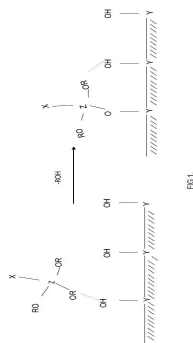


DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT



1	Título de la Invención (200 caracteres o espacios máximos)		
MÉTODO PARA LA UTILIZACIÓN DE AGENTES DE TRATAMIENTO METÁLICOS 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.	BESTAOUY-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/US2014/056690	Fecha Solicitud:	19/09/2014
Número Publicacion:		WO 2015/042489	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	61/880,840	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:		34	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 resolucón 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				

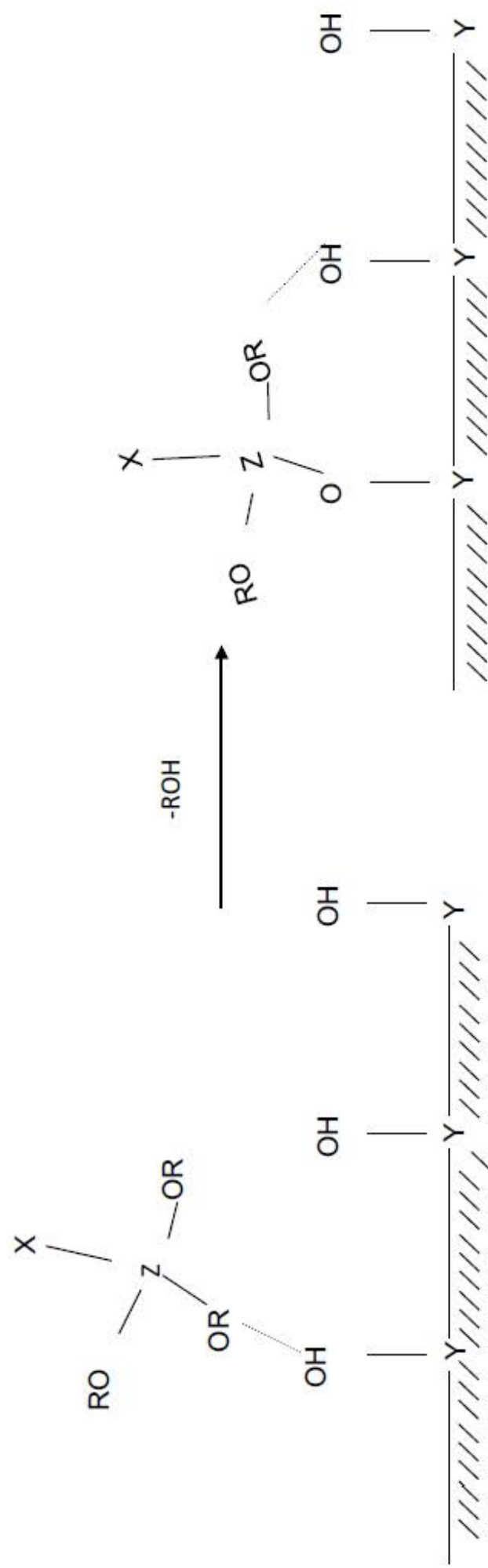


FIG 1.

SOLICITUD PARA PATENTE**INVENTORES: KIMBERLY LANT;****NAIMA BESTAOUI-SPURR;****SUMIT BHADURI;****JAMES B. CREWS;****HOANG LE;****TERRY D. MONROE;****QI QU****TÍTULO: MÉTODO PARA LA UTILIZACIÓN DE AGENTES DE
TRATAMIENTO METÁLICOS MODIFICADORES DE
SUPERFICIE PARA TRATAR FORMACIONES SUBTERRÁNEAS****MEMORIA DESCRIPTIVA**

La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente E.U.A. inscripción No. 61/880.840, presentada el 20 de septiembre de 2013; la solicitud de patente E.U.A. inscripción No. 61/981.051, presentada el 17 de abril de 2014; la solicitud de patente E.U.A. inscripción No. 61/989.267, presentada el 6 de mayo de 2014; y la solicitud de patente E.U.A. inscripción No. 62/007.708, presentada el 4 de junio de 2014; todas las cuales se incorporan en el presente documento como referencia.

Campo de la Divulgación

[0001] La presente divulgación se relaciona con un método para el tratamiento de una formación subterránea con un agente de tratamiento modificador de superficie que tiene un anclaje metálico y una cola hidrófoba.

Antecedentes de la Divulgación

[0002] Las alternativas para el incremento de la productividad de los hidrocarburos desde los yacimientos que producen hidrocarburos han incluido métodos que incrementan la permeabilidad de la formación penetrada por el pozo. Otros métodos han sido dirigidos a aquéllos que incrementan las relaciones de producción petróleo/agua en el interior del pozo. Otros se han centrado en métodos mejorados para inhibir la formación de materiales indeseables en la formación incluyendo escamas de óxido transportadas por agua, asfaltenos, sales, parafinas, etc. Algunos de estos métodos han involucrado el desarrollo de químicos de tratamiento de pozos para el incremento de la productividad.

[0003] La atención ha sido enfocada además en mejorar los métodos para la estimulación de las formaciones. Ya que la productividad del pozo depende de la habilidad de una fractura para conducir los hidrocarburos desde la formación hasta la perforación de pozo, la conductividad de la fractura ha sido un importante parámetro para la determinación del grado de éxito de una operación de estimulación. La creación y/o movilización de los "finos" del yacimiento durante la fractura y producción ha sido instrumental en la reducción de la conductividad de la fractura así como en la reducción de la permeabilidad del yacimiento debido a la obstrucción de los accesos a los poros por parte de los finos. Mientras que el uso de materiales particulados recubiertos, tales como los agentes de sostén, ha sido exitoso en minimizar la generación

de finos, se han buscado alternativas.

[0004] También se han buscado alternativas para reducir la innecesaria producción de agua durante el tratamiento de las formaciones subterráneas. La excesiva producción de agua tiene un efecto directo sobre la productividad del pozo. La cantidad de petróleo y/o gas que puede ser finalmente recuperada desde el pozo se reduce ya que el agua toma el lugar de los otros fluidos que pueden fluir o ser elevados desde el pozo. Esto incrementa el costo de producción del pozo.

[0005] Mientras que los agentes de tratamiento de pozo han sido desarrollados para tratar o controlar la deposición de las escamas de óxido, sales, parafinas, y asfaltenos en el interior del pozo, resultados menos que deseables son a menudo alcanzados. Por lo tanto, se han buscado alternativas para mejorar la eficiencia total del pozo mediante el control de la deposición de dichos materiales. En especial, se han buscado alternativas para el control de la deposición de dichos materiales en las formaciones de baja permeabilidad, tales como de lutitas y carbón mineral.

[0006] También se han gastado recursos en técnicas tanto químicas como físicas para reducir de manera específica la resistencia de rozamiento creada durante el flujo de los hidrocarburos en el interior de un yacimiento que produce hidrocarburos.

[0007] Las alternativas para reducir la fricción se han enfocado en agentes para la reducción del rozamiento. Por lo general, los agentes para la reducción de la fricción son

grandes polímeros con cadenas largas que tienden a formar estructuras en gel no Newtonianas. Los geles para reducir el rozamiento son sensibles al esfuerzo cortante y a menudo requieren equipo de inyección especializado (tales como sistemas presurizados de administración). Además, ya que los agentes para la reducción de la fricción son por lo general altamente viscosos, usualmente no más de 10 por ciento en peso de agentes poliméricos para la reducción de la fricción están presentes en el fluido portador. Se ha enfocado algo de atención al uso de suspensiones coloidales o dispersiones de polímeros para formar mezclas que fluyan libremente y que se puedan bombear en medios líquidos. Sin embargo, dichos polímeros a menudo se aglomeran a través del tiempo, haciendo de esta manera muy difícil que los mismos sean colocados en los hidrocarburos líquidos en donde es necesario un rozamiento reducido.

[0008] Además, se han buscado alternativas para disminuir la resistencia de rozamiento de los fluidos en el interior de un pozo con el fin de incrementar la productividad de los hidrocarburos desde el pozo.

[0009] Se debe entender que la discusión descrita en líneas previas se provee para propósitos ilustrativos solamente y no está dirigida a limitar el alcance o tema objeto de las reivindicaciones anexas o aquéllas de cualquier solicitud de patente o patente relacionada. De esta manera, ninguna de las reivindicaciones anexas o las reivindicaciones de cualquier solicitud de patente o patente relacionada debe estar limitada por la discusión presentada en líneas previas

ni interpretada para abordar, incluir o excluir todas o cualquiera de las características o desventajas citadas en líneas previas simplemente debido a la mención de las mismas en el presente documento.

Resumen de la Divulgación

[00010] En una de las configuraciones de la presente divulgación, se provee un método para el tratamiento de una formación subterránea comprendiendo primero bombear en un pozo, que penetra la formación, un agente de tratamiento modificador de superficie que tiene un metal enlazado a una cola hidrófoba que comprende un material de organosilicio, un hidrocarburo fluorado o tanto un material hidrófobo de organosilicio como un hidrocarburo fluorado. El metal del agente de tratamiento modificador de superficie luego se adhiere a la formación.

[00011] En otra de las configuraciones, se divulga un método para el tratamiento de una formación subterránea silíceas o que contiene óxido de metal comprendiendo primero bombear en la formación un agente de tratamiento modificador de superficie que comprende un anclaje metálico y un grupo hidrófobo. El agente de tratamiento modificador de superficie se adhiere a la formación silíceas mediante el enlace del metal del anclaje metálico a la formación.

[00012] En otra de las configuraciones, se divulga un método para el tratamiento de una formación subterránea silíceas o que contiene óxido de metal comprendiendo primero bombear en la formación una composición de tratamiento de pozo

que comprende un agente de tratamiento modificador de superficie de la fórmula Y-Z, en donde Z es un ligando orgánico que contiene metal e Y es una cola hidrófoba y luego enlazar el ligando orgánico que contiene metal a un átomo de silicio-oxo o un grupo aluminio-oxo de la formación. El agente de tratamiento modificador de superficie puede ser luego alineado con la formación subterránea.

[00013] En otra de las configuraciones de la presente divulgación, se provee un método para el tratamiento de una formación subterránea silícea o que contiene óxido de metal en donde una composición de tratamiento de pozo comprendiendo un agente de tratamiento modificador de superficie que tiene un anclaje metálico y una cola de hidrocarburo es bombeada en la formación. El metal del agente de tratamiento modificador de superficie es un metal del Grupo 3, 4, 5, o 6. El metal del anclaje se adhiere a la formación a través del enlace Si-oxo o un enlace Al-oxo.

[00014] En otra de las configuraciones de la presente divulgación, se provee un método para el tratamiento de una formación subterránea silícea o que contiene óxido de metal en donde una composición de tratamiento de pozo comprendiendo un agente de tratamiento modificador de superficie que tiene un anclaje metálico y una cola de hidrocarburo es bombeada en la formación. El metal del agente de tratamiento modificador de superficie es un metal del Grupo 3, 4, 5, o 6. El metal del anclaje, pero no la cola hidrófoba, del agente de tratamiento modificador de superficie se adhiere a la formación.

[00015] En otra de las configuraciones de la presente

divulgación, se describe un método para el tratamiento de una formación subterránea silícea o que contiene óxido de metal en donde un agente de tratamiento modificador de superficie comprendiendo el producto de un ligando orgánico que contiene metal y un material basado en hidrocarburo que contiene organosilicio es primero bombeado en la formación. El metal del ligando orgánico que contiene metal puede ser un metal del Grupo 3, 4, 5 o 6 y el ligando orgánico puede ser un alcóxido, haluro, ceto ácido, amina o acrilato. El agente de tratamiento modificador de superficie luego se incorpora a la formación de modo que el metal del ligando orgánico que contiene metal se adhiere a la formación.

[00016] En otra de las configuraciones, se provee un método para el tratamiento de una formación subterránea silícea o que contiene óxido de metal en donde una composición de tratamiento de pozo comprendiendo un agente de tratamiento modificador de superficie que tiene una cola hidrófoba (que puede además exhibir propiedades oleóforas) es bombeada en la formación. El agente de tratamiento modificador de superficie es de la fórmula X-Y, en donde Y es un ligando orgánico que contiene metal y X es una cola hidrófoba orgánica, en donde el metal de Y es un metal del Grupo 3, 4, 5, o 6. Un átomo de silicio o un grupo de óxido de silicio (de una formación silícea) o un átomo de metal o un grupo de óxido de metal (de una formación que contiene óxido de metal) se enlaza al metal del anclaje metálico del agente de tratamiento modificador de superficie.

[00017] En otra de las configuraciones de la presente

divulgación, se divulga un método para el incremento de la productividad de un pozo que produce hidrocarburos en donde un agente de tratamiento modificador de superficie es bombeado en el pozo. El agente de tratamiento modificador de superficie tiene un anclaje metálico y una cola hidrófoba. Cuando se incorpora a una superficie de un sustrato, el agente de tratamiento modificador de superficie reduce la fricción de un fluido en el interior del pozo.

[00018] En otra de las configuraciones de la presente divulgación, se divulga un método para el incremento de la productividad de los hidrocarburos desde un pozo en donde un agente de tratamiento modificador de superficie es bombeado en el pozo y la fricción es reducida durante la producción de los hidrocarburos por la presencia del agente de tratamiento modificador de superficie. El agente de tratamiento modificador de superficie tiene un anclaje metálico y una cola hidrófoba. Durante la producción de los hidrocarburos, el agente de tratamiento modificador de superficie se adhiere a por lo menos una porción de un sustrato.

[00019] En otra de las configuraciones, se divulga un método para reducir el rozamiento durante la producción de los hidrocarburos desde una formación subterránea. En esta realización, una composición de tratamiento de pozo es bombeada en la formación. La composición de tratamiento de pozo tiene un agente de tratamiento modificador de superficie. El agente de tratamiento modificador de superficie tiene un anclaje metálico y una cola hidrófoba. El anclaje del agente de tratamiento modificador de superficie se adhiere a la

superficie del sustrato de la formación.

[00020] Incluso en otra de las realizaciones de la presente divulgación, se provee un método para reducir el rozamiento de un fluido en el interior de un pozo que penetra una formación subterránea. En este método, una composición de tratamiento de pozo que contiene un agente de tratamiento modificador de superficie es bombeada en el pozo. El agente de tratamiento modificador de superficie tiene un anclaje metálico y una cola hidrófoba.

[00021] En otra de las configuraciones de la presente divulgación, se provee un método para el incremento de la producción de los hidrocarburos desde un pozo. En este método, el agua saturada en la superficie de una formación subterránea silícea o una formación subterránea que contiene óxido de metal es reducida mediante el bombeo en el pozo de que penetra la formación de un fluido no acuoso. Un fluido de tratamiento de pozo que comprende un agente de tratamiento modificador de superficie que tiene un anclaje metálico y una cola hidrófoba es luego bombeado en el pozo. El agente de tratamiento modificador de superficie se adhiere a la superficie de la formación subterránea mediante la formación de un montaje de una sola capa o de múltiples capas mediante la auto-alineación de la cola hidrófoba.

[00022] En otra de las configuraciones, se provee un método para el tratamiento de una formación subterránea silícea o que contiene óxido de metal en el cual un agente de tratamiento modificador de superficie es bombeado en el pozo que penetra la formación. El agente de tratamiento

modificador de superficie tiene un anclaje metálico y una cola hidrófoba. El agente de tratamiento modificador de superficie se adhiere a la superficie de la formación mediante la formación de un montaje de una sola capa o de múltiples capas mediante la auto-alineación de la cola hidrófoba. Antes de bombear el agente de tratamiento modificador de superficie en el pozo, la superficie de la formación subterránea es pre-tratada con un fluido no acuoso. El pre-tratamiento de la formación con el fluido no acuoso incrementa el número de sitios en los cuales el agente de tratamiento modificador de superficie puede ser adherido.

[00023] En otra de las configuraciones, se provee un método para producir hidrocarburos desde una formación subterránea silícea o que contiene óxido de metal. En este método, la formación es pre-tratada mediante el bombeo en el pozo de un fluido no acuoso. El fluido no acuoso tiene la capacidad de reducir el agua saturada en la superficie de la formación. El agua es de esta forma removida de la superficie de la formación. Después del pre-tratamiento con el fluido no acuoso, el agente de tratamiento modificador de superficie es bombeado en el pozo. El agente de tratamiento modificador de superficie tiene un anclaje metálico y una cola hidrófoba. El agente de tratamiento modificador de superficie se adhiere a la superficie de la formación a través del anclaje. La cola hidrófoba se alinea lejos desde la superficie de la formación.

[00024] En una de las configuraciones, el agente de tratamiento modificador de superficie altera la energía superficial de una formación subterránea.

