial estable. Luego, se determinó la permeabilidad. Esto fue seguido por una inyección de un volumen de 10 poros de metanol a medida que el lavado previo fluía a través del núcleo. La muestra se trató a continuación con el Aculon-E en la dirección de

inyección. Luego, se restableció la permeabilidad al crudo y al agua en la dirección de producción. Ambos ciclos de permeabilidad al agua y al crudo se repitieron y se determinaron. Luego, se calculó el porcentaje de recuperación de permeabilidad.

[000132] La figura 4 muestra los resultados obtenidos para recuperar la permeabilidad. Como se ilustra, la recuperación de agua aumentó de 106% para el primer núcleo (sin lavado previo) a 548% para el segundo núcleo (lavado previo). Esto demuestra mayor eficiencia para el enlace del agente de tratamiento de modificación de superficie cuando el núcleo se lava previamente. La recuperación de crudo permaneció esencialmente similar con o sin lavado previo.

[000133] Aunque se han mostrado y descrito modalidades de ejemplo de la divulgación, numerosas variaciones, modificaciones y/o cambios del sistema, aparato y métodos de la presente divulgación, como en los componentes, detalles de construcción y operación, disposición de partes y/o métodos de uso son posibles, están contemplados por los solicitantes de la patente, en el ámbito de las reivindicaciones anexas y pueden ser realizados y utilizados por un experto en el arte sin apartarse del espíritu o enseñanzas de la divulgación y el alcance de las reivindicaciones anexas. Así, toda la materia aquí establecida o mostrada en los dibujos adjuntos debería ser interpretada como ilustrativa y el alcance de la divulgación y las reivindicaciones anexas no debe limitarse a las modalidades descritas y mostradas en el presente documento.

REIVINDICACIONES

Se reivindica:

1. Un método de tratamiento de una formación subterránea silícea o que contiene un óxido metálico (M) penetrada por un pozo que comprende:

(a) bombear al pozo un agente de tratamiento de modificación de superficie que tiene un ancla y una cola hidrofóbica, en donde la cola hidrofóbica está directamente unida al ancla;

(b) enlazar el agente de tratamiento modificador de superficie a una superficie de la formación subterránea uniendo el ancla a la formación; y

(c) alinear al agente de tratamiento de modificación de superficie a la formación subterránea silícea o que contiene un óxido metálico de forma tal que la cola hidrofóbica se dirige lejos de la superficie de la formación.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el ancla es un derivado de un ácido organofosforado.

3. El método de la reivindicación 2, en donde el paso (b) comprende enlazar el agente de tratamiento modificador de superficie a una superficie de la formación subterránea formando (i) un enlace covalente O-P-O-Si entre el ancla y una formación silícea; o (ii) un enlace covalente O-P-O-M entre el ancla y una formación que contiene un óxido metálico.

4. El método de la reivindicación 3, en donde la formación subterránea es una formación silícea y comprende además enlazar el agente de tratamiento modificador de superficie a la superficie de la formación subterránea formando un enlace covalente O-P-O-Si entre el ancla y la formación silícea.

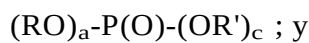
5 El método de la reivindicación 3, en donde la formación subterránea es una formación que contiene un óxido metálico y que comprende además enlazar el agente de tratamiento de modificación de superficie a la superficie de la formación subterránea formando un enlace covalente O-P-O-M entre el ancla y la formación que contiene un óxido metálico.

6. El método de la reivindicación 3, en donde el ancla es un derivado de un ácido organofosforado de un ácido organofosfórico, ácido organofosfónico o un ácido organofosfínico.

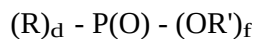
7. El método de la reivindicación 3, en donde el derivado del ácido organofosforado es por lo menos un miembro seleccionado del grupo consistente en:

(a) un derivado de un ácido fosfórico que tiene la estructura $(RO)_x-P(O)-(OR')_y$;

(b) un derivado de un ácido fosfónico con la
estructura: $(R'')_b$



(c) un derivado de un ácido fosfínico con la
estructura: $(R'')_e$



en donde:

R y R'' son cada uno independientemente un radical con un total de 1 a 30 átomos de carbono, sustituido opcionalmente con un grupo alquilo perfluorado o un grupo éter de alquileo perfluorado;

R' es H, un metal o un alquilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono;

x es 1 a 2; y es 1 a 2; $x+y=3$;

a es 0-1;

b es 1;

c es 1-2;

$a+b+c$ es 3;

d es 0-2;

e es 0-2;

f es 1; y

$d+e+f$ es 3.

8 El método de la reivindicación 7, en donde R y/o R" es un grupo alifático de C2-C20 no sustituido o sustituido, un arilo o un grupo arilo sustituido.

9 El método de la reivindicación 8, en donde R" es un sustituyente alifático o aromático sustituido con un grupo fluoro o perfluoro.

10. El método de la reivindicación 3, en donde el agente de tratamiento de modificación de superficie tiene la fórmula:

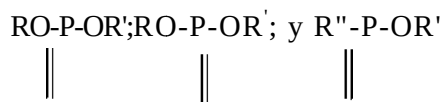


en donde:

R_f es un grupo alquilo perfluorado o un grupo éter de alquilenos perfluorados; p es 2 a 4; y

Z es seleccionado del grupo que consiste en:

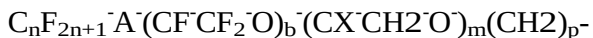
O



R y R'' son cada uno independientemente un radical con un total de 1 a 30 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con un grupo alquilo perfluorado o un grupo éter de alquilenos perfluorados;

R' es H, un metal o un alquilo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

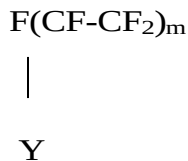
11. El método de la reivindicación 10, en donde el grupo éter de perfluoroalquilenos de R_f tiene la estructura:



Y Y

donde A es un radical oxígeno o un enlace químico; n es 1 a 20; Y es H, F, C_nH_{2n+1} o C_nF_{2n+1}; b es por lo menos 1; m es 0 a 50; p es 1 a 20; y X es H, F o un grupo ácido o un derivado de un ácido.

- 12 El método de la reivindicación 7, en donde el grupo alquilo perfluorado o el grupo éter alquilenos perfluorados tiene un grupo perfluoroalquilo de la estructura:



donde Y es F o C_nF_{2n+1} y m es 4 a 20.

13. El método de la reivindicación 3, en donde el agente de tratamiento de modificación de superficie es seleccionado del grupo consistente en $\text{CF}_3(\text{C}_n\text{F}_{2n})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ donde n está entre 3 y 5 y $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_y\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$, donde x va de 0 a 7, y va de 1 a 20 y $x+y$ es menor o igual a 27.

14. El método de la reivindicación 14, en donde R o R' contiene un grupo funcional terminal u omega.

15. El método de la reivindicación 16, en donde el grupo funcional terminal u omega es seleccionado del grupo consistente en carboxilo, hidroxilo, amino, imino, amido, tio, ciano, sulfonato, carbonato, ácido fosfónico o mezclas de los mismos.