[00025] En otra de las configuraciones, el agente de tratamiento modificador de superficie estabiliza los finos en una formación subterránea.

[00026] En otra de las configuraciones, el agente de tratamiento modificador de superficie disminuye la cantidad de sólidos de la formación que fluyen de retorno desde la superficie de una formación subterránea hacia un pozo de producción.

[00027] En otra de las configuraciones, el agente de tratamiento modificador de superficie funciona como un agente anti-microbiano pasivo para minimizar o prevenir la retención de agua en la superficie de una formación subterránea.

[00028] Inclusive en otra de las realizaciones, el agente de tratamiento modificador de superficie se utiliza para inhibir de forma pasiva o controlar la deposición de las escamas de óxido transportadas por el agua sobre o en el interior de una formación subterránea.

[00029] En otra de las configuraciones, el agente de tratamiento modificador de superficie previene de forma pasiva la deposición de materiales particulados orgánicos sobre o en el interior de la superficie de una formación subterránea.

[00030] En otra de las configuraciones, el agente de tratamiento modificador de superficie se utiliza para prevenir el hinchamiento de la arcilla en el interior de una formación subterránea.

[00031] En otra de las configuraciones, el tratamiento modificador de superficie funciona como un potenciador de la permeabilidad relativa mediante el incremento de la

permeabilidad relativa al petróleo/gas sin incrementar la permeabilidad al agua.

[00032] Incluso en otra de las realizaciones, el agente de tratamiento modificador de superficie se utiliza para minimizar la condensación en el interior de un yacimiento de gas condensado retrógrado mejorando de esta forma producción de condensado.

[00033] Inclusive en otra de las realizaciones, el agente de tratamiento modificador de superficie se utiliza en el incremento de la cantidad de agua de retorno y el agua producida desde un pozo de gas o petróleo a continuación de la completación de una operación de tratamiento de pozo.

[00034] En otra de las configuraciones, el agente de tratamiento modificador de superficie se utiliza para el control de la condensación del agua en los poros de una formación subterránea.

[00035] Incluso en otra de las realizaciones, el agente de tratamiento modificador de superficie se utiliza para incrementar la recuperación de los hidrocarburos desde los depósitos en el interior de una formación de arenas bituminosas.

[00036] En una de las configuraciones, el agente de tratamiento modificador de superficie se utiliza en una operación de fractura hidráulica y es un componente del fluido de fractura.

[00037] En otra de las configuraciones, el agente de tratamiento modificador de superficie se utiliza en el tratamiento de una formación subterránea durante la

acidificación con el fin de incrementar la penetración del ácido en la formación.

[00038] Por consiguiente, la presente divulgación se relaciona con un agente de tratamiento modificador de superficie que tiene una cola hidrófoba y un anclaje metálico en donde el tratamiento modificador de superficie se incorpora en una formación subterránea a través de su anclaje. La presente divulgación se relaciona además con el uso de dichos agentes de tratamiento modificadores de superficie en las operaciones de tratamiento de pozo en donde se desea hidrofobicidad en la superficie de la formación subterránea.

[00039] Las características y ventajas de la presente divulgación que se describen en líneas previas así como características y beneficios adicionales serán fácilmente aparentes a aquellas personas expertas en el arte luego de la consideración de la siguiente descripción detallada de las diversas realizaciones y haciendo referencia a las figuras anexas.

Breve Descripción de las Figuras

[00040] Las siguientes figuras son parte de la presente memoria descriptiva, incluidas para demostrar ciertos aspectos de las diversas realizaciones de la presente divulgación y a las que se hace referencia en la descripción detallada en el presente documento:

[00041] Las Figuras 1 y 2 ilustran representaciones esquemáticas de la adhesión de un agente de tratamiento modificador de superficie (que tiene un anclaje metálico y una

cola hidrófoba) a la superficie de una formación subterránea.

[00042] La Figura 3 ilustra la recuperación de la permeabilidad en un núcleo Berea mediante la utilización del agente de tratamiento modificador de superficie que se describe en el presente documento.

[00043] La Figura 4 demuestra la inhibición en el hinchamiento de la arcilla utilizando el agente de tratamiento modificador de superficie que se describe en el presente documento.

[00044] La Figura 5 demuestra la falta de movimiento de finos en un núcleo sintético que contiene sílice de malla 325 cuando se utiliza el agente de tratamiento modificador de superficie que se describe en el presente documento.

[00045] La Figura 6 ilustra el efecto del pre-tratamiento sobre la recuperación de la permeabilidad en un núcleo Berea mediante la utilización de un agente de tratamiento modificador de superficie.

Descripción Detallada de las Realizaciones Preferidas

[00046] Las características y ventajas de la presente divulgación así como características y beneficios adicionales serán fácilmente aparentes a aquellas personas expertas en el arte luego de la consideración de la siguiente descripción detallada de las realizaciones ejemplares de la presente divulgación y haciendo referencia a las figuras anexas. Se debe entender que la descripción en el presente documento y las figuras anexas, que es de las realizaciones ejemplares, no está dirigida a limitar las reivindicaciones de esta patente o

cualquier patente o solicitud de patente que reivindica la prioridad en el presente. Por el contrario, la intención es cubrir todas las modificaciones, equivalentes y las alternativas que se encuentran dentro del espíritu y alcance de las reivindicaciones. Muchos cambios pueden ser realizados a las realizaciones particulares y los detalles que se divulgan en el presente documento sin alejarse de dicho espíritu y alcance.

[00047] Ciertos términos se utilizan en el presente documento y en las reivindicaciones anexas que pueden hacer referencia a componentes, etapas de proceso u operaciones de tratamiento de pozo particulares. Como una persona experta en el arte apreciará, diferentes personas pueden hacer referencia a un componente, una etapa de proceso o una operación de tratamiento de pozo por medio de nombres diferentes. El presente documento no está dirigido a distinguir entre componentes, etapas de proceso u operaciones de tratamiento de pozo que difieren en nombre pero no en función ni operación. También, los términos “que incluye” y “que comprende” se utilizan en el presente documento y en las reivindicaciones anexas en una forma abierta, y de esta manera deben ser interpretados para significar “incluyendo, pero no limitado a....”. Además, la referencia en el presente documento y en las reivindicaciones anexas a componentes y aspectos en singular no necesariamente limita la presente divulgación o las reivindicaciones anexas a solamente uno de dichos componente o aspectos, sino que deben ser interpretados en general para significar uno o más, tal como puede ser adecuado

y deseable en cada caso en particular.

[00048] En una de las configuraciones, el agente de tratamiento modificador de superficie está caracterizado por una cola hidrófoba y un anclaje metálico. Para propósitos del presente documento, el término "cola hidrófoba" hará referencia al sustituyente hidrófobo del agente de tratamiento modificador de superficie. El "anclaje" se refiere a la porción no hidrófoba del derivado de agente de tratamiento modificador de superficie. El anclaje provee el sitio de adhesión del agente de tratamiento modificador de superficie en la formación subterránea. Por ejemplo, el metal del anclaje metálico puede ser incorporado en la conexión covalente del agente de tratamiento modificador de superficie a una superficie de la formación subterránea.

[00049] Mientras que la cola del agente de tratamiento exhibe características hidrófobas, la misma también puede exhibir propiedades oleófobas. El agente de tratamiento por lo tanto puede ser considerado que es omnífobo.

[00050] La cola hidrófoba puede ser directamente enlazada al anclaje. De manera alternativa, la cola hidrófoba puede ser indirectamente enlazada al anclaje de modo que un grupo organofuncional está entre el anclaje y la cola hidrófoba. Por ejemplo, la cola hidrófoba y el anclaje pueden estar separados por medio de un grupo hidrocarbilo tal como un alquileo, alqueno, alquino saturado o no saturado, etc.

[00051] No se cree que la cola hidrófoba del agente de tratamiento modificador de superficie se adhiera al sustrato subterráneo. De esta manera, la cola del agente de

tratamiento modificador de superficie es adherida solamente de manera indirecta al sustrato de la formación, a través del anclaje.

[00052] La cola del agente de tratamiento modificador de superficie puede ser alineada de modo que el carácter de hidrofobicidad del agente de tratamiento sea impartido lejos de la superficie de la formación subterránea.

[00053] En una realización preferida, la cola puede auto-alinearse con la superficie de la formación silícea o que contiene óxido de metal de modo que la cola hidrófoba/omnífoba esté opuesta a la superficie de la formación.

[00054] El agua y los fluidos acuosos en el interior del pozo pueden fácilmente deslizarse a través de la superficie del sustrato que lleva los hidrocarburos ya que la adhesión lateral del fluido a la superficie de la formación es reducida. De esta manera, la cola hidrófoba disminuye la saturación del agua y mejora la recuperación del agua desde la superficie de la formación.

[00055] La formación subterránea, sobre la cual el agente de tratamiento modificador de superficie se adhiere, puede ser una formación silícea, tal como roca arenosa, así como también una formación que contiene óxido de metal, incluyendo formaciones de carbonato. La formación puede ser enriquecida en arcilla y el metal puede incluir alúmina.

[00056] En una de las configuraciones, la cola del agente de tratamiento modificador de superficie se auto-alinea con el sustrato de la formación para formar un montaje de una sola capa o de múltiples capas. Se cree que esto se produce

mediante la organización espontánea inducida por el enlazamiento químico de la cola en la superficie del sustrato.

[00057] Los agentes de tratamiento modificadores de superficie que se divulgan en el presente documento son efectivos para reducir la resistencia de rozamiento de un fluido en el interior de un yacimiento que produce hidrocarburos. La resistencia de rozamiento puede ser creada durante el flujo turbulento de los fluidos en el interior del pozo. Cuando se adhieren a la superficie de un sustrato, los agentes de tratamiento modificadores de superficie que se divulgan en el presente documento reducen el ángulo de deslizamiento entre el fluido y el sustrato en el interior del pozo. La reducción en el ángulo de deslizamiento puede ser entre los hidrocarburos y un sustrato tratado con el agente de tratamiento modificador de superficie. Además, la reducción en el ángulo de deslizamiento puede ser entre el agua (fase acuosa) y un sustrato tratado con el agente de tratamiento modificador de superficie. La mejora en el flujo del fluido ha sido evidente tanto en las fases hidrocarburo y acuosa.

[00058] La reducción en la resistencia de rozamiento en el interior del pozo es de esta manera atribuible a la adhesión del agente de tratamiento modificador de superficie en la superficie del sustrato. De esta manera, la modificación de la superficie del sustrato reduce el rozamiento y provee el flujo mejorado del hidrocarburo (o de la fase acuosa) desde el pozo. La productividad del pozo que produce hidrocarburos es de esta manera incrementada mediante el uso de los agentes de tratamiento modificadores de

superficie.

[00059] Los agentes de tratamiento modificadores de superficie que se divulgan en el presente documento son de valor particular en la reducción de la resistencia de rozamiento durante el bombeo de los hidrocarburos producidos desde el yacimiento que produce hidrocarburos.

[00060] La reducción en el ángulo de deslizamiento además es de beneficio en la mejora de la recuperación de la carga de agua mediante el incremento de la recuperación del agua de retorno desde el pozo después de que un fluido de fracturamiento ha sido retornado a la superficie.

[00061] Tal como se utiliza en el presente documento, el ángulo de deslizamiento (también conocido como ángulo de inclinación) es una medición de la adhesión lateral de la gota a la superficie del sustrato. De esta manera, el ángulo de deslizamiento de un fluido sobre un sustrato que tiene un agente de tratamiento modificador de superficie adherido al mismo es menor que el ángulo de deslizamiento del mismo fluido sobre el (mismo) sustrato ("sustrato original no modificado") que no tiene el agente de tratamiento modificador de superficie adherido al mismo. En donde el agente de tratamiento modificador de superficie se adhiere solamente a una porción del sustrato, el ángulo de deslizamiento de la gota de fluido sobre la porción del sustrato que tiene el agente de tratamiento modificador de superficie adherido al mismo es menor que el ángulo de deslizamiento del fluido sobre el sustrato que no tiene el agente de tratamiento modificador de superficie adherido al mismo.

[00062] La reducción en la resistencia de rozamiento durante la producción de los hidrocarburos desde el pozo es de esta manera medida mediante una reducción en el ángulo de deslizamiento del fluido con la superficie de la formación. La reducción en la resistencia de la unión de adhesión resulta en un rozamiento reducido entre el líquido y la superficie sólida, permitiendo el flujo más fácil del fluido a un estrés dado. La disminución en el ángulo de deslizamiento acelera el flujo del fluido desde el pozo al reducir la cantidad de fluido atrapado en el interior de la formación.

[00063] En una de las configuraciones, el ángulo de deslizamiento de un fluido a una superficie del sustrato tratado con el agente de tratamiento modificador de superficie puede ser menor que o igual a 60° ; en algunos casos menor que o igual a 20° ; en otros casos menor que o igual a 10° y en algunos otros casos menor que o igual a 5° . En un caso, el ángulo de deslizamiento para hidrocarburos ha sido observado que es menor que 10° . En otro caso, la reducción en la adhesión lateral de un fluido ha sido observada por medio de una reducción en el ángulo de deslizamiento desde 80° (sustrato no tratado) hasta 40° (sustrato tratado).

[00064] La reducción en el 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 elevado ángulo de contacto reduce la adhesión normal de una gota de líquido a la superficie sólida debido a una reducción en el área de contacto líquido-sólido.

[00065] El ángulo de contacto es una medida de la hidrofobicidad. Por lo general, un líquido es considerado que está "sin humedad" o hidrófilo cuando el ángulo de contacto es menor que 90° y "no humectante" o hidrófobo cuando el ángulo de contacto es mayor que 90° . Una superficie que tiene un ángulo de contacto con el agua mayor que 150° es usualmente denominada "ultra hidrófoba" lo que caracteriza a una superficie que repele el agua. Una superficie súper hidrófoba puede tener una histéresis de ángulo de contacto menor que 10° ; en algunos casos menor que 5° . Cuando el ángulo de contacto es menor que 90° , la tendencia humectante del sustrato de superficie modificado puede ser mayor cuando el sustrato es rugoso versus liso. Cuando el ángulo de contacto es mayor que 90° , el sustrato puede repeler más que cuando el sustrato es rugoso.

[00066] Ya que la hidrofobicidad previene la formación de bloques de agua sobre la superficie del sustrato, el ángulo de contacto es indicativo de la presión capilar en el interior del sustrato. Mientras que el ángulo de contacto es representativo de las condiciones estáticas, el ángulo de deslizamiento es representativo del movimiento del fluido barreno abajo. Ninguna relación puede ser extraída entre el ángulo de contacto y el ángulo de deslizamiento. Como tal, el ángulo de contacto no provee indicación del ángulo de deslizamiento. La mejora en la resistencia de rozamiento ha sido apreciada con un reducido ángulo de deslizamiento y un ángulo de contacto menor que o igual a 20° . Además, las mejoras en la resistencia de rozamiento han sido observadas

con un reducido ángulo de deslizamiento y un ángulo de contacto mayor que o igual a 120° . Por ejemplo, la efectividad de los agentes de tratamiento modificadores de superficie sobre las superficie de los sustratos para reducir la resistencia de rozamiento ha sido apreciada con fluidos que exhiben un ángulo de contacto menor que 20° y un ángulo de deslizamiento menor que 20° así como un ángulo de contacto mayor que 120° y un ángulo de deslizamiento menor que 20° .

[00067] En una de las configuraciones, el agente de tratamiento modificador de superficie contiene un metal enlazado a un material que contiene organosilicio o un hidrocarburo fluorado.

[00068] El agente de tratamiento modificador de superficie puede ser representado por la fórmula J-K, en donde K es el anclaje metálico (tal como aquél representado por un ligando orgánico que contiene metal) y J es la cola hidrófoba representada por el material que contiene organosilicio, el hidrocarburo fluorado o una combinación de material que contiene organosilicio así como hidrocarburo fluorado.

[00069] El metal del agente de tratamiento modificador de superficie es de manera preferible un metal de Grupo 3, 4, 5, o 6. En una realización preferida, el metal es un metal del Grupo 4, tal como Ti, Zr o Hf, un metal del Grupo 5, tal como Ta o Nb, un metal del Grupo 6, tal como W, o un metal de la serie de los lantánidos, tal como La.

[00070] Mientras que no se está ligado a ninguna teoría, se cree que luego de ser bombeado en la formación, el metal del agente de tratamiento modificador de superficie se conecta

de forma covalente a la formación. La formación puede ser una formación silícea o una formación que contiene óxido de metal, incluyendo las formaciones de carbonato. La formación que contiene óxido de metal puede ser alúmina. El metal por lo tanto puede ser referido como el "anclaje" del agente de tratamiento modificador de superficie, un sitio que adhiere en conexión covalente el agente de tratamiento a la superficie de la formación. Se cree que el metal del agente de tratamiento modificador de superficie se enlaza al átomo de oxígeno del enlace silicio-oxo o el enlace metal-oxo de la formación.