16. El método de la reivindicación 3, en donde el agente de tratamiento de modificación de superficie es un derivado de un ácido organofosforado seleccionado del grupo consistente en ácido aminotrismetilfosfónico, ácido aminobencilfosfónico, ácido 3-aminopropilfosfónico, ácido *o*-aminofenilfosfónico, ácido 4-metoxifenilfosfónico, ácido aminofenilfosfónico, ácido aminofosfonobutírico, ácido aminopropilfosfónico, ácido benzhidrilfosfónico, ácido bencilfosfónico, ácido butilfosfónico, ácido carboxietilfosfónico, ácido difenilfosfónico, ácido dodecilfosfónico, ácido etilidendifosfónico, ácido heptadecilfosfónico, ácido metilbencilfosfónico, ácido naftilmetilfosfónico, ácido octadecilfosfónico, ácido octilfosfónico, ácido pentilfosfónico, ácido fenilfosfónico, ácido fenilfosfónico, ácido bis(perfluoroheptil)fosfónico, ácido perfluorohexilfosfónico, ácido estirenofosfónico y ácido dodecil-bis-1,12-fosfónico.

17. El método de la reivindicación 3, en donde la formación subterránea es una formación de carbonato o una formación de arenisca.

18. El método de la reivindicación 4, en donde la formación que contiene

un óxido metálico contiene aluminio y además, en donde M del enlace covalente O-P-O-Si-M es aluminio.

19. El método de la reivindicación 2, en donde por lo menos una de las siguientes condiciones prevalecen:

- (a) el agente de tratamiento de modificación de superficie altera la energía de la superficie de la formación;
- (b) el agente de tratamiento de modificación de superficie estabiliza los finos en la formación subterránea;
- (c) el pozo es un pozo de producción y el agente de tratamiento modificador de superficie disminuye la cantidad de sólidos de la formación que fluyen desde la superficie de la formación subterránea hacia el pozo de producción;
- (d) el agente de tratamiento de modificación de superficie es un agente antimicrobiano pasivo y minimiza o previene la retención de agua en la superficie de la formación subterránea;
- (e) el agente de tratamiento de modificación de superficie inhibe o controla pasivamente la deposición de escamas sobre o dentro de la formación subterránea;
- (f) el agente de tratamiento de modificación de superficie previene o controla pasivamente la deposición de partículas orgánicas sobre o dentro de la superficie de la formación subterránea;
- (g) el agente de tratamiento de modificación de superficie disminuye el hinchamiento de la arcilla dentro de la formación subterránea;
- (h) el agente de tratamiento de modificación de superficie aumenta la

permeabilidad relativa de la formación al crudo/gas con respecto al agua, evitando así que el agua se deposite detrás de la superficie de la formación;

- (i) el pozo es un yacimiento de gas condensado retrógrado y el agente de tratamiento de modificación de superficie minimiza la condensación dentro del yacimiento, manteniendo la permeabilidad del yacimiento;
- (j) el pozo es un pozo de crudo o gas y el agente de tratamiento de modificación de superficie aumenta la cantidad de agua de retorno y agua producida del pozo tras la completación de una operación de tratamiento del pozo;
- (k) el agente de tratamiento de modificación de superficie está dentro de un fluido de terminación (fluido sin sólidos o *pad fluid*);
- (l) el agente de tratamiento de modificación de superficie está dentro de un fluido de tratamiento del pozo y el fluido de tratamiento del pozo se bombea hacia el pozo a una presión suficiente para crear o ampliar una fractura en la formación subterránea;
- (m) el agente de tratamiento de modificación de superficie se dispersa en un fluido de tratamiento del pozo;
- (n) el agente de tratamiento de modificación de superficie controla la condensación del agua en los poros de la región cercana al pozo de la formación subterránea;
- (o) la formación es una formación de arena bituminosa y el agente de tratamiento de modificación de superficie mejora la recuperación de hidrocarburos de yacimientos dentro de la arena bituminosa;
- (p) la formación subterránea se somete a acidificación y el agente de

tratamiento de modificación de superficie aumenta la penetración del ácido en la formación; o

- (q) la formación subterránea es una formación matriz y el agente de tratamiento de modificación de superficie reduce la afluencia de agua a la formación.

20. El método de la reivindicación 1, que además comprende producir hidrocarburos del pozo y reducir la resistencia por fricción durante la producción de hidrocarburos.

21. El método de la reivindicación 20, en donde el ángulo de deslizamiento del fluido en la superficie del sustrato tratado con el agente de tratamiento de modificación de superficie es menor que el ángulo de deslizamiento del fluido sobre una superficie de un sustrato no tratado substancialmente similar.

22. El método de la reivindicación 1, en donde antes de bombear el agente de tratamiento de modificación de superficie al pozo, se reduce el agua saturada en la superficie de la formación subterránea silíceo o que contiene un óxido metálico (M) bombeando un fluido no acuoso hacia el pozo.

23. El método de la reivindicación 22, que además comprende extraer el agua de la superficie de la formación subterránea.

24. El método de la reivindicación 1, que además comprende formar una configuración de monocapa o multicapa mediante la autoalineación de la cola.

25. Un método de tratamiento de una formación subterránea silíceo o que contiene un óxido metálico (M) penetrada por un pozo que comprende:

- (a) bombear al pozo un fluido de tratamiento que comprende un agente de tratamiento de modificación de superficie con un ancla y una cola; y

(b) enlazar el agente de tratamiento de modificación de superficie a la superficie de la formación subterránea formando una configuración de monocapa o multicapa mediante la autoalineación de la cola.

en donde antes del paso (a) la cantidad de sitios para que el agente de tratamiento de modificación de superficie se enlace a la superficie de la formación subterránea se aumentan por el tratamiento previo de la formación subterránea con un fluido no acuoso.

26. El método de la reivindicación 25, en donde después de bombear el fluido no acuoso al pozo y antes de bombear el agente de tratamiento de modificación de superficie, la superficie de la formación subterránea silícea o que contiene un óxido metálico es tratada mediante el bombeo de una solución salina al pozo.

27. El método de la reivindicación 26, en donde después de bombear la solución salina y antes de bombear el agente de tratamiento de modificación de superficie al pozo, la superficie de la formación subterránea silícea o que contiene un óxido metálico es tratada bombeando un segundo fluido no acuoso al pozo.

28. Un método de tratamiento de una formación subterránea silícea o que contiene un óxido metálico (M) penetrada por un pozo que comprende:

(a) bombear al pozo un agente de tratamiento de modificación de superficie que tiene un ancla y una cola hidrofóbica, en donde la cola hidrofóbica está unida directa o indirectamente al ancla; y

(b) enlazar el agente de tratamiento de modificación de superficie a una superficie de la formación subterránea uniendo el ancla a la formación.

29. El método de la reivindicación 28, en donde el ancla es un derivado de ácido organofosforado.

30. El método de la reivindicación 28, que además comprende la reducción de la resistencia de un fluido dentro del pozo.

31. El método de la reivindicación 30, en donde el ángulo de deslizamiento del fluido sobre la superficie de la formación subterránea tratada con el agente de tratamiento de modificación de superficie es menor que el ángulo de deslizamiento del fluido sobre una superficie de la formación subterránea no tratada con el agente de tratamiento de modificación de superficie.