[00071] La porción de organosilicio o de hidrocarburo fluorado del agente modificador de superficie es enlazada al metal que forma el anclaje y no se cree que se adhiere al sustrato subterráneo. La misma es por lo tanto referida como la porción de "cola" del agente de tratamiento modificador de superficie. De esta manera, la cola del agente de tratamiento modificador de superficie es solamente indirectamente adherida al sustrato de la formación, a través del metal.

[00072] La Figura 1 y la Figura 2 ilustran representaciones esquemáticas de la adhesión del agente de tratamiento modificador de superficie sobre el sustrato en donde Z es el metal del anclaje, J es la cola hidrófoba e Y es ya sea -Si (de una formación silícea) o el metal (M) (de una formación que contiene óxido de metal). En la Figura 1, la superficie de la formación contiene un-OH libre que puede, por ejemplo, ser enlazado a un átomo de aluminio o un átomo de silicio. Tal como se ilustra, el metal del agente de tratamiento modificador de superficie puede enlazarse al átomo

de oxígeno del enlace silicio-oxo o el enlace aluminio-oxo del sustrato mediante la reacción con el grupo -OH. En la Figura 2, la superficie de la formación se muestra como conteniendo un grupo silicio-oxo sin un -OH libre. El mecanismo de reacción del agente de tratamiento modificador de superficie se ilustra como siendo diferente de aquél que se menciona en la Figura 1.

[00073] El agente de tratamiento modificador de superficie puede ser formado haciendo reaccionar un ligando orgánico que contiene metal con el material que contiene organosilicio o grupo hidrocarburo fluorado.

[00074] El ligando orgánico que contiene metal puede ser formado haciendo reaccionar un compuesto metálico, tal como un haluro de metal, tal como $TaCl_5$, con un ligando que contiene oxígeno. Dependiendo de la posición del metal de transición en la Tabla Periódica, el ligando orgánico que contiene metal puede tener desde dos hasta seis grupos orgánicos en el ligando.

[00075] En una de las configuraciones, el ligando del ligando orgánico conteniendo metal contiene un alcóxido o éster. Los derivados organometálicos adecuados incluyen derivados metálicos de alcóxidos C1 hasta C18, de manera preferible alcóxidos que contienen desde 2 hasta 8 átomos de carbono tal como etóxido, propóxido, isopropóxido, butóxido, isobutóxido y butóxido terciario. Por ejemplo, el ligando orgánico que contiene metal puede ser un metal de transición tetra-alcóxido, tal como tetra terc-butóxido de circonio.

[00076] Los alcóxidos pueden estar en la forma de

ésteres simples y formas poliméricas de los alcoxilatos y ésteres así como también varios quelatos y complejos. Por ejemplo, con el metal Ta, los ésteres simples pueden ser $Ta(OR)_5$ en donde R es alquilo C1 hasta C18. Los ésteres poliméricos pueden ser obtenidos mediante la condensación de un éster de alquilo y pueden tener la estructura $RO--[Ta(OR)_3-O-]_x--R$ en donde R es definido en líneas previas y x es un entero positivo.

[00077] Además, el compuesto organometálico puede incluir, por ejemplo, cuando el metal es titanio o circonio:

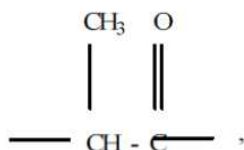
(a) alcoxilatos que tienen la fórmula general $M(OR)_4$, en donde M es seleccionado de Ti y Zr y R es alquilo C1-18;

(b) titanatos y circonatos de alquilos poliméricos que se pueden obtener mediante la condensación de los alcoxilatos de (a), es decir, alcoxilatos parcialmente hidrolizados de la fórmula general $RO[-M(OR)_2O-]_{x-1}R$, en donde M y R son tal como se definen en líneas previas y x es un entero positivo;

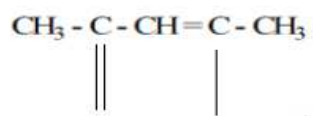
(c) quelatos de titanio, derivados de ácido orto titánico y alcoholes polifuncionales que contienen uno o más grupos adicionales hidroxilo, halo, ceto, carboxilo o amino que tienen la capacidad de donar electrones al titanio. Los ejemplos de estos quelatos son aquéllos que tienen la fórmula general $Ti(O)_a(OH)_b(OR')_c(XY)_d$, en donde $a=4-b-c-d$; $b=4-a-c-d$; $c=4-a-b-d$; $d=4-a-b-c$; R' es H, R es tal como se define en líneas previas o X-Y, en donde X es un grupo que dona electrones tal como oxígeno o nitrógeno e Y es un radical

alifático que tiene una cadena de dos o tres átomos de carbono tal como:

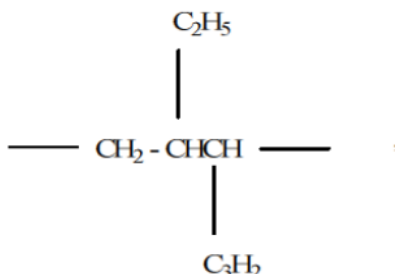
(i) $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, por ejemplo, de etanolamina, dietanolamina y trietanolamina, o



(ii) ácido láctico



(iii) forma acetil acetona enol, y



(iv) 1,3-octilenglicol,

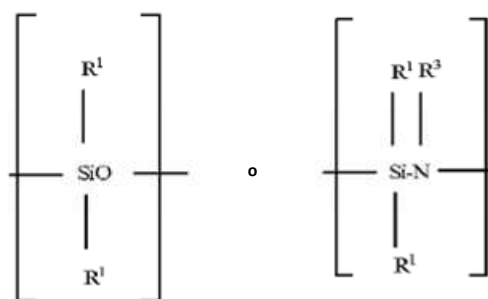
(d) acrilatos de titanio que tienen la fórmula general $\text{Ti}(\text{OCOR})_{4-n}(\text{OR})_n$ en donde R es alquilo C1-18 tal como se define en líneas previas y n es un entero desde 1 hasta 3, así como las formas poliméricas de ellos, o

(e) las mezclas de los mismos.

[00078] Los acetil acetatos, alcanolaminas, lactatos y haluros, tal como cloruro, también se pueden utilizar como el ligando del ligando que contiene oxígeno orgánico. En adición, el ligando que contiene oxígeno puede contener una mezcla de ligandos seleccionados de alcóxidos, acetil acetatos, alcanolaminas, lactatos y haluros.

[00079] En una de las configuraciones, el material que contiene organosilicio puede ser un silano, polisiloxano o un polisilazano.

[00080] Los ejemplos de materiales que contienen organosilicio son aquéllos que tienen la fórmula $R^1_{4-x}SiA_x$ o $(R^1_3Si)_yB$ así como también los organo(poli)siloxanos y organo(poli)silazanos que contienen las unidades de la fórmula:

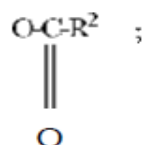


en donde R^1 puede ser el mismo o diferente y es un radical hidrocarburo que contiene desde 1 hasta 100, tal como de 1 hasta 20 átomos de carbono y de 1 hasta 12, de manera preferible de 1 hasta 6 átomos de carbono y R^3 puede ser hidrógeno o un hidrocarburo o hidrocarburo sustituido que tiene de 1 hasta 12, de manera preferible de 1 hasta 6 átomos de carbono. En adición, R^1 puede ser un radical hidrocarburo sustituido tal como halo, en particular un radical hidrocarburo sustituido con flúor. El organo(poli)siloxano puede además contener unidades adicionales de la fórmula: $R^5_2SiO_2$ en donde R^5 es un halógeno tal como un sustituyente cloro o flúor.

[00081] En una de las configuraciones, el compuesto que contiene organosilicio puede ser un organo(poli)siloxano u organo(poli)silazano de un peso molecular promedio en número

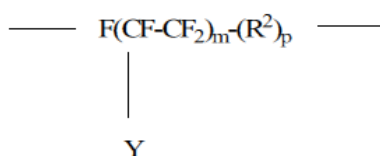
de por lo menos 400, usualmente entre 1000 y 5.000.000.

[00082] El sustituyente A en $R^1_{4-x}SiA_x$ puede ser hidrógeno, un halógeno tal como cloruro, OH, OR^2 o

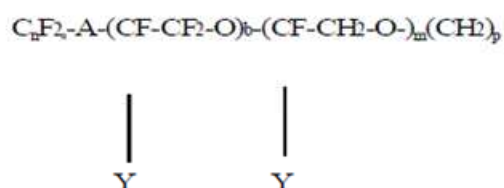


en donde B en la fórmula estructural mencionada en líneas previas puede ser NR^3_{3-y} , R^2 un radical hidrocarburo o hidrocarburo sustituido que contiene desde 1 hasta 12, por lo general de 1 hasta 4 átomos de carbono. R^3 es hidrógeno o tiene el mismo significado que R^1 . x es 1, 2 o 3, y es 1 o 2.

[00083] De manera preferible, R^1 es un hidrocarburo sustituido con flúor. Son preferidos aquellos hidrocarburos sustituidos con flúor de la estructura:



en donde Y es F o C_nF_{2n+1} ; m es de 4 hasta 20 y n es de 1 hasta 6; R^2 es alquilo que contiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono y p es de 0 hasta 18. También, los hidrocarburos sustituidos con flúor pueden ser de la estructura:



en donde A es un radical oxígeno o un enlace químico; n es de 1 hasta 6, y es F o C_nF_{2n} ; b es por lo menos 1, tal como de 2 hasta 10; m es de 0 hasta 6 y p es de 0 hasta 18.

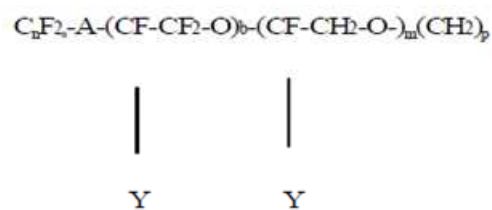
[00084] Los materiales de organosilicio preferidos incluyen siloxanos halogenados, alcoxisiloxanos halogenados tal como perfluoroalcoxisiloxano (PFOSi), alcoxi alcoxisilanos halogenados, tal como alcoxi-perfluoroalcoxisilano; alcoxiaetilacetionato polisiloxanos halogenados, tal como alcoxiaetilacetionato-perfluoroalcoxisiloxano, alcoxi-alquilsililhaluros; polialquilsiloxanos, tales como polidimetilsiloxanos, y alcoxiaetilacetionato-polialquilsiloxanos, tales como alcoxiaetilacetionato (acac) polidimetilsiloxanos. Los agentes de tratamiento modificadores de superficie ejemplares incluyen haluro-perfluoroalcoxisiloxano tántalo, tal como $\text{TaCl}_5\text{:PFOSi}$; alcoxi-perfluoroalcoxisilano de tántalo; alcoxiaetilacetionato-perfluoroalcoxisiloxano de tántalo, tal como $\text{Ta}(\text{EtO})_{4\text{acac}}\text{:PFOSi}$; alcoxi-alquilsililhaluro de tántalo; haluro-polialquilsiloxano de tántalo, tal como $\text{TaCl}_5\text{:PDMS}$; alcóxido-perfluoroalcoxisiloxano de niobio, tal como $\text{Nb}(\text{EtO})_5\text{:PFOSi}$ y $\text{Ta}(\text{EtO})_5\text{:PFOSi}$; alcóxido-perfluoroalcoxisiloxano de titanio, tal como $\text{Ti}(\text{n-BuO})_4\text{:PFOSi}$; alcóxido-perfluoroalcoxisiloxano de circonio; alcóxido perfluoroalcoxisilano de lantano, tal como $\text{La}(\text{iPrO})_3\text{:PFOSi}$; cloruro de tungsteno -perfluoroalcoxisiloxano, tal como $\text{WCl}_6\text{:PFOSi}$; alcóxido-polialquilsiloxano de tántalo, tal como $\text{Ta}(\text{EtO})_5\text{:PDMS}$; y alcoxiaetilacetionato-polialquilsiloxano de tántalo, tal como $\text{Ta}(\text{EtO})_{4\text{acac}}\text{:PDMS}$.

[00085] En una de las configuraciones, el hidrocarburo fluorado es $\text{R}_f\text{-(CH}_2\text{)}_p\text{-X}$ en donde R_f es un grupo hidrocarburo perfluorado incluyendo un grupo hidrocarburo sustituido con oxígeno, tal como un grupo alquilo perfluorado o un grupo éter

de alquileo perfluorado y p es de 0 hasta 18, de manera preferible de 0 a 4, y X es un grupo polar tal como un carboxilo, tal como de la estructura $-(C=O)-OR$; y R es hidrógeno, perfluoroalquilo, alquilo o alquilo sustituido que contiene desde 1 hasta 50 átomos de carbono.

[00086] Los ejemplos de grupos perfluoroalquilo son aquéllos de la estructura $F-(CFY-CF_2)_m$ en donde Y es F o C_nF_{2n+1} ; m es de 4 hasta 20 y n es de 1 hasta 6.

[00087] Los ejemplos de grupos éter de perfluoroalquileo son aquéllos de la estructura:



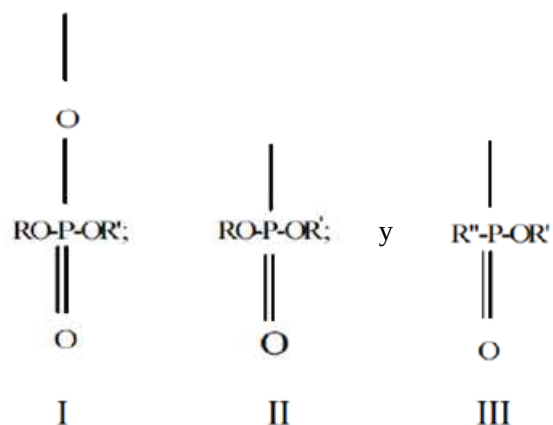
en donde A es un radical oxígeno o un enlace químico; n es de 1 hasta 6, Y es F o C_nF_{2n+1} ; b es de 2 hasta 20, m es de 0 hasta 6, y p es de 0 hasta 18, de manera preferible de 2 hasta 4 y más preferiblemente 2.

[00088] Los materiales fluorados preferidos son ésteres de alcoholes perfluorados tales como los alcoholes de la estructura $F-(CFY-CF_2)_m-CH_2-CH_2-OH$ en donde Y es F o C_nF_{2n+1} ; m es de 4 hasta 20 y n es de 1 hasta 6.

[00089] Adicionalmente preferidos como hidrocarburos fluorados son los hidrocarburos perfluorados de la estructura $R_f-(CH_2)_p-X$ en donde R_f es un grupo éter de perfluoroalquileo o un grupo alquilo perfluorado tal como aquél que se describe en líneas previas, p es un entero desde 0 hasta 18, de manera preferible de 0 hasta 4, y X es un grupo carboxilo, de manera

preferible un grupo éster carboxílico que contiene desde 1 hasta 50, de manera preferible desde 2 hasta 20 átomos de carbono en el grupo alquilo que está asociado con el enlace éster.

[00090] Adicionalmente preferidos como hidrocarburos fluorados son los hidrocarburos perfluorados de la estructura $R_f-(CH_2)_p-Z$ en donde R_f y p son tal como se define en líneas previas, de manera preferible R_f es un grupo éter de perfluoroalquilenos tal como aquéllos que se describen en líneas previas, y p es desde 2 hasta 4, y Z es un grupo ácido fosforoso. Los ejemplos de grupos de ácido fosforoso son:



en donde R'' es un radical hidrocarburo o hidrocarburo sustituido que tiene hasta 200, tal como de 1 hasta 30 y de 6 hasta 20 átomos de carbono, R'' también puede incluir los grupos perfluoroalquilo que se mencionan en líneas previas, y R' es H, un metal tal como potasio o sodio o una amina o un radical alifático, por ejemplo, alquilo incluyendo alquilo sustituido que tiene de 1 hasta 50 átomos de carbono, de manera preferible alquilo inferior que tiene de 1 hasta 4 átomos de carbono tal como metilo o etilo, o arilo incluyendo arilo sustituido que tiene de 6 hasta 50 átomos de carbono.

[00091] De manera preferible, el ácido fosforoso es de la fórmula II en donde R y R' son H.