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNDER SECRETARY OF COMMERCE FOR INTELLECTUAL PROPERTY AND
DIRECTOR OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

NOVEMBER 11, 2014

PTAS

JONES & SMITH , LLP
2777 ALLEN PARKWAY
SUITE 1000
HOUSTON, TX 77019

503054038

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE NOTICE OF RECORDATION OF ASSIGNMENT DOCUMENT

THE ENCLOSED DOCUMENT HAS BEEN RECORDED BY THE ASSIGNMENT RECORDATION BRANCH OF THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE. A COMPLETE COPY IS AVAILABLE AT THE ASSIGNMENT SEARCH ROOM ON THE REEL AND FRAME NUMBER REFERENCED BELOW.

PLEASE REVIEW ALL INFORMATION CONTAINED ON THIS NOTICE. THE INFORMATION CONTAINED ON THIS RECORDATION NOTICE REFLECTS THE DATA PRESENT IN THE PATENT AND TRADEMARK ASSIGNMENT SYSTEM. IF YOU SHOULD FIND ANY ERRORS OR HAVE QUESTIONS CONCERNING THIS NOTICE, YOU MAY CONTACT THE ASSIGNMENT RECORDATION BRANCH AT 571-272-3350. PLEASE SEND REQUEST FOR CORRECTION TO: U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE, MAIL STOP: ASSIGNMENT RECORDATION BRANCH, P.O. BOX 1450, ALEXANDRIA, VA 22313.

RECORDATION DATE: 11/10/2014

REEL/FRAME: 034133/0674
NUMBER OF PAGES: 10

BRIEF: ASSIGNMENT OF ASSIGNORS INTEREST (SEE DOCUMENT FOR DETAILS).

DOCKET NUMBER: 31501

ASSIGNOR:

LANT, KIMBERLY

DOC DATE: 10/31/2014

ASSIGNOR:

BESTAQUI-SPURR, NAIMA

DOC DATE: 10/31/2014

ASSIGNOR:

BHADURI, SUMIT

DOC DATE: 10/31/2014

ASSIGNOR:

CREWS, JAMES B.

DOC DATE: 10/31/2014

ASSIGNOR:

LE, HOANG

DOC DATE: 10/31/2014

ASSIGNOR:

MONROE, TERRY D.

DOC DATE: 10/31/2014

ASSIGNOR:

QU, QI

DOC DATE: 10/31/2014

ASSIGNEE:

BAKER HUGHES INCORPORATED
2929 ALLEN PARKWAY, SUITE 2100
HOUSTON, TEXAS 77019

APPLICATION NUMBER: 14491772

FILING DATE: 09/19/2014

PATENT NUMBER:

ISSUE DATE:

TITLE: METHOD OF USING SURFACE MODIFYING TREATMENT AGENTS TO TREAT
SUBTERRANEAN FORMATIONS

ASSIGNMENT RECORDATION BRANCH
PUBLIC RECORDS DIVISION

ASSIGNMENT

WHEREAS, WE, **Kimberly Lant, Naima Bestaoui-Spurr, Sumit Bhaduri, James B. Crews, Hoang Le, Terry D. Monroe and Qi Qu** have invented certain new and useful compositions, methods and/or systems for which a utility United States patent application entitled “**Method Of Using Surface Modifying Treatment Agents to Treat Subterranean Formations**” was filed on September 19, 2014 as U.S. patent application serial no. 14/491,772 which application claims the benefit of provisional U.S. patent application serial no. 61/880,836, filed on September 20, 2013; provisional U.S. patent application serial no. 61/981,051, as filed on April 17, 2014; provisional U.S. patent application serial no. 61/989,267 filed on May 6, 2014; and provisional U.S. patent application serial no. 62/007,708, filed on June 4, 2014 (the utility application and the provisional applications being collectively referred to “Applications”); and

WHEREAS, **BAKER HUGHES INCORPORATED**, a corporation of Delaware, having its principal place of business located at 2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, Texas 77019, is desirous of acquiring the entire right, title and interest in and to Applications and all inventions set forth therein and to all patent applications directed to such inventions throughout the world which claim the benefit of either of said Applications, and all right, title and interest in, to and under any and all patents granted thereon and other forms of legal protection thereto in the United States and throughout the world;

NOW, THEREFORE, for and in consideration of the sum of One Dollar (\$1.00) and for other good and valuable consideration, the receipt of which is hereby acknowledged, we hereby sell, assign, transfer and set over to **BAKER HUGHES INCORPORATED**, all right, title and interest in and to the said inventions and Applications and any and all divisions, continuations, continuations-in-part and reissues thereof, and any and any applications filed outside of the U.S. which claim priority to one or more of Applications as well as all patents of the United States and foreign countries which may be granted therefore including any reissues, divisionals, continuations, continuation-in-parts, renewals and extensions and the like (collectively, the “Patents”), the same to be held and enjoyed by **BAKER HUGHES INCORPORATED** for its own use and benefit, and for the use and benefit of its successors, assigns, or other legal representatives, to the end of the term or terms for which any of said Patents of the United States or foreign countries are or may be granted or reissued, as fully and entirely as the same would have been held and enjoyed by us if this assignment and sale had not been made.

And we hereby authorize and request the Commissioner of Patents and other authorities in foreign countries to issue any and all patents on said inventions or resulting from one or more of said Applications and all divisions, continuations, continuations-in-part, and reissues thereof, to **BAKER HUGHES INCORPORATED**, as assignee of our entire interest, and hereby

covenant that we have the full right to convey the entire interest herein assigned, and that we have not executed and will not execute any agreement in conflict herewith.

And we further hereby covenant and agree that we will, at any time, upon request, execute and deliver any and all papers that may be necessary or desirable to perfect the title of said invention and to one or more of said Applications or Patents as may be granted therefor, to **BAKER HUGHES INCORPORATED**, its successors, assigns, or other legal representatives and that if **BAKER HUGHES INCORPORATED**, its successors, assigns or other legal representatives shall desire to file any divisional, continuation, or continuation-in-part applications or to secure a reissue of one or more of such Applications or Patents, or to file a disclaimer relating thereto, will upon request, sign all papers, make all rightful oaths and do all lawful acts requisite for the filing of such divisional, continuation or continuation-in-part applications, or such application for reissue and the procuring thereof, and for the filing of such disclaimer, without further compensation but at the expense of said assignee, its successors, or other legal representatives.

And we do further covenant and agree that we will, at any time upon request, communicate to **BAKER HUGHES INCORPORATED**, its successors, assigns or other legal representatives, such facts relating to any of said Applications or inventions disclosed therein as may be known to us, and testify as to the same in any interference or other litigation when requested so to do, without further compensation but at the expense of said assignee, its successors, or other legal representatives.

EXECUTED THIS 31st day of October, 2014.

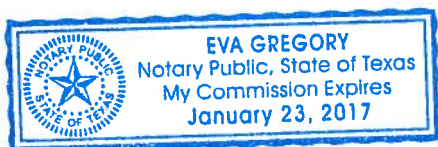


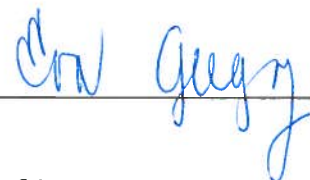
Kimberly Lant

STATE OF TEXAS §
 §
COUNTY OF HARRIS §

BEFORE ME, the undersigned authority, on this day personally appeared **Kimberly Lant**, known to me to be the person whose name is subscribed to the foregoing instrument, and acknowledged to me that he executed the same for the purposes and consideration therein expressed.