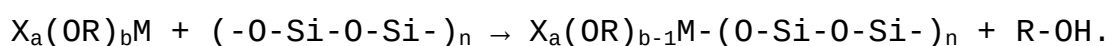
[00092] Los métodos adecuados para preparar los agentes de tratamiento modificadores de superficie en donde la porción organo del ligando orgánico que contiene metal es reactiva con el material que contiene organosilicio o grupo hidrocarburo fluorado se divulgan en las Patentes E.U.A. Nos. 7.879.437 y 8.067.103. En una de las realizaciones, por ejemplo, la porción organo del compuesto organometálico puede ser seleccionada de aquéllos grupos que pueden ser reactivos con los ácidos (o sus derivados) de un éter de perfluoroalquilenos.

[00093] Como ejemplo, el agente de tratamiento modificador de superficie puede ser preparado al mezclar el ligando orgánico que contiene metal y el material que contiene silicio o hidrocarburo fluorado en un sistema cerrado para evitar la hidrólisis de los reactivos. La reacción se puede producir sin mezcla o en la presencia de un solvente no reactivo tal como un solvente clorado o fluorado, por ejemplo, cloruro de metileno. Se puede utilizar calor para iniciar y completar la reacción. El solvente puede ser removido mediante evaporación y el producto de la reacción puede ser disuelto de nuevo en un solvente adecuado tal como un alcohol, por ejemplo, etanol o propanol, para su aplicación al sustrato. La relación molar del material que contiene organosilicio a ligando orgánico que contiene metal es por lo general desde 100:1 hasta 1:100, de manera preferible desde 1:1 hasta 10:1 dependiendo de la valencia del metal del ligando orgánico que contiene metal. Por ejemplo, la relación

molar de compuesto de organosilicio a Ta(V) es por lo general de 5 hasta 1.

[00094] En una de las configuraciones, el agente de tratamiento modificador de superficie puede ser representado por la fórmula $X_a(OR)_bM$, en donde OR es un alcóxido de C1 hasta C18, X es la cola hidrófoba representada por el material de organosilicio o el hidrocarburo fluorado, M es el metal del ligando orgánico que contiene metal y $a + b$ es igual a la valencia de M y además en donde ni a ni b son cero.

[00095] En una realización ejemplar, el agente modificador de superficie puede ser formado haciendo reaccionar un compuesto de organosilicio tal como un organosilano o un polisiloxano con un ligando orgánico que contiene metal, tal como un alcóxido derivatizado. El metal del ligando orgánico que contiene metal se enlaza de forma covalente al compuesto de organosilicio para formar el anclaje y la cola hidrófoba. Un esquema de reacción ejemplar del agente de tratamiento modificador de superficie, $X_a(OR)_bM$, con una formación silícea, $-(-O-Si-O-Si-)_n$, puede ser representado como:



[00096] El agente de tratamiento modificador de superficie puede ser bombeado en la formación como un componente de un fluido de tratamiento de pozo. El fluido de tratamiento de pozo puede ser bombeado en la formación en cualquier momento durante la operación de tratamiento de pozo. El fluido de tratamiento de pozo puede contener un diluyente. Los diluyentes adecuados incluyen alcoholes tal como metanol,

etanol o propanol; hidrocarburos alifáticos tal como hexano, isooctano y decano, éteres, por ejemplo, tetrahidrofurano y dialquiléteres tal como dietiléter. Los diluyentes para los materiales fluorados pueden incluir compuestos perfluorados tal como tetrahidrofurano perfluorado. También, se pueden utilizar soluciones acuosas alcalinas tal como hidróxido de sodio y potasio como el diluyente.

[00097] La concentración del agente de tratamiento modificador de superficie en el fluido de tratamiento de pozo es 0,01% hasta 100% o más generalmente entre 0,1% hasta 20% (v/v).

[00098] En una de las configuraciones, el fluido de tratamiento de pozo puede ser un fluido de fractura, fluido de relleno, fluido de acidificación, etc. En una de las configuraciones, el fluido de tratamiento de pozo puede ser un componente de un fluido de fractura, fluido de relleno, fluido de acidificación, etc. Cuando se utiliza en un fluido de fractura acuoso, el tratamiento modificador de superficie es de manera preferible dispersado en el interior del fluido.

[00099] Los agentes de tratamiento modificadores de superficie que se divulgan en el presente documento pueden alterar la energía superficial de la formación que está siendo tratada. La unión del agente de tratamiento modificador de superficie sobre la superficie de la formación reduce la energía superficial del sustrato probablemente al reducir la densidad de carga sobre la superficie.

[000100] La unión del anclaje metálico del agente de tratamiento modificador de superficie sobre la formación

previene el desprendimiento de los finos mediante la alteración del potencial zeta de los finos de la formación. Al enlazar de forma covalente el ligando que contiene metal sobre la superficie de Si o Al, se minimiza la migración de los finos hacia las áreas de producción de la formación y se minimiza o estabiliza la generación *in-situ* de los finos.

[000101] La naturaleza hidrófoba de la cola altera además la humectabilidad de la superficie de la formación. La monocapa hidrófoba auto-ensamblada enlazada de forma covalente a la superficie de la formación disminuye la saturación del agua y mejora la recuperación del agua desde la superficie de la formación.

[000102] Los materiales particulados de una formación débilmente consolidada, semi consolidada o no consolidada pueden además ser consolidados mediante el uso de los agentes de tratamiento modificadores de superficie que se divulgan en el presente documento. La adhesión del anclaje del agente de tratamiento modificador de superficie a la superficie formación previene o minimiza el influjo de los fluidos hacia la formación. La agregación de los materiales particulados resulta de la reducción en la densidad de carga.

[000103] Luego de ser bombeado en la formación, el agente de tratamiento modificador de superficie puede ingresar en los espacios de los poros de la formación. Las múltiples interacciones de las moléculas del agente de tratamiento modificador de superficie con los materiales particulados de la formación causan la agregación o aglomeración de los materiales particulados de la formación. Además, se cree, que

la reactividad del agente de tratamiento modificador de superficie con las superficies de la formación o porciones de las superficies de la formación crea una agregación o aglomeración de la cola hidrófoba en proximidad cercana a la superficie de la formación. El uso de los agentes de tratamiento modificadores de superficie como un medio para consolidar los materiales particulados de la formación es en particular efectivo para el tratamiento de las formaciones de lutitas.

[000104] La consolidación provee además estabilidad a la formación ya que los materiales particulados agregados permiten que el fluido fluya de regreso a través de los fluidos bombeados sin hacer fluir los sólidos de la formación de regreso a la superficie. Este fenómeno es atribuible al anclaje del metal del agente de tratamiento modificador de superficie sobre la superficie de la formación y a la alineación de la cola del agente de tratamiento lo que permite un tiempo de contacto limitado del fluido con la superficie de la formación.

[000105] En otra de las configuraciones, el hinchamiento, dispersión, desintegración, migración y de otra forma disrupción de la arcilla en las formaciones que producen petróleo y gas pueden ser reducidas mediante la utilización del agente de tratamiento modificador de superficie y la producción del fluido nativo puede soltar los finos en un cuello de poro. El grado de hinchamiento, así como también la migración de las partículas de arcilla, a menudo se incrementan cuando las arcillas de la formación son alteradas

por medio de sustancias foráneas, tales como los fluidos de tratamiento de pozo acuosos. Al igual que la formación de finos, el hinchamiento y migración de las arcillas de la formación presenta problemas durante la estimulación y completación del pozo, tal como mediante el incremento del volumen aparente de los fluidos de tratamiento. Por ejemplo, las arcillas, en la presencia de los fluidos de tratamiento de pozo, a menudo se expanden y pueden ser alteradas al no consolidarse, haciendo de esta forma que las partículas migren hacia un agujero de perforación. La presencia de la cola hidrófoba en el agente de tratamiento modificador de superficie previene el hinchamiento y migración de las partículas de arcilla de la formación. De esta manera mediante la obstrucción de los capilares de la formación, el hinchamiento y migración de la arcilla de la formación pueden ser reducidos o impedidos mediante el uso del agente de tratamiento modificador de superficie que se divulga en el presente documento. La pérdida de permeabilidad en la formación es de esta manera minimizada para crear poca, si alguna, reducción en la tasa de flujo de los hidrocarburos.

[000106] En una realización preferida, el agente de tratamiento modificador de superficie se utiliza en el tratamiento de una formación de lutitas o una formación rica en arcilla a fin de recubrir la superficie de la formación para reducir la absorción del agua o el embebido de agua con la finalidad de reducir el hinchamiento.

[000107] La presencia de la cola hidrófoba del agente de tratamiento modificador de superficie impide la permeabilidad

del agua en las zonas saturadas de agua de una formación productora sin reducir la permeabilidad relativa al petróleo o al gas. Ya que la permeabilidad relativa es dependiente de la estructura y tamaño de los poros, la humectabilidad de la superficie de la formación y la presión capilar del agua en el interior de la formación, en algunos casos, tal como en donde la formación está caracterizada por poros más grandes, se puede mejorar la permeabilidad del agua y el petróleo. Con pequeñas superficies de poro, la cola hidrófoba del agente de tratamiento modificador de superficie acoplada indirectamente a la superficie mineral de la formación a través del anclaje no es relativamente dañina para la permeabilidad del petróleo. Por ejemplo, es en particular efectiva en las formaciones de roca arenosa saturadas con petróleo a la vez que exhibe habilidad para reducir la permeabilidad al agua sustancialmente en las zonas saturadas de agua.

[000108] Los agentes de tratamiento modificadores de superficie que se divulgan en el presente documento también pueden ser utilizados en el tratamiento de yacimientos ricos en gas o de gas condensado retrógrado y de esta manera presenta valor para los campos gas retrógrado mediante el incremento de la producción de condensado. En dichos yacimientos, la fracción final pesada de los gases puede ser precipitada en forma líquida de la solución en el gas conforme la presión del yacimiento en el interior del pozo es reducida por debajo del punto de condensación del gas. El líquido condensado drena en dirección descendente por gravedad cuando su saturación excede la saturación irreducible del condensado.

Con los gases retrógrados, los líquidos no pueden ser reabsorbidos en la fase gaseosa incluso si la presión es incrementada mediante una reducción en la tasa. Cuando un fluido de tratamiento de pozo que contiene el agente de tratamiento modificador de superficie que se divulga en el presente documento es bombeado en un pozo de gas retrógrado, la permeabilidad de la formación puede ser mantenida, y se minimiza la pérdida de condensado. De esta manera, a su vez, se minimiza la posibilidad de la formación de una emulsión entre los hidrocarburos precipitados y el agua invasora del fluido de tratamiento de pozo basado en agua. La presión por debajo del punto de condensación de los hidrocarburos puede por lo tanto ser mantenida. Al mejorar la permeabilidad de la formación a los hidrocarburos líquidos, la pérdida de líquidos condensados livianos se minimiza y los líquidos condensados livianos por lo tanto pueden ser más fácilmente desplazados.

[000109] Los agentes de tratamiento modificadores de superficie que se divulgan en el presente documento también pueden ser utilizados para incrementar la recuperación de la carga de agua. La presencia de la cola hidrófoba en el agente de tratamiento modificador de superficie provee recuperación incrementada del agua de retorno del pozo después de que el fluido de fracturamiento ha sido retornado 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 fue inyectado en el pozo. Esta aplicación es en particular útil en fracturas de lutitas que tienen un complejo de fracturas angostas con limitada

conductividad en donde por lo general se experimenta un bajo rango de valores de recuperación de fluido (30% o menos). Esta falta de recuperación es a menudo interpretada como que causa daño a la formación (a partir de los residuos de geles de polímero residual), lo que resulta en una producción disminuida de gas/petróleo. De esta manera, se puede interpretar que los métodos tal como se describen en la presente divulgación que resultan en agua recuperada incrementada desde la formación tipo lutitas reducen el daño a la formación, y por consiguiente incrementan la productividad del pozo. Por ejemplo, en un trabajo de fractura típico en una formación de lutitas Marcellus, 20.000 hasta 150.000 barriles de fluido de fracturamiento pueden ser bombeados en el pozo, dependiendo del número de etapas bombeadas.

[000110] La naturaleza hidrófoba del agente de tratamiento modificador de superficie puede además servir para el control de la condensación del agua en los poros de una región cercana a la perforación de pozo de una formación permeable. A menudo, la zona líquida formada a partir de la condensación de los hidrocarburos en el interior de un yacimiento de gas cercano a la perforación de pozo impide el flujo del gas, reduciendo la productividad del pozo con la formación de zonas de "bloques de agua" o "bancos de agua". La condensación del agua en los poros de una región cercana a la perforación de pozo de una formación permeable puede ser reducida por la presencia del agente de tratamiento modificador de superficie. La transferencia de fluido y el flujo de agua a través de los poros de la región cercana a la

perforación de pozo de la formación pueden ser controlados al inhibir la formación de un banco de agua mediante la cola hidrófoba del agente de tratamiento modificador de superficie.

[000111] El agente de tratamiento modificador de superficie puede además ser utilizado para incrementar la productividad de los pozos de inyección en una operación de lavado con agua. El agua del campo o salmuera del campo bombeada a través de uno o más pozos de inyección perforados en la formación causa el desplazamiento del petróleo en el interior de la formación y la mejora en la recuperación de los hidrocarburos. En una de las configuraciones, uno o más pozos de inyección puede estar separados uno de otro y perforados de modo que tengan la capacidad para dirigir el fluido de inyección que contiene el agente de tratamiento modificador de superficie en la dirección de uno o más pozos de producción y hacia la formación productora de hidrocarburos. La presencia de la cola de hidrocarburo en el agente de tratamiento modificador de superficie mejora la dirección del flujo de agua en el interior de la matriz de la formación subterránea. Conforme el fluido de inyección es bombeado en la formación, el agente de tratamiento modificador de superficie en el fluido de tratamiento de pozo hace que el agua sea redirigida a través de la formación. Para este efecto, los hidrocarburos son desplazados hacia el pozo o pozos de producción. Después de lo cual, los hidrocarburos serán producidos desde el pozo de producción hacia la superficie.

[000112] El agente de tratamiento modificador de superficie que se divulga en el presente documento puede

además ser utilizado en el tratamiento de las formaciones con arenas bituminosas. La recuperación convencional de los hidrocarburos desde los depósitos de petróleo pesado en el interior de las arenas bituminosas es en general llevada a cabo mediante la inyección de vapor de agua para reducir la viscosidad del crudo hasta el punto en donde éste puede llegar a los pozos de producción. El petróleo pesado está inmóvil a las temperaturas del yacimiento y por lo tanto el petróleo es por lo general calentado para reducir su viscosidad y movilizar el flujo de petróleo. El agente de tratamiento modificador de superficie mejora el flujo de petróleo y de esta manera la recuperación del petróleo desde las arenas bituminosas al minimizar el flujo de agua hacia los depósitos. La hidrofobicidad del agente de tratamiento modificador de superficie minimiza además la interferencia del vapor de agua en la remoción del petróleo desde los depósitos de arenas bituminosas.

[000113] En otra de las configuraciones, el agente de tratamiento modificador de superficie se utiliza en una operación de acidificación con el fin de incrementar la penetración del ácido en la formación. Ya que la cola de hidrocarburo del agente de tratamiento modificador de superficie está ya sea en o próximo a la cara de la formación, la reacción del ácido con la superficie de la formación es retardada. El ácido reactivo puede por lo tanto atacar la formación en las áreas más distantes del puerto de entrada del fluido de tratamiento. Por lo tanto puede resultar en una penetración más profunda del ácido en el pozo.

[000114] Además, el agente de tratamiento modificador de superficie se puede utilizar para detener el agua en una formación. En este sentido, el agente de tratamiento modificador de superficie encuentra particular aplicabilidad en el tratamiento de las formaciones matriciales que tienen partículas de grano más fino entre las partículas roca más grandes o las partículas de grano más fino en las cuales las partículas más grandes están incorporadas. La cola hidrófoba en el agente de tratamiento modificador de superficie reduce el influjo de agua hacia las formaciones matriciales caracterizadas por una baja permeabilidad. Además, las formaciones matriciales producen una gran cantidad de agua debido a un influjo de agua en la perforación de pozo. A través del tiempo, la cantidad o porcentaje del agua producida puede incrementarse lo que resulta en una correspondiente disminución en la producción de los hidrocarburos deseados, eventualmente haciendo además antieconómica la producción de los hidrocarburos desde el pozo. La cola de hidrocarburo indirectamente enlazada a la formación bloquea el flujo de agua en la formación o de otra forma suprime el influjo de agua. Esto resulta en tasas incrementadas en la producción de hidrocarburos y finalmente incrementa los yacimientos recuperables.

[000115] En una de las configuraciones, el agente de tratamiento modificador de superficie puede funcionar como un agente anti-microbiano pasivo con el fin de contrarrestar el desarrollo bacteriano principalmente causado por el nitrógeno y/o fósforo en el agua de la formación o en el interior del

fluido inyectado en la formación. La cola de hidrocarburo del agente de tratamiento modificador de superficie repele el fluido de la formación y de esta manera disminuye el tiempo de contacto del fluido en la formación. Esto previene la acumulación de las bacterias aeróbicas, bacterias anaeróbicas así como de otros microbios.

[000116] En otra de las configuraciones, el agente de tratamiento modificador de superficie se puede utilizar para inhibir de forma pasiva, controlar, prevenir o remover la deposición de escamas de óxido sobre o en el interior de la formación. La cola hidrófoba del agente de tratamiento modificador de superficie minimiza o disminuye la habilidad de dichos materiales para adherirse a la formación. Esto puede ser atribuible a la naturaleza hidrófoba de dichas escamas de óxido de minerales tales como las sales de calcio, bario, magnesio y similares incluyendo las escamas de óxido de sulfato de bario, sulfato de calcio, y carbonato calcio. Los compuestos pueden además tener aplicabilidad en el tratamiento de otras escamas de óxido inorgánicas, tales como las escamas de óxido de sulfuro de metal, tal como sulfuro de zinc, sulfuro de hierro, etc. Ya que dichas las escamas de óxido tienden a obstruir los espacios de los poros y reducir la porosidad y permeabilidad de la formación, el agente de tratamiento modificador de superficie que se describe en el presente documento mejora la permeabilidad de la formación.

[000117] Cuando se recubre sobre el sustrato de la formación que está en tratamiento, la naturaleza voluminosa de la cola de hidrocarburo del agente de tratamiento modificador

de superficie previene o controla la deposición de materiales particulados orgánicos sobre el sustrato de la formación, los finos son retornados a la superficie con el fluido. En adición, la adhesión del metal del agente de tratamiento modificador de superficie sobre la formación minimiza los sitios de adhesión para dichos materiales particulados orgánicos. De esta manera, los agentes de tratamiento modificadores de superficie se pueden utilizar para el control o prevención de la deposición de los materiales orgánicos (tales como parafinas y/o asfaltenos) en el interior de o sobre la formación. Dichos materiales sólidos y particulados son conocidos por impactar en forma negativa la eficiencia total de la completación de pozos y, tales como los inhibidores escamas de óxido, pueden precipitarse del agua producida y crear bloqueos en las trayectorias de flujo en el interior de la formación. La formación y la deposición de dichos contaminantes no deseados disminuyen la permeabilidad de la formación subterránea, reducen la productividad del pozo, y, en algunos casos, pueden bloquear completamente la sarta de tuberías del pozo.

[000118] El agente de tratamiento modificador de superficie puede además ser introducido en un pozo que no produce hidrocarburos con el fin de eliminar el agua salina. Esta aplicación se puede utilizar en aquéllos casos en donde las operaciones de lavado con agua no están en uso. En esta operación, el agua salina puede ser eliminada mediante la inyección de agua en los estratos permeables de baja presión por debajo del nivel del agua dulce en un pozo de eliminación

de agua salina.

[000119] La adhesión de un agente de tratamiento modificador de superficie sobre una formación subterránea es incrementada primero mediante el pre-tratamiento de la formación. En el pre-tratamiento, un fluido no acuoso es primero bombeado en el pozo que penetra la formación. El agente de tratamiento modificador de superficie es luego bombeado en el pozo. El acceso a los sitios para que el agente de tratamiento modificador de superficie se adhiera sobre la superficie de la formación subterránea es facilitado por el pre-tratamiento de la formación subterránea con el fluido no acuoso.

[000120] Se puede utilizar cualquier solvente no acuoso que tenga la capacidad de disminuir la saturación del agua e incrementar la recuperación del agua desde la superficie de la formación. Por lo general, el fluido no acuoso no contiene más de 18 átomos de carbono y puede estar compuesto de más de un solvente.

[000121] Los ejemplos de solventes no acuosos son los alcoholes, tal como un alcanol C1-C6 primario, secundario o terciario tal como metanol, etanol y propanol; hidrocarburos tal como aceite de parafina, aceite mineral, y un solvente hidrocarburo C4-C18 tal como hexano, isooctano, decano, xileno, n-pentano, n-hexano, etc.; hidrocarburos halogenados tales como hidrocarburos clorados o fluorados tal como cloruro de metileno; glicoles tal como etilenglicol y metilbutil etilenglicol; éteres C3-C18 incluyendo éteres heterocíclicos tal como tetrahidrofurano y éteres de alquilo tal como éter

monobutílico y éteres dialquílicos tal como éter dietílico, éter monobutílico; éteres de glicol tal como dipropilenglicol metil éter; compuestos perfluorados tal como tetrahidrofurano perfluorado; así como las mezclas de los mismos.

[000122] En una realización preferida, el fluido no acuoso es un solvente mutuo (definido como cualquier solvente soluble química y mutuamente en hidrocarburos y agua) tales como éteres de glicol y etilenglicol monobutiléter.

[000123] Una o más etapas de fluidos no acuosos pueden ser bombeadas en el pozo antes del bombeo del agente de tratamiento modificador de superficie. En donde más de una etapa de fluido no acuoso es bombeada en el pozo antes del bombeo del agente de tratamiento modificador de superficie, cada una de las etapas puede estar compuesta del mismo fluido no acuoso o por diferentes fluidos no acuosos. De esta manera, por ejemplo, la primera y segunda etapas de fluidos no acuosos bombeadas en el pozo pueden ambas ser de un hidrocarburo o la primera etapa puede ser un alcohol y la segunda etapa un hidrocarburo. En donde más de dos etapas de fluidos no acuosos son bombeadas en el pozo antes del bombeo del agente de tratamiento modificador de superficie, todas o más de una de las etapas pueden estar compuestas del mismo fluido no acuoso o cada una de las etapas puede estar compuesta de diferentes fluidos no acuosos y así sucesivamente.

[000124] Antes de bombear el fluido no acuoso en el pozo o entre el bombeo de las diferentes etapas de fluidos no acuosos en el pozo, la superficie de la formación puede ser

adicionalmente tratada con una solución alcalina tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

[000125] Cuando la formación es tratada con una solución salina, la formación es de manera preferible tratada con una o más subsiguientes etapas de fluido no acuoso antes del bombeo del agente de tratamiento modificador de superficie en el pozo. El bombeo de una solución alcalina en el pozo puede ser especialmente deseable en aquéllas formaciones compuestas de óxidos de metal con el fin de regenerar los sitios de adhesión para el agente de tratamiento modificador de superficie sobre la formación.

[000126] Las realizaciones preferidas de la presente divulgación ofrecen de esta manera ventajas sobre el arte previo y están bien adaptadas para llevar a cabo uno o más de los objetivos de la presente divulgación. Sin embargo, la presente divulgación no requiere todos los componentes y acciones que se describen en líneas previas y de ninguna forma está limitada a las realizaciones o métodos de operación descritos en líneas previas. Cualquiera de uno o más de los componentes, características y procesos anteriormente mencionados pueden ser empleados en cualquier configuración adecuada sin inclusión de otro de dichos componentes, características y procesos. De igual manera, la presente divulgación incluye características, capacidades, funciones, métodos, usos y aplicaciones adicionales que no se han tratado de manera específica en el presente documento pero son, o se harán, aparentes a partir de la descripción presentada en el presente documento, las figuras anexas y las reivindicaciones.

[000127] Todos los porcentajes que se enuncian en los Ejemplos se dan en términos de unidades de peso excepto cuando se indique de otra forma.

EJEMPLOS

[000128] Ejemplo 1. Núcleos de roca arenosa Berea midiendo 1,0" en diámetro y 1,5" en longitud y que tienen permeabilidad de nitrógeno de 200 md fueron evacuados con aire y luego saturados ya sea con 2% solución acuosa de cloruro de potasio (KCl) o fluido parafínico ISOPARTM de ExxonMobil Chemical Company. El núcleo fue luego instalado en un aparato de soporte de núcleo hidrostático. Aproximadamente 200 psi de presión de retorno fue aplicada al extremo de salida y aproximadamente 1.000 psi de esfuerzo de confinamiento (presión de sobrecarga) fue aplicada alrededor de todo el cilindro. La presión del esfuerzo de confinamiento simuló el esfuerzo en la formación barreno abajo. Cuando se satura con KCl, un flujo de fluido parafínico fue hecho fluir a través del núcleo con el fin de establecer una permeabilidad de línea base para el núcleo al petróleo seguido por un flujo de solución de KCl para establecer una permeabilidad de línea base al agua. Cuando se satura con el fluido parafínico, un flujo de la solución de KCl fue hecho fluir a través del núcleo con el fin de establecer una permeabilidad de línea base para el núcleo al agua seguido por un flujo de fluido parafínico para establecer una permeabilidad de línea base al petróleo. La caída de la presión fue medida a través de toda la longitud del núcleo y fue utilizada para calcular la

permeabilidad individual de línea base al agua y al petróleo.

[000129] En núcleos separados, cinco volúmenes de poro de fluidos sin mezclar de H1-F y Aculon E, 2% de los agentes de tratamiento en un solvente orgánico, los agentes de tratamiento que tienen un metal de transición enlazado a una cola de hidrocarburo fluorado, y AL-A, 2% de agente de tratamiento en un solvente orgánico que tiene un metal de transición enlazado a una cola hidrófoba, todos comercialmente disponibles de Aculon, Inc., fueron luego inyectados en sus respectivos núcleos y dejados reposar por aproximadamente una hora. Después del tratamiento, fue hecho fluir primero petróleo y fue realizada una comparación de permeabilidad al petróleo justo después del tratamiento versus la permeabilidad al petróleo antes del tratamiento. Después del petróleo, fue hecho fluir el agua midiendo la permeabilidad del agua en petróleo residual después del tratamiento y esto fue comparado con el agua justo antes del tratamiento. Como tal, el petróleo a saturación irreducible de agua y el agua a saturación de petróleo residual fueron medidos y la retención porcentual en la permeabilidad fue luego determinada.

[000130] La Figura 3 ilustra la recuperación porcentual del agua y la recuperación del petróleo de las pruebas para H1-F y Aculon E. La Figura 3 ilustra la recuperación de la permeabilidad del petróleo que es ligeramente mayor que la recuperación de la permeabilidad del agua. La Figura 3 también ilustra la recuperación porcentual del gas para ALA que es en exceso de 100%. La Figura 3 establece que el tratamiento del núcleo con un agente de tratamiento que tiene

un metal enlazado a una cola hidrófoba provee una tasa de retorno mejorada de los fluidos desde el pozo. Los datos demuestran además que el agente de tratamiento estabiliza el movimiento de los finos ya que una reducida permeabilidad sería observada si hubiera movimiento de finos. Además, la Figura 3 ilustra que el uso del agente de tratamiento reduciría el flujo de retorno de los sólidos a la superficie a la luz del incremento en la permeabilidad. Además, la falta de permeabilidad reducida evidencia un mínimo hinchamiento de la arcilla. De igual manera, la habilidad para producir fácilmente agua mediante el uso del agente de tratamiento provee un mínimo tiempo de permanencia para los microbios, las escamas de óxido así como también de los depósitos orgánicos tales como los asfaltenos. El incremento en la capacidad del yacimiento para transmitir los hidrocarburos ilustra la mejora en la recuperación de los hidrocarburos desde los depósitos en el interior de las arenas bituminosas. Además, el recubrimiento hidrófobo de la formación con el agente de tratamiento provee además la inhibición en la reactividad del ácido de modo que es posible una penetración más profunda del ácido en la formación.

[000131] Ejemplo 2. Aproximadamente 5 g de arcilla conteniendo 92% en peso de sílice (o cuarzo) y 8% en peso de montmorillonita (simulando la arcilla de perforación Wyoming) fue tratada con el fluido H1-F descrito en el Ejemplo 1 y colocada en un horno que tiene una temperatura de aproximadamente 150 °F en donde el solvente fue evaporado, dejando un recubrimiento del agente de tratamiento sobre la

arcilla. La arcilla no tratada también fue colocada en un horno y calentada bajo las mismas condiciones.

[000132] Las pruebas de tiempo de succión capilar fueron llevadas a cabo mediante la colocación de las muestras de arcilla sobre papel de filtro en el interior de un embudo y vertiendo agua a través del embudo. En ejemplos separados, el agua contuvo estabilizantes de arcilla - 2% en vol. de KCl, 1 gpt de ClayCare™ y 1 gpt Claytreat 3CTM (ClayCare y Claytreat son productos de Baker Hughes Incorporated). En un experimento comparativo, agua dulce fue vertida a través del embudo. Dos electrodos fueron acoplados al papel de filtro. Luego, fue medida la cantidad de tiempo entre el agua que primero contacta un electrodo sobre el papel y el agua que alcanza un segundo electrodo sobre el papel.

[000133] La Figura 4 ilustra la cantidad de tiempo para que el agua dulce alcance el segundo electrodo el cual es casi seis veces menos que cuando la arena fue tratada con H1-F respecto a la arena sin tratar con H1-F. Este tiempo se reduce además cuando el agua contuvo estabilizantes de arcilla - KCl, ClayCare y Claytreat 3C. Los datos demuestran que la arcilla tratada con H1-F inhibe el hinchamiento de la arcilla.

[000134] Ejemplo 3. Las pruebas de permeabilidad fueron llevadas a cabo en núcleos sintéticos compuestos 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. Los núcleos sintéticos que fueron de 1,0" en diámetro y 2,0" en longitud y teniendo una permeabilidad de nitrógeno de 100 md fueron saturados con 2% solución acuosa de cloruro de potasio

(KCl). Los núcleos fueron luego instalados en un aparato de soporte de núcleo hidrostático. Aproximadamente 200 psi de presión de retorno fue aplicada al extremo de salida y aproximadamente 1.000 psi de esfuerzo de confinamiento (presión de sobrecarga) fue aplicado alrededor de todo el cilindro. La presión del esfuerzo de confinamiento simula el esfuerzo en la formación barreno abajo. Luego, fue hecho fluir el fluido parafínico ISOPARTM a través de los núcleos con el fin de establecer una permeabilidad de línea base para los núcleos al petróleo. Cuando se satura con el fluido parafínico, un flujo de la solución de KCl fue hecho fluir a través de los núcleos. La caída de la presión fue medida a través de toda la longitud de los núcleos y fue utilizada para calcular la permeabilidad individual de línea base al agua y al petróleo.

[000135] En núcleos separados se inyectó cinco volúmenes de poro de un fluido puro de H1- F, Aculon E y AL-A y los fluidos se dejaron reposar por aproximadamente una hora. Después del tratamiento, el fluido parafínico fue hecho fluir a través de cada uno de los núcleos y luego se midió la permeabilidad al petróleo a la saturación de agua irreducible y luego se determinó la retención porcentual en permeabilidad. Después del petróleo, se hizo fluir el agua midiendo la permeabilidad del agua en petróleo residual después del tratamiento y esto fue comparado con el agua inmediatamente antes del tratamiento. Como tal, se midieron el petróleo en saturación de agua irreducible y el agua en saturación de petróleo residual y se determinó luego la retención porcentual

en permeabilidad.

[000136] Los datos se ilustran en la Figura 5 en donde la falta de reducción en la permeabilidad demuestra la ausencia de movimiento de los finos.

[000137] Ejemplo 3. El efecto de los agentes de tratamiento modificadores de superficie sobre el agua e hidrocarburos fue determinado para tres sustratos. Cada uno de los agentes de tratamiento modificadores de superficie tuvo una cola hidrófoba y un anclaje. El anclaje a través de un enlace covalente asegura el agente de tratamiento modificador de superficie sobre la superficie del sustrato. Los agentes de tratamiento modificadores de superficie fueron H1-F y Aculon E [que comprende 2% de un agente de tratamiento que tiene un metal de transición (anclaje) enlazado a una cola de hidrocarburo fluorado en un solvente orgánico] y AL-B [que comprende 2% de un organofosfonato (anclaje) que tiene una cola hidrófoba de hidrocarburo polimérico en una mezcla de solvente orgánico]; todos comercialmente disponibles de Aculon, Inc. Aculon-E y AL-B exhibieron tanto propiedades hidrófobas como oleófobas mientras que H1-F exhibió propiedades hidrófobas solamente.

[000138] El agente de tratamiento modificador de superficie fue rociado sobre un portaobjetos de vidrio (que tiene una superficie más homogénea que la roca natural), un núcleo de roca arenosa Ohio y un núcleo de roca arenosa Berea para proveer un recubrimiento de aproximadamente 1 hasta 10 nm de espesor. Los núcleos de roca arenosa Ohio y roca arenosa Berea fueron de aproximadamente 1,0" en diámetro y 1,5" en

longitud. El anclaje del agente de tratamiento modificador de superficie reaccionó con los óxidos en la superficie del sustrato. Como resultado, el agente de tratamiento modificador de superficie se adhirió de forma covalente sobre la superficie del sustrato. Las muestras fueron luego mantenidas en un horno a 150 F hasta que estuvieron completamente secas para remover el solvente. Después de ser modificadas, todas las superficies de los sustratos fueron hidrófobas. El ángulo de contacto y el ángulo de deslizamiento (o rodamiento) fueron luego determinados y usados como la medida primaria de desempeño. El ángulo de contacto demuestra las características de humectabilidad de la superficie mientras que el ángulo de deslizamiento e histéresis del ángulo de contacto caracterizaron la facilidad de rodar el fluido desde el sustrato.