GIVEN UNDER MY HAND and seal of office this 31st day of October, 2014.





NOTARY PUBLIC IN AND FOR
THE STATE OF TEXAS

EXECUTED THIS 31st day of October, 2014.

Naima Bestaoui-Spurr
Naima Bestaoui-Spurr

STATE OF TEXAS

§

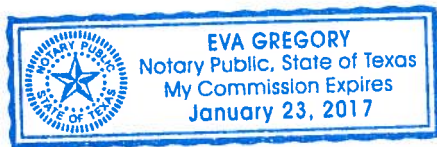
§

COUNTY OF HARRIS

§

BEFORE ME, the undersigned authority, on this day personally appeared **Naima Bestaoui-Spurr**, known to me to be the person whose name is subscribed to the foregoing instrument, and acknowledged to me that he executed the same for the purposes and consideration therein expressed.

GIVEN UNDER MY HAND and seal of office this 31st day of October, 2014.



Eva Gregory
NOTARY PUBLIC IN AND FOR
THE STATE OF TEXAS

EXECUTED THIS 31st day of October, 2014.

Sumit Bhaduri

Sumit Bhaduri

STATE OF TEXAS

§

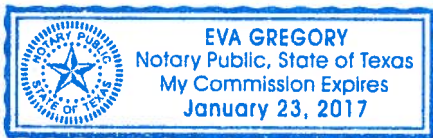
COUNTY OF HARRIS

§

§

BEFORE ME, the undersigned authority, on this day personally appeared **Sumit Bhaduri**, known to me to be the person whose name is subscribed to the foregoing instrument, and acknowledged to me that he executed the same for the purposes and consideration therein expressed.

GIVEN UNDER MY HAND and seal of office this 31st day of October, 2014.



Eva Gregory

**NOTARY PUBLIC IN AND FOR
THE STATE OF TEXAS**

EXECUTED THIS 31st day of October, 2014.

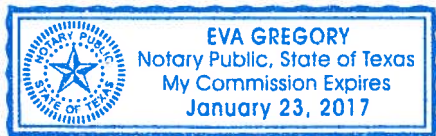


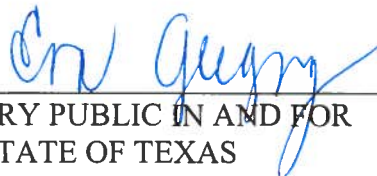
James B. Crews

STATE OF TEXAS §
 §
COUNTY OF HARRIS §

BEFORE ME, the undersigned authority, on this day personally appeared **James B. Crews**, known to me to be the person whose name is subscribed to the foregoing instrument, and acknowledged to me that he executed the same for the purposes and consideration therein expressed.

GIVEN UNDER MY HAND and seal of office this 31st day of October, 2014.





**NOTARY PUBLIC IN AND FOR
THE STATE OF TEXAS**

* * * * *

EXECUTED THIS 31st day of October, 2014.


Hoang Le

STATE OF TEXAS

§

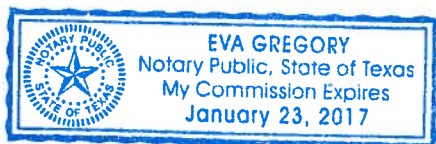
COUNTY OF HARRIS

§

§

BEFORE ME, the undersigned authority, on this day personally appeared **Hoang Le**, known to me to be the person whose name is subscribed to the foregoing instrument, and acknowledged to me that he executed the same for the purposes and consideration therein expressed.

GIVEN UNDER MY HAND and seal of office this 31st day of October, 2014.




NOTARY PUBLIC IN AND FOR
THE STATE OF TEXAS

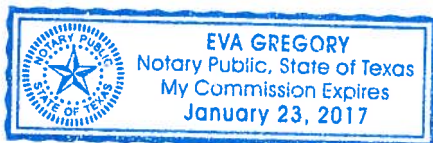
EXECUTED THIS 31st day of October, 2014.

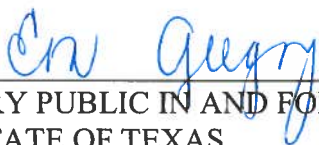

Terry D. Monroe

STATE OF TEXAS §
 §
COUNTY OF HARRIS §

BEFORE ME, the undersigned authority, on this day personally appeared **Terry D. Monroe**, known to me to be the person whose name is subscribed to the foregoing instrument, and acknowledged to me that he executed the same for the purposes and consideration therein expressed.

GIVEN UNDER MY HAND and seal of office this 31st day of October, 2014.




NOTARY PUBLIC IN AND FOR
THE STATE OF TEXAS

EXECUTED THIS 31 day of Oct., 2014.

Qi Qu
Qi Qu

STATE OF TEXAS

§

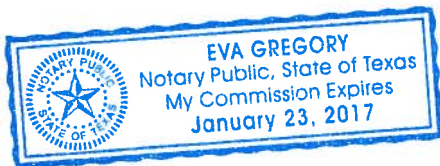
§

COUNTY OF HARRIS

§

BEFORE ME, the undersigned authority, on this day personally appeared **Qi Qu**, known to me to be the person whose name is subscribed to the foregoing instrument, and acknowledged to me that he executed the same for the purposes and consideration therein expressed.

GIVEN UNDER MY HAND and seal of office this 31st day of October, 2014.



Eva Gregory
NOTARY PUBLIC IN AND FOR
THE STATE OF TEXAS

[Aparece emblema de la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos en la parte central superior del documento]

OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS

SUBSECRETARIO DE COMERCIO PARA LA PROPIEDAD INTELECTUAL Y DIRECTOR DE LA
OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS

11 DE NOVIEMBRE DE 2014

PTAS

JONES & SMITH, LLP
2777 ALLEN PARKWAY
SUITE 1000
HOUSTON, TX 77019

503054038

OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE ESTADOS UNIDOS NOTIFICACIÓN DE REGISTRO DE DOCUMENTO DE CESIÓN

EL DOCUMENTO ANEXO HA SIDO REGISTRADO POR LA SUCURSAL DE REGISTROS DE CESIONES DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS. UNA COPIA COMPLETA ESTÁ DISPONIBLE EN LA SALA DE BÚSQUEDA DE CESIONES CON EL NÚMERO DE CARRETE Y FOTOGRAMA QUE SE MENCIONA MÁS ABAJO.

REVISE TODA LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTA NOTIFICACIÓN. LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTA NOTIFICACIÓN DE REGISTRO REFLEJA LOS DATOS PRESENTES EN EL SISTEMA DE CESIÓN DE PATENTES Y MARCAS. EN CASO DE ENCONTRAR ALGÚN ERROR O SI TIENE PREGUNTAS CON RESPECTO A ESTA NOTIFICACIÓN, PUEDE PONERSE EN CONTACTO CON LA SUCURSAL DE REGISTRO DE CESIONES POR EL 571-272-3350. ENVIAR LA SOLICITUD DE CORRECCIÓN A: OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE ESTADOS UNIDOS, DIRECCIÓN INTERNA: SUCURSAL DE REGISTRO DE CESIONES, APARTADO DE CORREOS 1450, ALEXANDRIA, VA 22313.