Portaobjetos de vidrio. La Tabla I muestra los ángulos de contacto obtenidos tanto con el agua como con el fluido parafínico ISOPARLTM (petróleo simulado Isopar-L). Tal como se demostró, AL-B fue el más oleóphobo y la cantidad de hidrofobicidad impartida por cada uno de los tres agentes de tratamiento modificadores de superficie fue aproximadamente la misma. El vidrio tratado con Aculon E tuvo un ángulo de deslizamiento de 20°, mientras que las superficies modificadas utilizando H1-F y AL-B exhibieron una gran histéresis del ángulo de contacto con el agua. Las gotas de los fluidos permanecieron ancladas en la superficie incluso a un ángulo de rotación de 90°. El ángulo de deslizamiento utilizando Isopar-L fue de 8 a 10° cuando se utilizó H1-F como el agente

de tratamiento modificador de superficie, 30° para AL-B y poco rodamiento para Aculon E. En este último caso la histéresis entre los ángulos de avance (frente de las gotas de líquido) y de retroceso (extremo posterior) fue grande y la gota permanece anclada sobre la superficie del vidrio modificado. El comportamiento de humectabilidad se detalla 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 petróleo.

Tabla I

[000139] Roca arenosa Ohio. Las mediciones del ángulo de contacto y ángulo de deslizamiento para la roca arenosa Ohio se demuestran en la Tabla II a continuación:

<i>Modificador de Superficie</i>	<i>Ángulo de contacto (Agua)</i>	<i>Ángulo de Contacto (IsoparL)</i>
Ninguno	36	Estado humectante
H1-F	95	10
E	83	48
AL-B	97	58

Tabla II

<i>Modificador de Superficie</i>	<i>Fluido</i>	<i>Energía superficial (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 anclaje Pasante*
H1-F	IsoparL	NA	NA	
E	Agua	extremadamente baja, no puede ser calculada	7,81 ± 0,01	17-20

E	IsoparL	28,12 ± 0,02	58,20 ± 0,03	Pasante**
AL-B	Agua	1,67 ± 0,01	11,10 ± 0,01	Efecto de anclaje
AL-B	IsoparL	12,49 ± 0,04	37,34 ± 0,06	Pasante***

* El vidrio de superficie modificada tuvo un ángulo de deslizamiento muy bajo (7 a 10°)

** La gota de IsoparL permaneció anclada sobre el vidrio modificado con E

*** El ángulo de rodamiento 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 de 147° y la energía superficial fue de 1,67 mJ/m². Sin embargo, la histéresis entre los ángulos de avance y de retroceso en el rango de 20 hasta 40° conduce a un efecto de anclaje y retención de la gota de agua aun cuando la muestra fue hecha rotar a 90°. Los estudios de adsorción también demostraron que cuando la roca arenosa fue tratada, el agua no fluyó a través de la piedra. Después de 30 minutos la gota de agua estaba aún sobre la superficie de la roca arenosa modificada, mientras que para la roca arenosa Ohio de control el agua pasó de manera instantánea. Cuando se utilizó Aculon E como el agente de tratamiento modificador de superficie, el ángulo de contacto del agua con la superficie de la roca fue de 153°. La energía superficial fue muy baja. En este caso, la interacción entre el soporte y el agua fue menor que aquella de la punta de la pipeta de dispensación y el agua. La gota tuvo que ser suficientemente grande de modo que su peso le permitió ser removida de la punta de la pipeta. En este caso, se observó un ángulo de deslizamiento de 17 a 20°. Conforme

la muestra quedó plana, el agua fluyó más fácilmente fuera de la superficie de la roca con el incremento en el tamaño de la gota. Ninguna adsorción de la gota de agua quedó sobre la superficie de la roca.

[000140] La oleofobicidad de la superficie tratada con el agente de tratamiento modificador de superficie fue determinada con Isopar-L. Cuando el agente de tratamiento modificador de superficie fue H1-F, se observó que Isopar-L pasa por la superficie de manera instantánea. El ángulo de contacto con la roca arenosa modificada con AL-B fue de 60° . La adsorción a través del núcleo de la roca arenosa fue más lenta que en el caso de H1-F pero se observó que el núcleo es muy permeable a Isopar-L. Las propiedades de la superficie de las rocas arenosas modificadas se presentan en la Tabla II. (La energía superficial y el trabajo de adhesión representan cuán fácil es remover una gota del fluido perpendicular a las superficies mientras que el ángulo de deslizamiento representa la facilidad de movimiento del fluido en forma tangencial a la superficie y representa el movimiento del fluido a través de un medio poroso). Los datos muestran conclusiones similares tal como se observó con los portaobjetos de vidrio modificados, es decir, el movimiento de agua fue más fácil cuando el agente de tratamiento modificador de superficie fue Aculon E mientras que H1-F proporcionó un mejor flujo de los hidrocarburos (debido a la baja energía superficial de la superficie). Es probable que una reducción en la aspereza de las superficies contribuya a una disminución en el arrastre y a un flujo mejorado del hidrocarburo.

Tabla III

<i>Modificador de Superficie</i>	<i>Fluido</i>	<i>Energía Superficial (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 anclaje
H1-F	IsoparL	NA	NA	Pasante*
E	Agua	extremadamente baja, no puede ser calculado	7,81 ± 0,01	17-20
E	IsoparL	28,12 ± 0,02	58,20 ± 0,03	Pasante**
AL-B	Agua	1,67 ± 0,01	11,10 ± 0,01	Efecto de anclaje
	IsoparL	12,49 ± 0,04	37,34 ± 0,06	Pasante***

* El vidrio de superficie modificada tuvo un ángulo de rodamiento muy bajo (7 a 10°)

** La gota de Isopar-L permaneció anclada sobre el vidrio modificado con E

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

[000141] Roca arenosa Berea. La roca arenosa Berea mostró el mismo comportamiento hidrófobo que la roca arenosa Ohio. No se pudo medir ningún ángulo de contacto utilizando Isopar-L. Para el petróleo la absorción fue muy rápida. La absorción de AL-B fue un poco más lenta que H1-F. Las propiedades hidrófobas y los resultados de la energía superficial se presentan en la Tabla IV en 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 Superficial	Trabajo de Adhesión (mJ/m ²)
H1-F	122,83	10,15	33,33
AL-B	143,11	2,5	14,58

Tal como se ilustra en las Tabas I, II, III y IV, las superficies de los sustratos modificados con los agentes de tratamiento modificadores de superficie descritos proveen un flujo mejorado de los hidrocarburos producidos.

[000142] Ejemplo 4. Los estudios de longevidad se llevaron a cabo utilizando portaobjetos de vidrio y portaobjetos de vidrio modificados mantenidos en salmuera (2% KCl, 11,6 ppg de CaCl₂, 19,2 ppg de ZnBr₂, 12,5 ppg de NaBr, 13 ppg de CaBr₂/CaCl₂) por cinco meses y roca arenosa mantenida en agua producida por un mes. Se utilizó Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) a fin de determinar la uniformidad de las superficies. Varios portaobjetos de vidrio fueron mantenidos en el mismo fluido y cada mes un portaobjetos fue removido y analizado. El portaobjetos fue luego lavado con agua desionizada y secado y luego probado por su hidrofobicidad. Las superficies modificadas con H1-F y Aculon E demostraron 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 periodo de cinco meses, el ángulo de deslizamiento para el sustrato modificado con H1-F disminuyó hasta 4°.

[000143] Los métodos que se pueden describir en líneas previas o ser reivindicados en el presente documento y

cualesquier otros métodos que puedan caer dentro del alcance de las reivindicaciones anexas pueden ser llevados a cabo en cualquier orden adecuado deseado y no están necesariamente limitados a ninguna secuencia que se describe en el presente documento o que pueda ser listada en las reivindicaciones anexas. Además, los métodos de la presente divulgación no necesariamente requieren el uso de las realizaciones particulares mostradas y descritas en el presente documento, pero igual manera se pueden aplicar con cualquier otra estructura, forma y configuración de componentes adecuados.

[000144] Ejemplo 5. Se determinó primero un método efectivo para depositar las monocapas autoensambladas de un agente de tratamiento modificador de superficie sobre una superficie de óxido. El agente de tratamiento modificador de superficie tuvo una cola hidrófoba y un sitio de anclaje. El sitio de anclaje a través de un enlace covalente asegurado al agente de tratamiento modificador de superficie sobre la superficie del sustrato. El agente de tratamiento modificador de superficie exhibió propiedades hidrófobas y estaba comercialmente disponible de Aculon, Inc. como H1-F [que comprende 2% de un agente de tratamiento que tiene un metal de transición (anclaje) enlazado a una cola de hidrocarburo fluorado en un solvente orgánico]. En la primera prueba, Prueba A, un portaobjetos de vidrio limpio y seco fue directamente modificado con la monocapa rociando la superficie del portaobjetos con H1-F. En la segunda prueba, Prueba B, la superficie de un portaobjetos de vidrio fue humedecida con una película delgada de agua. Luego se aplicó H1-F sobre el

recubrimiento. En la tercera prueba, Prueba C, la superficie del portaobjetos de vidrio fue humedecida con una película delgada de fluido parafínico ISOPAR-LTM, un producto de ExxonMobil Chemical Company. El petróleo simulado ISOPAR-L humedeció los yacimientos. Luego se aplicó H1-F sobre el portaobjetos.

[000145] Después de la aplicación del nanorecubrimiento, se dejó luego cada una de las muestras por aproximadamente cinco minutos para que se produzca la reacción en las superficies. La superficie fue luego secada. Luego se puso una gota de agua sobre la superficie. Si la gota se propagó sobre la superficie entonces se concluye que la calidad del enlazamiento es inaceptable. Si la muestra demostró hidrofobicidad, entonces se concluye que el recubrimiento es exitoso. La Prueba A demostró hidrofobicidad mientras que la Prueba B y la Prueba C no lo hicieron. Se concluyó que los portaobjetos de vidrio no fueron modificados de forma exitosa y no se mejoró la habilidad del agente de tratamiento modificador de superficie de adherirse sobre la superficie.

[000146] Cuando se repitió la Prueba B y el portaobjetos fue mantenido expuesto al aire por un periodo de tiempo con el fin de que ocurra la evaporación completa del líquido. Se aplicó luego HF-1 al portaobjetos de vidrio. El vidrio de superficie modificada fue luego señalado por exhibir hidrofobicidad. No se observó interacción de la superficie oleosa de la Prueba C. Se concluyó que la eficiencia de adhesión de la monocapa será muy baja cuando la superficie de la roca que está siendo tratada fue expuesta al petróleo o a

una gran cantidad de agua. Se concluyó además que la superficie de la roca que está siendo tratada podría necesitar estar seca y limpia de material orgánico así como también de otros contaminantes con el fin de que el agente de tratamiento modificador de superficie tenga el mejor acceso al sitio de unión de la roca.

[000147] Ejemplo 6. Se utilizaron dos núcleos de roca arenosa Berea que miden 1,0" en diámetro y 1,5" en longitud. El primer núcleo tuvo una permeabilidad al nitrógeno de 804 md y el segundo núcleo tuvo una permeabilidad al nitrógeno de 773 md. Ambos núcleos exhibieron una porosidad de aproximadamente 20%. Ambos núcleos fueron evacuados con aire y luego saturados con ya sea 2% solución acuosa de cloruro de potasio (KCl) o fluido parafínico ISOPARTM. Los núcleos fueron luego instalados en un aparato portanúcleos hidrostático. Se aplicó aproximadamente 200 psi de presión de retorno en el extremo de salida y aproximadamente 1.000 psi de esfuerzo de confinamiento (presión de sobrecarga) se aplicó alrededor de todo el cilindro. La presión de esfuerzo de confinamiento simuló el esfuerzo en la formación barreno abajo.

[000148] El primer núcleo no fue sometido a un prelavado pero fue saturado en petróleo. La permeabilidad inicial para el petróleo y el agua fue determinada en la dirección de la producción. Primero la permeabilidad al agua en petróleo residual fue determinada haciendo fluir agua a través del núcleo hasta que se estabilizó la presión diferencial. El petróleo fue luego hecho fluir a través del núcleo y la permeabilidad para el petróleo fue determinada hasta que hubo

agua irreducible a presión diferencial estable. El núcleo fue luego tratado con un agente de tratamiento modificador de superficie que exhibe tanto propiedades hidrófobas como oleófobas y está comercialmente disponible de Aculon, Inc. Como Aculon-E [que comprende 2% de un agente de tratamiento que tiene un metal de transición (anclaje) enlazado a una cola de hidrocarburo fluorado en un solvente orgánico] en la dirección de la inyección. Finalmente, la permeabilidad al petróleo y al agua fue establecida nuevamente en la dirección de la producción. Se repitieron y determinaron ambos ciclos de permeabilidad para el agua y el petróleo. Luego se calculó el % de recuperación de la permeabilidad.

[000149] El segundo núcleo fue prelavado saturándolo en 2% KCl. La permeabilidad inicial para el petróleo y el agua se determinó en la dirección de la producción. La permeabilidad al agua en petróleo residual se determinó primero haciendo fluir agua a través del núcleo hasta que se estabilizó la presión diferencial. El petróleo fue luego hecho fluir a través del núcleo hasta que se estableció agua irreducible a presión diferencial estable. Luego se determinó la permeabilidad. Esto fue seguido por una inyección de 10 volúmenes de poro de metanol conforme el prelavado fue hecho fluir a través del núcleo. La muestra fue luego tratada con el Aculon-E en la dirección de la inyección. La permeabilidad para el petróleo y agua fue luego establecida nuevamente en la dirección de la producción. Ambos ciclos de permeabilidad para el agua y el petróleo fueron repetidos y determinados. Luego fue calculado el % de recuperación de la permeabilidad.

[000150] La Figura 6 muestra los resultados obtenidos para la recuperación de la permeabilidad. Tal como se ilustra, la recuperación del agua se incrementó desde 106% para el primer núcleo (sin prelavado) hasta 548% para el segundo núcleo (prelavado). Esto demuestra una mejor eficiencia para la adhesión del agente de tratamiento modificador de superficie cuando el núcleo es prelavado. La recuperación para el petróleo permaneció esencialmente similar con o sin prelavado.

[000151] Los métodos que pueden ser descritos en líneas previas o reivindicados en el presente documento y cualesquier otros métodos que pueden caer dentro del alcance de las reivindicaciones anexas pueden ser llevados a cabo en cualquier orden adecuado deseado y no están necesariamente limitados a ninguna secuencia que se describe en el presente documento o conforme puede ser listada en las reivindicaciones anexas. Además, los métodos de la presente divulgación no necesariamente requieren el uso de las realizaciones particulares que se muestran y describen en el presente documento, pero de igual manera se pueden aplicar con cualquier otra estructura, forma y configuración de componentes adecuados.

[000152] Mientras que se han mostrado y descrito realizaciones ejemplares de la presente divulgación, muchas variaciones, modificaciones y/o cambios del sistema, aparato y métodos de la presente divulgación, tal como en los componentes, detalles de construcción y operación, disposición de partes y/o métodos de uso, son posibles, contemplados por

el solicitante(s) de la patente, dentro del alcance de las reivindicaciones anexas, y pueden ser realizados y utilizados por una persona con conocimientos en la técnica sin alejarse del espíritu o enseñanzas de la presente divulgación y el alcance de las reivindicaciones anexas. De esta manera, toda la materia objeto en el presente documento enunciada o mostrada en las figuras anexas debe ser interpretada como ilustrativa, y el alcance de la presente divulgación y las reivindicaciones anexas no deberá estar limitado a las realizaciones descritas y mostradas en el presente documento.

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

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

a) bombear en la formación un agente de tratamiento modificador de superficie que tiene un anclaje metálico y una cola hidrófoba; y

b) unir el metal del anclaje metálico del agente de tratamiento modificador de superficie a la formación silícea o el metal, M, de la formación subterránea que contiene óxido de metal (M).

2. El método de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque la cola hidrófoba del agente de tratamiento modificador de superficie comprende un material hidrófobo de organosilicio, un hidrocarburo fluorado o tanto un material hidrófobo de organosilicio como un hidrocarburo fluorado y caracterizado además porque el metal está enlazado a la cola hidrófoba.