FECHA DE REGISTRO: 10/11/2014

CARRETE/FOTOGRAMA: 034133/0674
NÚMERO DE PÁGINAS: 10

SUMARIO: CESIÓN DEL INTERÉS DE LOS CEDENTES (VER DOCUMENTO PARA LOS DETALLES).

NÚMERO DE EXPEDIENTE: 31501

CEDENTE:
LANT, KIMBERLY

FECHA DEL DOCUMENTO: 31/10/2014

CEDENTE:
BESTAOUI-SPURR, NAIMA

FECHA DEL DOCUMENTO: 31/10/2014

CEDENTE:
BHADURI, SUMIT

FECHA DEL DOCUMENTO: 31/10/2014

CEDENTE:
CREWS, JAMES B.

FECHA DEL DOCUMENTO: 31/10/2014

CEDENTE:
LE, HOANG

FECHA DEL DOCUMENTO: 31/10/2014

CEDENTE:
MONROE, TERRY D.

FECHA DEL DOCUMENTO: 31/10/2014

CEDENTE:
QU, QI

FECHA DEL DOCUMENTO: 31/10/2014

CESIONARIO:
BAKER HUGHES INCORPORATED
2929 ALLEN PARKWAY, SUITE 2100
HOUSTON, TEXAS 77019

NÚMERO DE SOLICITUD: 14491772

FECHA DE PRESENTACIÓN: 19/09/2014

NÚMERO DE PATENTE:

FECHA DE EXPEDICIÓN:

TÍTULO: MÉTODO DE USO DE AGENTES DE TRATAMIENTO MODIFICADORES
DE SUPERFICIE PARA TRATAR FORMACIONES SUBTERRÁNEAS

SUCURSAL DE REGISTRO DE CESIONES
DIVISIÓN DE ARCHIVOS PÚBLICOS

CESIÓN

CONSIDERANDO QUE, NOSOTROS, **Kimberly Lant, Naima Bestaoui-Spurr, Sumit Bhaduri, James B. Crews, Hoang Le, Terry D. Monroe y Qi Qu**, hemos inventado ciertas composiciones, métodos y/o sistemas nuevos y útiles para los cuales se introdujo una solicitud de patente de utilidad de Estados Unidos titulada “**Método de uso de agentes de tratamiento modificadores de superficie para tratar formaciones subterráneas**” el 19 de septiembre de 2014 como la solicitud de patente de EE.UU. serie No. 14/491.772, cuya solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional de EE.UU. serie No. 61/880.836, presentada el 20 de septiembre de 2013; solicitud de patente provisional de EE.UU. serie No. 61/981.051, presentada el 17 de abril de 2014; solicitud de patente provisional de EE.UU. serie No. 61/989.267, presentada el 6 de mayo de 2014; y la solicitud de patente provisional de EE.UU. serie No. 62/007.708, presentada el 4 de junio de 2014 (siendo la solicitud de utilidad y las solicitudes provisionales denominadas colectivamente “Solicitudes”); y

CONSIDERANDO QUE, **BAKER HUGHES INCORPORATED**, una empresa de Delaware, cuya sede está ubicada en el número 2929 de Allen Parkway, Suite 2100, Houston, Texas 77019, está deseosa de adquirir los derechos, títulos e intereses totales en y para las Solicitudes y todas las invenciones descritas en las mismas y todas las solicitudes de patentes dirigidas a las mencionadas invenciones en todo el mundo, que reivindican el beneficio de cualquiera de las mencionadas Solicitudes, y todos los derechos, títulos e intereses en, para y bajo cualesquiera y todas las patentes otorgadas sobre las mismas y otras formas de protección legal para ellas en los Estados Unidos y en todo el mundo;

AHORA, POR CONSIGUIENTE, por y en consideración de la suma de Un Dólar (\$1,00), cuyo recibo se reconoce por la presente y en contraprestación válida y onerosa, nosotros por el presente documento vendemos, cedemos, transferimos y traspasamos a **BAKER HUGHES INCORPORATED**, todos los derechos, títulos e intereses en y para las mencionadas invenciones y Solicitudes y cualesquiera y todas las divisiones, continuaciones, continuaciones por partes y reexpediciones de las mismas, y cualesquiera solicitudes presentadas fuera de los EE.UU. que reivindiquen prioridad para una o más de las Solicitudes, así como todas las patentes de los EE.UU. y países extranjeros que se puedan otorgar de ellas incluyendo cualesquiera reexpediciones, divisionales, continuaciones, continuaciones por partes, renovaciones y extensiones y otras similares (colectivamente, las “Patentes”), a ser obtenidas y disfrutadas las mismas por **BAKER HUGHES INCORPORATED** para su propio uso y disfrute, y para el uso y disfrute de sus sucesores, cesionarios u otros representantes legales, hasta el fin del término o términos para los cuales cualesquiera de las Patentes mencionadas de los Estados Unidos o países

extranjeros sean o puedan ser otorgadas o reexpedidas, tan plena y completamente como las mismas hubieran sido obtenidas y disfrutadas por nosotros si esta cesión y venta no se hubieran realizado.

Y nosotros, por el presente documento, autorizamos y solicitamos al Comisionado de Patentes y demás autoridades de los países extranjeros emitir cualesquiera y todas las patentes sobre dichas invenciones o que resulten de una o más de las mencionadas Solicitudes y todas las divisiones, continuaciones, continuaciones por partes y reexpediciones de las mismas, a **BAKER HUGHES INCORPORATED**, como cesionario de nuestros intereses completos, y por medio del presente acordamos que tenemos pleno derecho de transmitir los intereses completos aquí cedidos, y que no hemos ejecutado ni ejecutaremos ningún acuerdo en conflicto con este acto.

Y además, por la presente nosotros acordamos y nos comprometemos a que, en cualquier momento, a solicitud, ejecutaremos y entregaremos cualesquiera y todos los documentos que puedan ser necesarios o deseables para perfeccionar el título de la invención mencionada y para una o más de dichas Solicitudes o Patentes que puedan ser otorgadas, por lo tanto, a **BAKER HUGHES INCORPORATED**, sus sucesores, cesionarios u otros representantes legales y que si **BAKER HUGHES INCORPORATED**, sus sucesores, cesionarios u otros representantes legales desean introducir cualesquiera solicitudes divisionales, continuaciones o continuaciones por partes u obtener una reexpedición de una o más de estas Solicitudes o Patentes, o presentar un descargo de responsabilidad relacionado a ello, a solicitud, firmaremos todos los documentos, realizaremos todos los juramentos debidos y efectuaremos todos los actos legales necesarios para la presentación de las mencionadas solicitudes divisionales, continuaciones o continuaciones por partes, o la mencionada solicitud para la reexpedición y la procura de las mismas, y para la presentación de dicho descargo de responsabilidad, sin compensaciones adicionales, pero a cargo de dicho cesionario, sus sucesores o demás representantes legales.

Y además acordamos y nos comprometemos a que, en cualquier momento, y a solicitud, comunicaremos a **BAKER HUGHES INCORPORATED**, sus sucesores, cesionarios u otros representantes legales, los hechos relacionados con cualesquiera de las mencionadas Solicitudes o invenciones divulgadas en las mismas a nuestro mejor leal saber y entender, y testificaremos con respecto a las mismas en cualesquiera interferencia u otra litigación cuando se nos solicite hacerlo así, sin compensaciones adicionales, pero a cargo del mencionado cesionario, sus sucesores u otros representantes legales.

EJECUTADO HOY día 31 de octubre de 2014.

Kimberly Lant (*Firmado ilegible*)

ESTADO DE TEXAS

§

§

CONDADO DE HARRIS

§

ANTE MÍ, la suscrita autoridad, este día compareció personalmente **Kimberly Lant**, conocida por mí por ser la persona cuyo nombre se suscribe al instrumento anterior y quien reconoció ante mí que ejecutó la misma para los propósitos y consideraciones descritos en el presente documento.

OTORGADO BAJO MI FIRMA y sello oficial el día 31 de octubre de 2014.

(Firma ilegible)

NOTARIO PÚBLICO EN Y PARA
EL ESTADO DE TEXAS

[*Aparece la impresión de un sello húmedo cuya leyenda reza: “EVA GREGORY, Notario Público - Estado de Texas. Mi comisión expira el 23 de enero de 2017”.]*

EJECUTADO HOY día 31 de octubre de 2014.

Naima Bestaoui-Spurr (*Firmado ilegible*)

ESTADO DE TEXAS §

§

CONDADO DE HARRIS §

ANTE MÍ, la suscrita autoridad, este día compareció personalmente **Naima Bestaoui-Spurr**, conocida por mí por ser la persona cuyo nombre se suscribe al instrumento anterior y quien reconoció ante mí que ejecutó la misma para los propósitos y consideraciones descritos en el presente documento.

OTORGADO BAJO MI FIRMA y sello oficial el día 31 de octubre de 2014.

(Firma ilegible)

NOTARIO PÚBLICO EN Y PARA
EL ESTADO DE TEXAS

[*Aparece la impresión de un sello húmedo cuya leyenda reza: “EVA GREGORY, Notario Público - Estado de Texas. Mi comisión expira el 23 de enero de 2017”.]*

EJECUTADO HOY día 31 de octubre de 2014.

Sumit Bhaduri (*Firmado ilegible*)

ESTADO DE TEXAS §

§

CONDADO DE HARRIS §

ANTE MÍ, la suscrita autoridad, este día compareció personalmente **Sumit Bhaduri**, conocida por mí por ser la persona cuyo nombre se suscribe al instrumento anterior y quien reconoció ante mí que ejecutó la misma para los propósitos y consideraciones descritos en el presente documento.

OTORGADO BAJO MI FIRMA y sello oficial el día 31 de octubre de 2014.

(Firma ilegible)

NOTARIO PÚBLICO EN Y PARA
EL ESTADO DE TEXAS

[*Aparece la impresión de un sello húmedo cuya leyenda reza: “EVA GREGORY, Notario Público - Estado de Texas. Mi comisión expira el 23 de enero de 2017”.]*

EJECUTADO HOY día 31 de octubre de 2014.

James B. Crews *(Firmado ilegible)*

ESTADO DE TEXAS §

§

CONDADO DE HARRIS §

ANTE MÍ, la suscrita autoridad, este día compareció personalmente **James B. Crews**, conocida por mí por ser la persona cuyo nombre se suscribe al instrumento anterior y quien reconoció ante mí que ejecutó la misma para los propósitos y consideraciones descritos en el presente documento.

OTORGADO BAJO MI FIRMA y sello oficial el día 31 de octubre de 2014.

(Firma ilegible)

NOTARIO PÚBLICO EN Y PARA
EL ESTADO DE TEXAS

[*Aparece la impresión de un sello húmedo cuya leyenda reza: “EVA GREGORY, Notario Público - Estado de Texas. Mi comisión expira el 23 de enero de 2017”.]*

EJECUTADO HOY día 31 de octubre de 2014.

Hoang Le (*Firmado ilegible*)

ESTADO DE TEXAS §

§

CONDADO DE HARRIS §

ANTE MÍ, la suscrita autoridad, este día compareció personalmente **Hoang Le**, conocida por mí por ser la persona cuyo nombre se suscribe al instrumento anterior y quien reconoció ante mí que ejecutó la misma para los propósitos y consideraciones descritos en el presente documento.

OTORGADO BAJO MI FIRMA y sello oficial el día 31 de octubre de 2014.

(Firma ilegible)

NOTARIO PÚBLICO EN Y PARA
EL ESTADO DE TEXAS

[*Aparece la impresión de un sello húmedo cuya leyenda reza: “EVA GREGORY, Notario Público - Estado de Texas. Mi comisión expira el 23 de enero de 2017”.]*

EJECUTADO HOY día 31 de octubre de 2014.

Terry D. Monroe (*Firmado ilegible*)

ESTADO DE TEXAS §

§

CONDADO DE HARRIS §

ANTE MÍ, la suscrita autoridad, este día compareció personalmente **Terry D. Monroe**, conocida por mí por ser la persona cuyo nombre se suscribe al instrumento anterior y quien reconoció ante mí que ejecutó la misma para los propósitos y consideraciones descritos en el presente documento.

OTORGADO BAJO MI FIRMA y sello oficial el día 31 de octubre de 2014.

(Firma ilegible)

NOTARIO PÚBLICO EN Y PARA
EL ESTADO DE TEXAS

[*Aparece la impresión de un sello húmedo cuya leyenda reza: “EVA GREGORY, Notario Público - Estado de Texas. Mi comisión expira el 23 de enero de 2017”.]*

EJECUTADO HOY día 31 de octubre de 2014.

Qi Qu (*Firmado ilegible*)

ESTADO DE TEXAS §

§

CONDADO DE HARRIS §

ANTE MÍ, la suscrita autoridad, este día compareció personalmente **Qi Qu**, conocida por mí por ser la persona cuyo nombre se suscribe al instrumento anterior y quien reconoció ante mí que ejecutó la misma para los propósitos y consideraciones descritos en el presente documento.

OTORGADO BAJO MI FIRMA y sello oficial el día 31 de octubre de 2014.