3. El método de acuerdo con la Reivindicación 2, caracterizado porque el material hidrófobo de organosilicio es un silano, polisiloxano o un polisilazano.

4. El método de acuerdo con la Reivindicación 2, caracterizado porque el metal del agente de tratamiento modificador de superficie es un metal del Grupo 3, 4, 5, o 6.

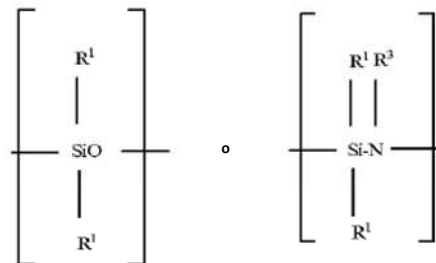
5. El método de acuerdo con la Reivindicación 4, caracterizado porque el metal del agente de tratamiento

modificador de superficie se selecciona del grupo que consiste de Ti, Zr, La, Hf, Ta, W y Nb.

6. El método de acuerdo con la Reivindicación 2, caracterizado porque el material hidrófobo de organosilicio tiene una fórmula seleccionada de:



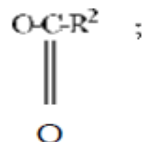
o un organo(poli)siloxano u organo(poli)silazano de la fórmula:



en donde:

R^1 son idénticos o diferentes y son un radical hidrocarburo o hidrocarburo sustituido que contiene desde 1 hasta 100 átomos de carbono;

A es hidrógeno, halógeno, OH, OR^2 o



B es NR^3_{3-y} ;

R^2 es un radical hidrocarburo o hidrocarburo sustituido que contiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono;

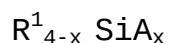
R^3 es hidrógeno o R^1 ;

x es 1, 2 o 3; e

y es 1 o 2.

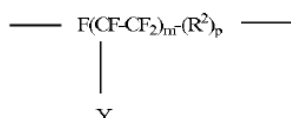
7. El método de acuerdo con la Reivindicación 2, caracterizado porque el material hidrófobo de organosilicio es

de la fórmula



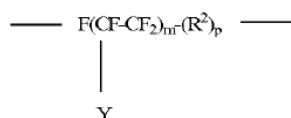
caracterizado porque R^1 es un hidrocarburo sustituido con flúor y A es OR^2 .

8. El método de acuerdo con la Reivindicación 6, caracterizado porque el hidrocarburo fluorado es de la estructura:



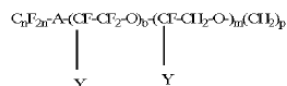
en donde Y es F o C_nF_{2n+1} ; m es de 4 hasta 20 y n es de 1 hasta 6; R^2 es alquilo que contiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono y p es de 0 hasta 18.

9. El método de acuerdo con la Reivindicación 2, caracterizado porque R^1 es de la estructura:



en donde Y es F o C_nF_{2n+1} ; m es de 4 hasta 20 y n es de 1 hasta 6; R^2 es alquilo que contiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono y p es de 0 hasta 18.

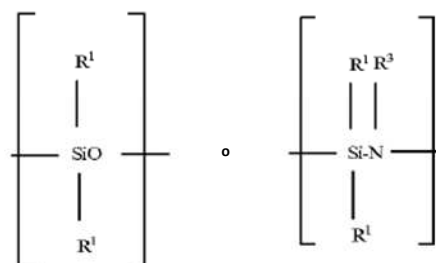
10. El método de acuerdo con la Reivindicación 6, caracterizado porque el hidrocarburo sustituido con flúor es de la estructura:



en donde A es un radical oxígeno o un enlace químico; n es de 1 hasta 6, y es F o C_nF_{2n} ; b es por lo menos 1; m es de 0 hasta 6 y p es de 0 hasta 18.

11. El método de acuerdo con la Reivindicación 2, caracterizado porque el material hidrófobo de organosilicio es un organo(poli)siloxano o un organo(poli)silazano.

12. El método de acuerdo con la Reivindicación 11, caracterizado porque el organo(poli)siloxano o un organo(poli)silazano tiene unidades de la fórmula:



en donde R^1 son idénticos o diferentes y son un radical hidrocarburo o hidrocarburo sustituido que contiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 12 átomos de carbono; y R^3 es hidrógeno o R^1 .

13. El método de acuerdo con la Reivindicación 12, caracterizado porque el material hidrófobo de organosilicio contiene unidades adicionales de la fórmula: R^5SiO_2 en donde R^5 es halógeno.

14. El método de acuerdo con la Reivindicación 11, caracterizado porque el organo(poli)siloxano y el organo(poli)silazano tienen un peso molecular promedio en número de por lo menos 400.

15. El método de acuerdo con la Reivindicación 14, caracterizado porque el organo(poli)siloxano y el organo(poli)silazano tienen un peso molecular promedio en número entre desde aproximadamente 1000 hasta aproximadamente 5.000.000.

16. El método de acuerdo con la Reivindicación 2, caracterizado porque por lo menos una de las siguientes condiciones prevalece:

(a) el agente de tratamiento modificador de superficie altera la energía superficial de la formación;

(b) el agente de tratamiento modificador 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 de retorno desde la superficie de la formación subterránea hacia el pozo de producción;

(d) el agente de tratamiento modificador de superficie es un agente anti-microbiano pasivo y minimiza o previene la retención de agua en la superficie de la formación subterránea;

(e) el agente de tratamiento modificador de superficie inhibe de forma pasiva o controla la deposición de escamas de óxido sobre o en el interior de la formación subterránea;

(f) el agente de tratamiento modificador de superficie previene de forma pasiva o controla la deposición de materiales particulados orgánicos sobre o en el interior de la superficie de la formación subterránea;

(g) el agente de tratamiento modificador de superficie disminuye el hinchamiento de la arcilla en el interior de la formación subterránea;

(h) el tratamiento modificador de superficie

incrementa la permeabilidad relativa de la formación al petróleo/gas con respecto al agua, previniendo de esta manera la acumulación de agua pasada la superficie de la formación;

(i) el pozo es un yacimiento de gas condensado retrógrado y el agente de tratamiento modificador de superficie minimiza la condensación en el interior del yacimiento a la vez que mantiene la permeabilidad del yacimiento;

(j) el pozo es un pozo de gas o petróleo y el agente de tratamiento modificador de superficie mejora la cantidad de agua de retorno y agua producida desde el pozo a continuación de la completación de una operación de tratamiento de pozo;

(k) el agente de tratamiento modificador de superficie está dentro de un fluido de relleno;

(l) el agente de tratamiento modificador de superficie está dentro de un fluido de tratamiento de pozo y el fluido de tratamiento de pozo es bombeado en el pozo a una presión suficiente para crear o ampliar una fractura en la formación subterránea;

(m) el agente de tratamiento modificador de superficie es dispersado en un fluido de tratamiento de pozo;

(n) el agente de tratamiento modificador de superficie controla la condensación del agua en los poros de la región cercana a la perforación de pozo de la formación subterránea;

(o) la formación es una formación de arenas bituminosas y el agente de tratamiento modificador de superficie mejora la recuperación de los hidrocarburos desde

los depósitos en el interior de las arenas bituminosas;

(p) la formación subterránea es sometida a acidificación y el agente de tratamiento modificador de superficie incrementa la penetración del ácido en la formación; o

(q) la formación subterránea es una formación matricial y el agente de tratamiento modificador de superficie reduce el influjo de agua hacia la formación.

17. El método de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque el agente de tratamiento modificador de superficie es de la fórmula J-K, caracterizado porque K es el anclaje metálico y es un metal que contiene un ligando orgánico y J es la cola hidrófoba y está directa o indirectamente enlazada al metal que contiene el ligando orgánico y que comprende además alinear el agente de tratamiento modificador de superficie a la formación subterránea.

18. Un método para el tratamiento de una formación subterránea silícea o que contiene óxido de metal penetrada por un pozo que comprende:

(a) bombear en la formación un agente de tratamiento modificador de superficie comprendiendo el producto de un ligando orgánico que contiene metal y un material hidrófobo que contiene organosilicio caracterizado porque el metal del ligando orgánico que contiene metal se selecciona del grupo que consiste de un metal del Grupo 3, 4, 5 o 6 y el ligando orgánico del ligando orgánico que contiene metal se selecciona del grupo que consiste de alcóxidos, haluros, ceto ácidos,

aminas y acrilatos;

(b) adherir el agente de tratamiento modificador de superficie a la formación.

19. El método de acuerdo con la Reivindicación 18, caracterizado porque el ligando de oxígeno del ligando orgánico que contiene metal es un alcóxido o éster.

20. El método de acuerdo con la Reivindicación 2, caracterizado porque la formación subterránea es una formación de carbonato o una formación de roca arenosa.

21. El método de acuerdo con la Reivindicación 2, caracterizado porque la formación que contiene óxido de metal contiene aluminio.

22. El método de acuerdo con la Reivindicación 1, que comprende además producir hidrocarburos desde el pozo y reducir la resistencia de rozamiento durante la producción de los hidrocarburos.

23. El método de acuerdo con la Reivindicación 22, caracterizado porque el ángulo de deslizamiento del fluido sobre la superficie del sustrato tratado con el agente de tratamiento modificador de superficie es menor que el ángulo de deslizamiento del fluido sobre una superficie de un sustrato no tratado sustancialmente similar.

24. El método de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque antes de bombear el agente de tratamiento modificador de superficie en el pozo, se reduce el agua saturada en la superficie de la formación subterránea silícea o que contiene óxido de metal (M) mediante el bombeo de un fluido no acuoso en el pozo.

25. El método de acuerdo con la Reivindicación 24, que comprende además remover el agua desde la superficie de la formación subterránea.

26. El método de acuerdo con la Reivindicación 1, que comprende además formar un montaje de una sola capa o de múltiples capas mediante la auto-alineación de la cola hidrófoba.

27. Un método para el tratamiento de una formación subterránea silícea o que contiene óxido de metal (M) penetrada por un pozo que comprende:

(a) bombear en el pozo un fluido de tratamiento que comprende un agente de tratamiento modificador de superficie que tiene un anclaje y una cola; y

(b) unir el agente de tratamiento modificador de superficie sobre la superficie de la formación subterránea mediante la formación de un montaje de una sola capa o de múltiples capas mediante la auto-alineación de la cola caracterizado porque antes de la etapa (a) la cantidad de sitios para que el agente de tratamiento modificador de superficie se adhiera sobre la superficie de la formación subterránea se incrementa mediante el pre-tratamiento de la formación subterránea con un fluido no acuoso.

28. El método de acuerdo con la Reivindicación 27, caracterizado porque después de bombear el fluido no acuoso en el pozo y antes de bombear el agente de tratamiento modificador de superficie, la superficie de la formación subterránea silícea o que contiene óxido de metal es tratada mediante el bombeo en el pozo de una solución salina.

29. El método de acuerdo con la Reivindicación 28, caracterizado porque la solución salina es una solución alcalina de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

30. El método de acuerdo con la Reivindicación 28, caracterizado porque después de bombear de la solución salina y antes de bombear el agente de tratamiento modificador de superficie en el pozo, la superficie de la formación subterránea silícea o que contiene óxido de metal es tratada mediante el bombeo de un segundo fluido no acuoso en el pozo.

31. El método de acuerdo con la Reivindicación 30, caracterizado porque el fluido no acuoso de la etapa (a) y/o el segundo fluido no acuoso es un hidrocarburo, un alcohol, un glicol, un éter de glicol o una mezcla de los mismos

32. El método de acuerdo con la Reivindicación 2, caracterizado porque la etapa (b) comprende unir el agente de tratamiento modificador de superficie a una superficie de la formación subterránea mediante la formación de ya sea (i) un enlace covalente $\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{Si}$ entre el anclaje y una formación silícea; o (ii) un enlace covalente $\text{O}-\text{Y}-\text{O}-\text{M}$ entre el anclaje y una formación que contiene óxido de metal caracterizado porque Y es el metal del anclaje metálico y M es el metal de la formación que contiene óxido de metal.

33. El método de acuerdo con la Reivindicación 32, que comprende además reducir el rozamiento de un fluido en el interior del pozo.

34. El método de acuerdo con la Reivindicación 33, caracterizado porque el ángulo de deslizamiento del fluido sobre la superficie de la formación subterránea tratada con el

agente de tratamiento modificador 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 modificador 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

503054267

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: 034134/0896
NUMBER OF PAGES: 10

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

DOCKET NUMBER: 31701

ASSIGNOR:

LANT, KIMBERLY

DOC DATE: 10/28/2014

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: 14491905

FILING DATE: 09/19/2014

PATENT NUMBER:

ISSUE DATE:

TITLE: METHOD OF USING SURFACE MODIFYING METALLIC 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 Metallic Treatment Agents to Treat Subterranean Formations**” was filed on September 19, 2014 as U.S. patent application serial no. 14/491,905 which application claims the benefit of provisional U.S. patent application serial no. 61/880,840, as 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 as filed on May 6, 2014; and provisional U.S. application serial no. 62/007,708 as filed on June 4, 2014, (the utility application and the provisional applications being collectively referred to as “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 28th day of October, 2014.

Kimberly Lant
Kimberly Lant

STATE OF TEXAS

§

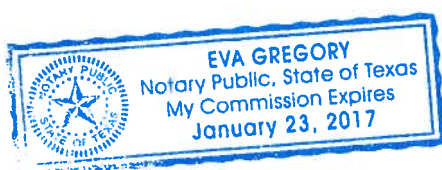
§

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 28th day of October, 2014.



Eva Gregory

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

§

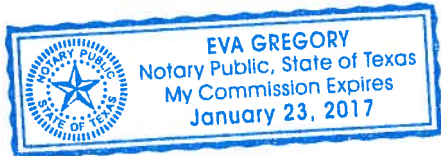
§

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.

J B C
James B. Crews

STATE OF TEXAS

§

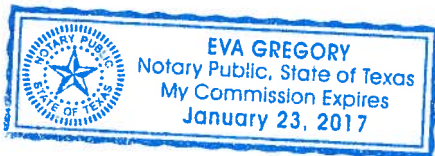
§

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.



Eva Gregory
NOTARY PUBLIC IN AND FOR
THE STATE OF TEXAS

EXECUTED THIS 31st day of October, 2014.



Hoang Le

STATE OF TEXAS

§

§

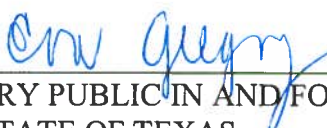
COUNTY OF HARRIS

§

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
Terry D. Monroe

STATE OF TEXAS

§

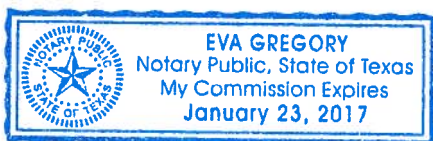
§

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.



Eva Gregory
NOTARY PUBLIC IN AND FOR
THE STATE OF TEXAS

EXECUTED THIS 31 day of Oct., 2014.

Qi Qu
Qi Qu

STATE OF TEXAS

§

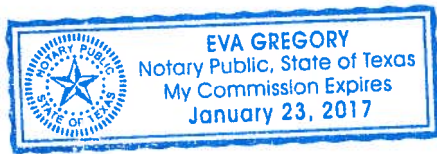
§

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

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

2727 ALLEN PARKWAY,

503054267

OFICINA 1000

HOUSTON, TX 77019

OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS

NOTIFICACIÓN DE REGISTRO DEL DOCUMENTO DE CESIÓN

El documento adjunto ha sido registrado por la Oficina de Registro de Cesiones de la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos. Una copia completa se encuentra disponible en la Sala de Búsqueda de Cesiones bajo el número de carrete y marco que se indica más adelante.

Por favor revise toda la información que está contenida en esta notificación. La información contenida en la presente notificación de registro refleja los datos presentes en el sistema de cesiones de patentes y marcas. Si encontrase cualquier error o tiene preguntas relacionadas con la presente notificación, puede ponerse en contacto con la Oficina de Registro de Cesiones llamando al

número 571-272-3350. Por favor envíe su solicitud de corrección a la: Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos, Dirección de Entrega: Oficina de Registro de Cesiones, Casilla Postal 1450, Alexandria, VA 22313.

Fecha de Registro:

10/11/2014

Carrete/ Marco:

034134/0896

Número de Páginas: 10

Escrito: Cesión de los Derechos de los Cedentes (ver documento para más detalles).