(Firma ilegible)

NOTARIO PÚBLICO EN Y PARA
EL ESTADO DE TEXAS

[*Aparece la impresión de un sello húmedo cuya leyenda reza: “EVA GREGORY, Notario Público - Estado de Texas. Mi comisión expira el 23 de enero de 2017”.]*

(51) International Patent Classification:
C09K 8/60 (2006.01) *C09K 8/58* (2006.01)(74) Agent: JONES, John Wilson; Jones & Smith, LLP, 2777
Allen Parkway, Suite 1000, Houston, Texas 77019 (US).(21) International Application Number:
PCT/US2014/056675(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.(22) International Filing Date:
19 September 2014 (19.09.2014)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
61/880,836 20 September 2013 (20.09.2013) US
61/981,051 17 April 2014 (17.04.2014) US
61/989,267 6 May 2014 (06.05.2014) US
62/007,708 4 June 2014 (04.06.2014) US(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).(71) Applicant: BAKER HUGHES INCORPORATED
[US/US]; 2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, Texas
77019 (US).(72) Inventors: LANT, Kimberly; 12518 Deringer Lane,
Magnolia, Texas 77354 (US). BESTAOUI-SPURR,
Naima; 31 Kearny Brook Place, The Woodlands, Texas
77381 (US). BHADURI, Sumit; 71N Concord Valley
Circle, The Woodlands, Texas 77382 (US). CREWS,
James B.; 5206 Sunshine Point, Willis, Texas 77318 (US).
LE, Hoang; 17122 Valley Palms, Spring, Texas 77379
(US). MONROE, Terry D.; 14090 Fm 2920, G-143,
Tomball, Texas 77377 (US). QU, Qi; 6131 Merry Pines
Court, Spring, Texas 77379 (US).

Published:

- with international search report (Art. 21(3))
- before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments (Rule 48.2(h))

(54) Title: METHOD OF USING SURFACE MODIFYING TREATMENT AGENTS TO TREAT SUBTERRANEAN FORMATIONS

(57) Abstract: A well treatment fluid contains a surface modifying treatment agent having an anchor and a hydrophobic tail. The surface modifying treatment agent is an organophosphorus acid derivative. After the well treatment fluid is pumped into a well penetrating the subterranean formation, the anchor binds to the surface of the formation. The subterranean formation is a siliceous formation or a metal oxide-containing subterranean formation. The anchor bonds to a Si atom when the formation is a siliceous formation and to the metal of the metal oxide when the formation is a metal oxide-containing formation. After being bound to the surface of the formation, frictional drag within the well is reduced. This allows for faster recovery of formation fluids. The bonding of the surface modifying treatment agent onto the formation may further be enhanced by first pre-treating the formation with a non-aqueous fluid. By increasing the number of sites for the surface modifying treatment agent to bind onto the surface of the subterranean formation, productivity is improved.

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 enseñas 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.

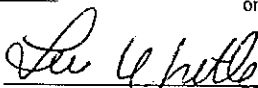
- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, 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 _____

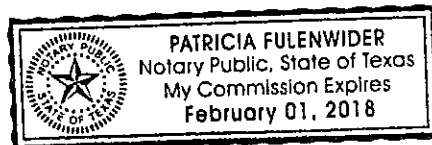
State of Texas §
County of Harris §

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

Patricia Fulenwider

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

RESUMEN DE LA DIVULGACIÓN

Un fluido de tratamiento de pozos contiene un agente de tratamiento de modificación de superficie que tiene un ancla y una cola hidrofóbica. El agente de tratamiento de modificación de superficie es un derivado de ácido organofosforado. Después de bombear el fluido de tratamiento del pozo a un pozo que penetra la formación subterránea, el ancla se enlaza a la superficie de la formación. La formación subterránea es una formación silícea o una formación subterránea que contiene un óxido metálico. El ancla se enlaza a un átomo de Si cuando la formación es una formación silícea y al metal del óxido metálico cuando la formación es una formación que contiene un óxido metálico. Después de enlazarse a la superficie de la formación, la resistencia por fricción dentro del pozo se reduce. Esto permite una recuperación más rápida de los fluidos de la formación. El enlace del agente de tratamiento de modificación de superficie a la formación puede mejorarse adicionalmente en primer lugar mediante el tratamiento previo de la formación con un fluido no acuoso. Al aumentar el número de sitios para que el agente de tratamiento modificador de superficie se enlace a la superficie de la formación subterránea, se mejora la productividad.

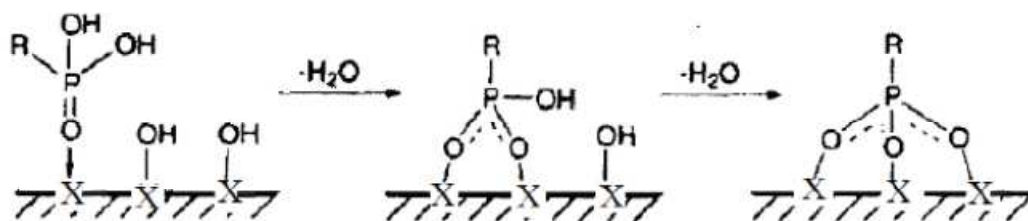


FIG. 1

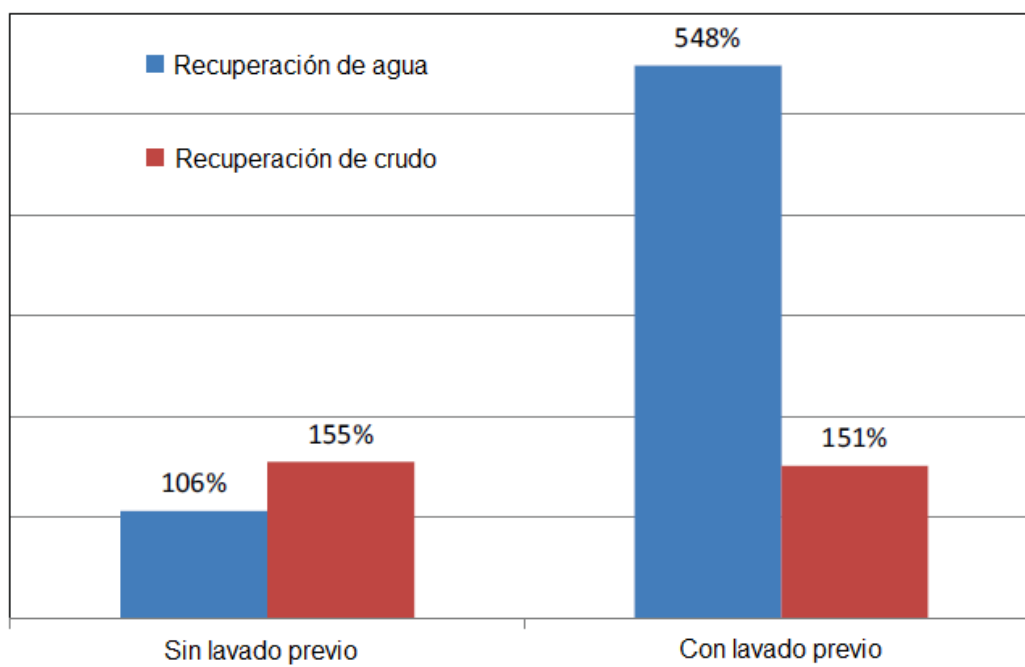


FIG. 4

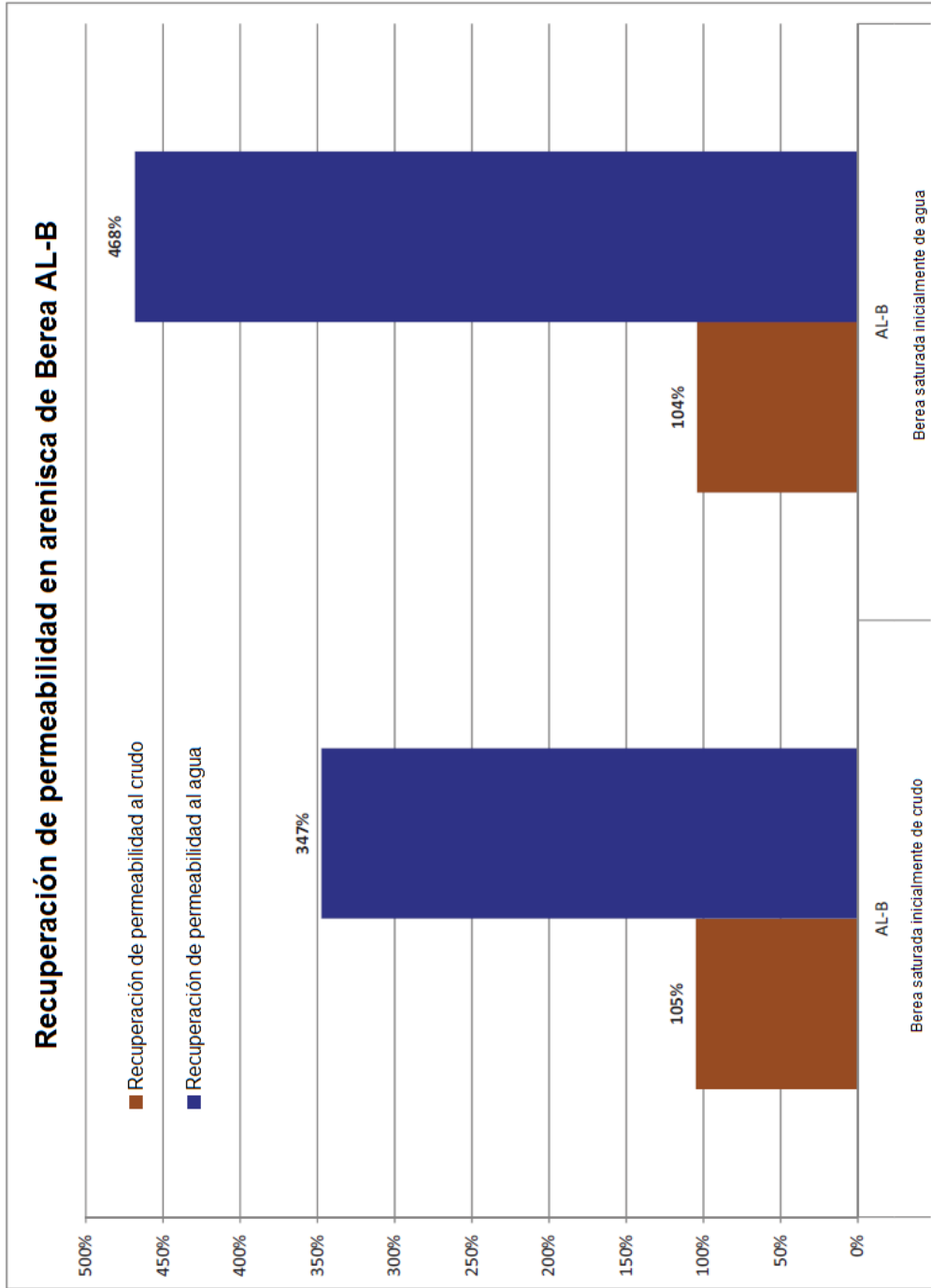


FIG. 2

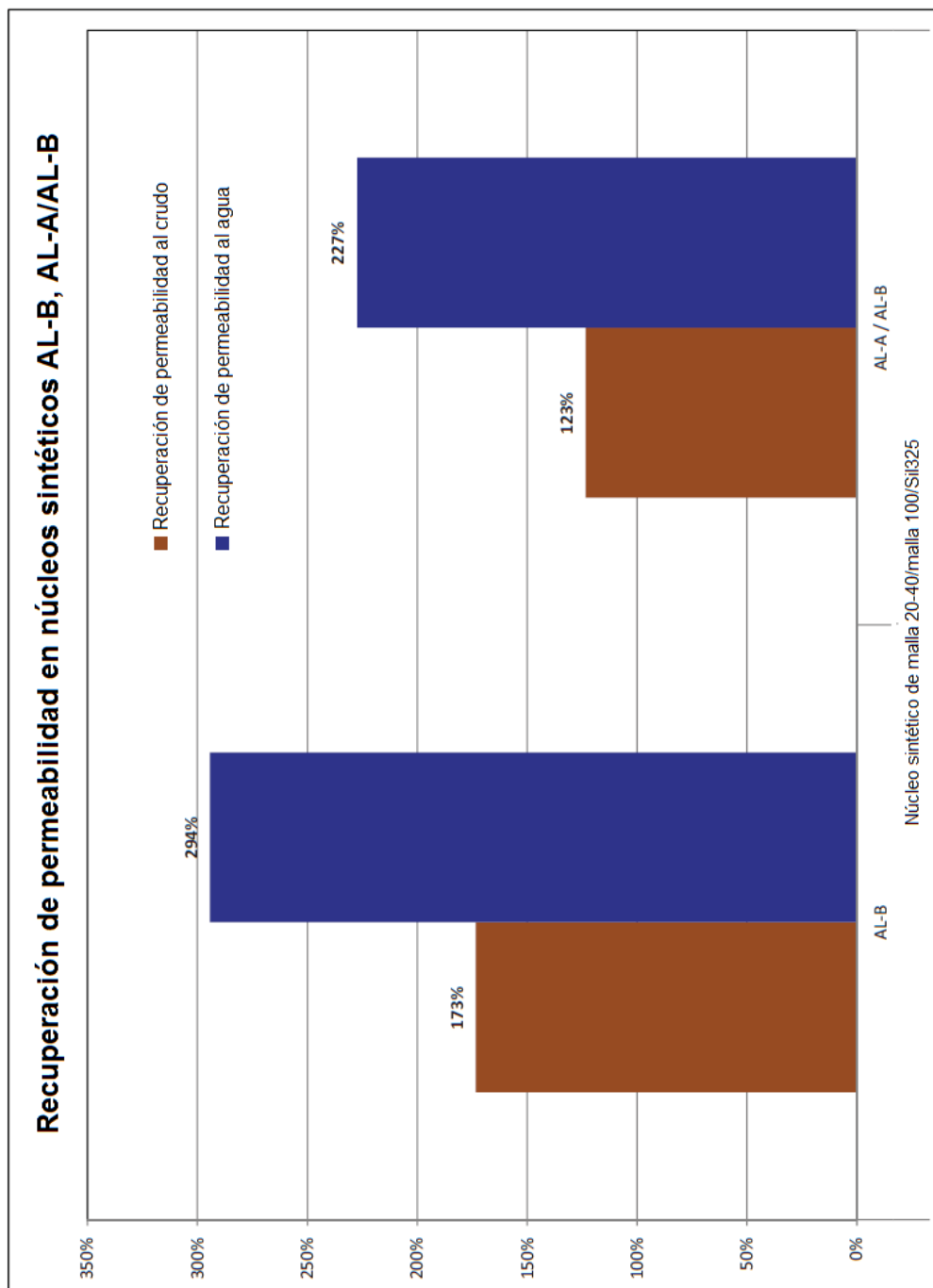


FIG. 3