Número de Expediente: 31701

Cedente:

LANT, KIMBERLY

Fecha del documento:

28/10/2014

Cedente:

BESTAQUI-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:

Fecha del documento:

LE, HOANG

31/10/2014

Cedente:

Fecha del documento:

MONROE, TERRY

31/10/2014

Cedente:

Fecha del documento:

QU, QI

31/10/2014

Cesionario:

BAKER HUGHES INCORPORATED

2929 Allen Parkway, Oficina 2100

Houston, Texas 77019

Número de Solicitud:

Fecha de Presentación:

14491905

19/09/2014

Número de Patente:

Fecha de emisión:

Título: MÉTODO PARA LA UTILIZACIÓN DE AGENTES DE
TRATAMIENTO METÁLICOS MODIFICADORES DE
SUPERFICIE PARA TRATAR FORMACIONES SUBTERRÁNEAS

Oficina de Registro de Cesiones

División de Registro Público

Nota del traductor: En la parte superior central hay un
sello redondo que se lee: "Oficina de Patentes y Marcas de

los Estados Unidos" "Departamento de Comercio".

CESIÓN

POR CUANTO, 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 novedosos y útiles para los cuales se ha presentado una solicitud de patente de los Estados Unidos intitulada **“MÉTODO PARA LA UTILIZACIÓN DE AGENTES DE TRATAMIENTO METÁLICOS MODIFICADORES DE SUPERFICIE PARA TRATAR FORMACIONES SUBTERRÁNEAS”** el 19 de Septiembre de 2014 como la solicitud de patente E.U.A. inscripción No. 14/491.905 cuya solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional E.U.A. inscripción No. 60/880.840, conforme se presentó el 20 de Septiembre de 2013; solicitud de patente provisional E.U.A. inscripción No. 61/981.051 conforme se presentó el 17 de Abril de 2014; solicitud de patente provisional E.U.A. inscripción No. 61/989.267 conforme se presentó el 6 de Mayo de 2014 y la solicitud de patente provisional E.U.A. inscripción No. 62/007.708 conforme se presentó el 4 de Junio de 2014, (la solicitud de invención y las solicitudes provisionales siendo referidas en forma colectiva como “Solicitudes”); y

POR CUANTO, **BAKER HUGHES INCORPORATED**, una corporación

de Delaware, que tiene su sede principal de negocios localizada en 2929 Allen Parkway, Oficina 2100, Houston, Texas 77019, está deseosa de adquirir todo el derecho, propiedad e interés en y para dichas Solicitudes y todas las invenciones como se establece en el presente y para todas las solicitudes de patentes que están dirigidas a dichas invenciones en todo el mundo que reivindican el beneficio de cualquiera de dichas Solicitudes, y todo el derecho, propiedad e interés en, para y bajo cualesquiera y todas las patentes otorgadas sobre las mismas y otras formas de protección legal de las mismas dentro de los Estados Unidos de América y en todo el mundo;

AHORA, POR LO TANTO, por y en contraprestación de la suma de Un Dólar (US\$ 1,00) y por otras contraprestaciones válidas y onerosas, cuyo recibo se reconoce por medio del presente instrumento, nosotros por medio del presente documento vendemos, cedemos, transferimos y traspasamos a **BAKER HUGHES INCORPORATED**, todo el derecho, propiedad e interés en y para dichas invenciones y Solicitudes y cualesquiera y todas las divisiones, continuaciones, continuaciones en parte y reemisiones de las mismas, y cualesquiera y todas las solicitudes presentadas fuera de los Estados Unidos que reivindican prioridad de una o más de las Solicitudes así como también todas las patentes de los Estados Unidos y los países extranjeros que puedan ser concedidas por lo tanto incluyendo cualesquier reemisiones,

divisionales, continuaciones, continuaciones en parte, renovaciones y extensiones así como similares (en forma colectiva, las "Patentes"), las mismas a ser obtenidas y disfrutadas 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 final del término o términos para los cuales cualesquiera de dichas Patentes de los Estados Unidos o países extranjeros están o puedan ser concedidas o reemitidas, con todas las prerrogativas que de ellas se desprende como si las mismas hubiesen sido obtenidas y disfrutadas por nosotros si la presente cesión y venta no se hubiesen llevado a cabo.

Y por medio del presente documento autorizamos y solicitamos al Comisionado de Patentes, y las otras autoridades en los países extranjeros, a emitir cualesquier y todas las patentes sobre dichas invenciones o que resultan de una o más de dichas Solicitudes y de todas las divisiones, continuaciones, continuaciones en parte y reemisiones de las mismas, a **BAKER HUGHES INCORPORATED**, como cesionario de todo nuestro derecho, y por medio del presente documento convenimos que tenemos el derecho absoluto para traspasar todo el interés cedido en el presente documento, y que no hemos celebrado y no celebraremos ningún contrato en conflicto con el presente.

Y además por medio del presente documento convenimos y acordamos que, en cualquier momento, a solicitud,

suscribiremos y otorgaremos cualesquier y todos los documentos legales que puedan ser necesarios o deseables para registrar los derechos de dicha invención, y para una o más de dichas Solicitudes o Patentes según puedan ser concedidas al respecto, 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 presentar cualesquier solicitudes divisionales, de continuación, o continuación en parte o asegurar una reemisión de una o más de dichas Solicitudes o Patentes, o presentar una cláusula de exención de responsabilidad con relación a las mismas, nosotros, a solicitud, firmaremos todos los documentos, realizaremos todos los juramentos legales y tomaremos todas las medidas legales necesarias para la presentación de dichas solicitudes divisionales, de continuación o continuación en parte, o dicha solicitud para reemisión o y la obtención de las mismas, y para la presentación de dicha cláusula de exención de responsabilidad, sin compensación posterior pero con costo a dicho cesionario, sus sucesores u otros representantes legales.

Y además convenimos y acordamos que, en cualquier momento, a solicitud, comunicaremos a **BAKER HUGHES INCORPORATED**, sus sucesores, cesionarios u otros representantes legales, tales hechos relacionados con cualesquiera de dichas Solicitudes o invenciones que se

divulgan en las mismas tal como pueda ser de nuestro conocimiento, y testificaremos con respecto a las mismas en cualquier procedimiento de infracción u otro litigio cuando se requiera hacerlo, sin compensación posterior pero con cargo a dicho cesionario, sus sucesores u otros representantes legales.

OTORGADO ESTE día 28 de Octubre de 2014.

(Firmado ilegible)

Kimberly Lant

ESTADO DE TEXAS

CONDADO DE HARRIS

EN MI PRESENCIA, la autoridad abajo suscrita, en este día personalmente compareció **Kimberly Lant**, de quien doy fe que es la persona cuyo nombre está suscrito en el documento antes mencionado, y reconoció ante mí que él otorgó el mismo para los propósitos y consideraciones expresados en el documento.

SE EXPIDE CON MI FIRMA y el sello de esta oficina este día 28 de Octubre de 2014.

(Firmado) Eva Gregory

NOTARIO PÚBLICO EN Y PARA
EL ESTADO DE TEXAS

EVA GREGORY

Notario Público, Estado de Texas

Mi Mandato termina el
23 de Enero de 2017

OTORGADO ESTE día 31 de Octubre de 2014.

(Firmado) Naima Bestaoui- Spurr

Naima Bestaoui-Spurr

ESTADO DE TEXAS

CONDADO DE HARRIS

EN MI PRESENCIA, la autoridad abajo suscrita, en este día personalmente compareció **Naima Bestaoui- Spurr**, de quien doy fe que es la persona cuyo nombre está suscrito en el documento antes mencionado, y reconoció ante mí que él otorgó el mismo para los propósitos y consideraciones expresados en el documento.

SE EXPIDE CON MI FIRMA y el sello de esta oficina este día 31 de Octubre de 2014.

(Firmado) Eva Gregory

NOTARIO PÚBLICO EN Y PARA
EL ESTADO DE TEXAS

EVA GREGORY

Notario Público, Estado de Texas

Mi Mandato termina el

23 de Enero de 2017

OTORGADO ESTE día 31 de Octubre de 2014.

(Firmado ilegible)

Sumit Bhaduri

ESTADO DE TEXAS

CONDADO DE HARRIS

EN MI PRESENCIA, la autoridad abajo suscrita, en este día personalmente compareció **Sumit Bhaduri**, de quien doy fe que es la persona cuyo nombre está suscrito en el documento antes mencionado, y reconoció ante mí que él otorgó el mismo para los propósitos y consideraciones expresados en el documento.

SE EXPIDE CON MI FIRMA y el sello de esta oficina este día 31 de Octubre de 2014.

(Firmado) Eva Gregory

NOTARIO PÚBLICO EN Y PARA
EL ESTADO DE TEXAS

EVA GREGORY

Notario Público, Estado de Texas

Mi Mandato termina el

23 de Enero de 2017

OTORGADO ESTE día 31 de Octubre de 2014.

(Firmado ilegible)

James B. Crews

ESTADO DE TEXAS

CONDADO DE HARRIS

EN MI PRESENCIA, la autoridad abajo suscrita, en este día personalmente compareció **James B. Crews**, de quien doy fe que es la persona cuyo nombre está suscrito en el documento antes mencionado, y reconoció ante mí que él otorgó el mismo para los propósitos y consideraciones expresados en el documento.

SE EXPIDE CON MI FIRMA y el sello de esta oficina este día 31 de Octubre de 2014.

(Firmado) Eva Gregory

NOTARIO PÚBLICO EN Y PARA
EL ESTADO DE TEXAS

EVA GREGORY

Notario Público, Estado de Texas

Mi Mandato termina el

23 de Enero de 2017

OTORGADO ESTE día 31 de Octubre de 2014.

(Firmado *ilegible*)

Hoang Le

ESTADO DE TEXAS

CONDADO DE HARRIS

EN MI PRESENCIA, la autoridad abajo suscrita, en este día personalmente compareció **Hoang Le**, de quien doy fe que es la persona cuyo nombre está suscrito en el documento antes mencionado, y reconoció ante mí que él otorgó el mismo para los propósitos y consideraciones expresados en el documento.

SE EXPIDE CON MI FIRMA y el sello de esta oficina este

día 31 de Octubre de 2014.

(Firmado) Eva Gregory

NOTARIO PÚBLICO EN Y PARA
EL ESTADO DE TEXAS

EVA GREGORY

Notario Público, Estado de Texas

Mi Mandato termina el
23 de Enero de 2017

OTORGADO ESTE día 31 de Octubre de 2014.

(Firmado ilegible)

Terry D. Monroe

ESTADO DE TEXAS

CONDADO DE HARRIS

EN MI PRESENCIA, la autoridad abajo suscrita, en este día personalmente compareció **Terry D. Monroe**, de quien doy fe que es la persona cuyo nombre está suscrito en el documento antes mencionado, y reconoció ante mí que él otorgó el mismo para los propósitos y consideraciones expresados en el documento.

SE EXPIDE CON MI FIRMA y el sello de esta oficina este
día 31 de Octubre de 2014.

(Firmado) Eva Gregory

NOTARIO PÚBLICO EN Y PARA
EL ESTADO DE TEXAS

EVA GREGORY

Notario Público, Estado de Texas

Mi Mandato termina el
23 de Enero de 2017

OTORGADO ESTE día 31 de Octubre de 2014.

(Firmado ilegible)

Qi Qu

ESTADO DE TEXAS

CONDADO DE HARRIS

EN MI PRESENCIA, la autoridad abajo suscrita, en este
día personalmente compareció **Qi Qu**, de quien doy fe que es
la persona cuyo nombre está suscrito en el documento antes
mencionado, y reconoció ante mí que él otorgó el mismo para
los propósitos y consideraciones expresados en el
documento.

SE EXPIDE CON MI FIRMA y el sello de esta oficina este
día 31 de Octubre de 2014.

(Firmado) Eva Gregory

NOTARIO PÚBLICO EN Y PARA
EL ESTADO DE TEXAS

EVA GREGORY

Notario Público, Estado de Texas

Mi Mandato termina el

23 de Enero de 2017

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(10) International Publication Number
WO 2015/042489 A1

(43) International Publication Date
26 March 2015 (26.03.2015)

(51) International Patent Classification:
C09K 8/60 (2006.01) *C09K 8/58* (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2014/056690

(22) International Filing Date:
19 September 2014 (19.09.2014)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
61/880,840 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

(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).

(74) Agent: **JONES, John Wilson**; Jones & Smith, LLP, 2777
Allen Parkway, Suite 1000, Houston, Texas 77019 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report (Art. 21(3))
- 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 METALLIC TREATMENT AGENTS TO TREAT SUBTERRANEAN FORMATIONS

(57) Abstract: A method of treating a subterranean formation comprises pumping into a well penetrating the formation a surface modifying treatment agent having a metallic anchor and at least one hydrophobic tail attached to the metal of the anchor. The surface modifying treatment agent is covalently bound to the surface of the subterranean formation through the metal of the anchor.



WO 2015/042489 A1

Clarke, Modet & Cº

COLOMBIA

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

PODER

POWER OF ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

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

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

legal representative(s) of

BAKER HUGHES INCORPORATED

BAKER HUGHES INCORPORATED

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

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

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

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

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

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

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

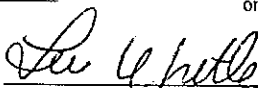
- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile,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

Dado y firmado en _____

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

a los ____ días de _____

on this 19th day of January 2016



Firma / Signatura



The State of Texas

Secretary of State

Not for use within the United States of America

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

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

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

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

CERTIFIED

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



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

Carlos H. Cascos
Secretary of State

GF/mep

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (SOCIEDAD)

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

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

Certifico:

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

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

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

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es

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

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

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

Ciudad _____

Estado _____

Hoy _____ de _____

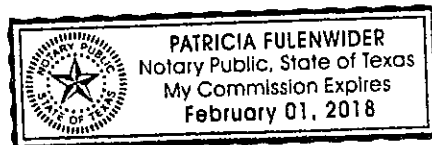
State of Texas §
County of Harris §

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

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

**MÉTODO PARA LA UTILIZACIÓN DE AGENTES DE TRATAMIENTO METÁLICOS
MODIFICADORES DE SUPERFICIE PARA TRATAR FORMACIONES
SUBTERRÁNEAS**

RESUMEN DE LA DIVULGACIÓN

Un método para el tratamiento de una formación subterránea comprende bombear en un pozo que penetra la formación un agente de tratamiento modificador de superficie que tiene un anclaje metálico y por lo menos una cola hidrófoba enlazada al metal del anclaje. El agente de tratamiento modificador de superficie está unido de forma covalente a la superficie de la formación subterránea a través del metal del anclaje.

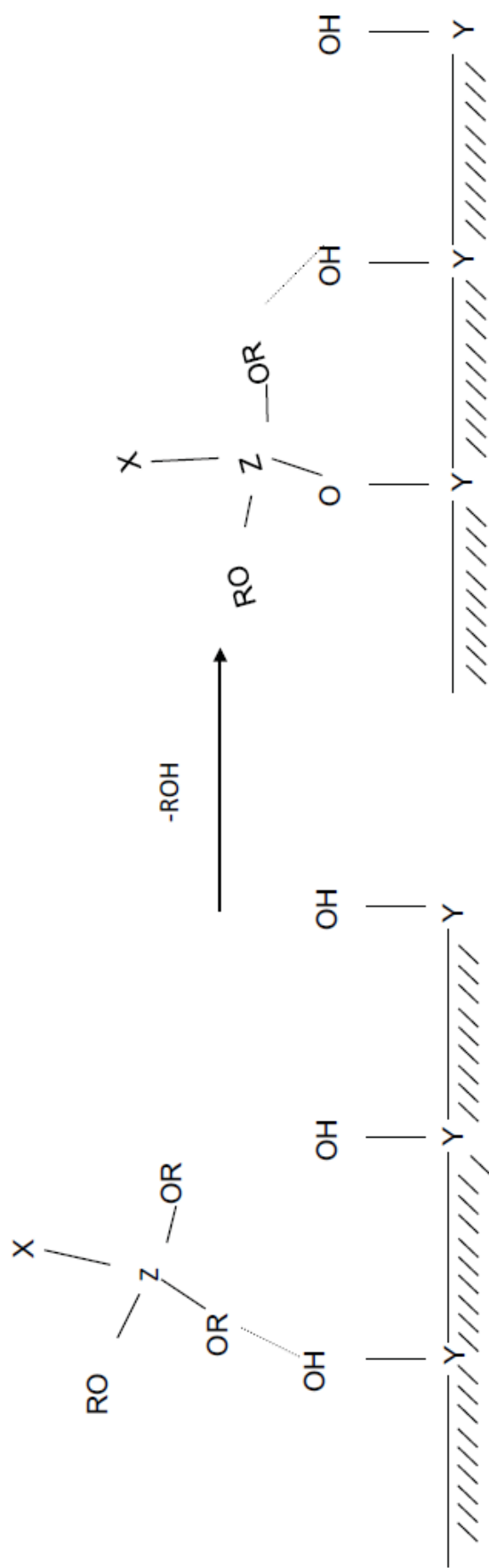


FIG 1.

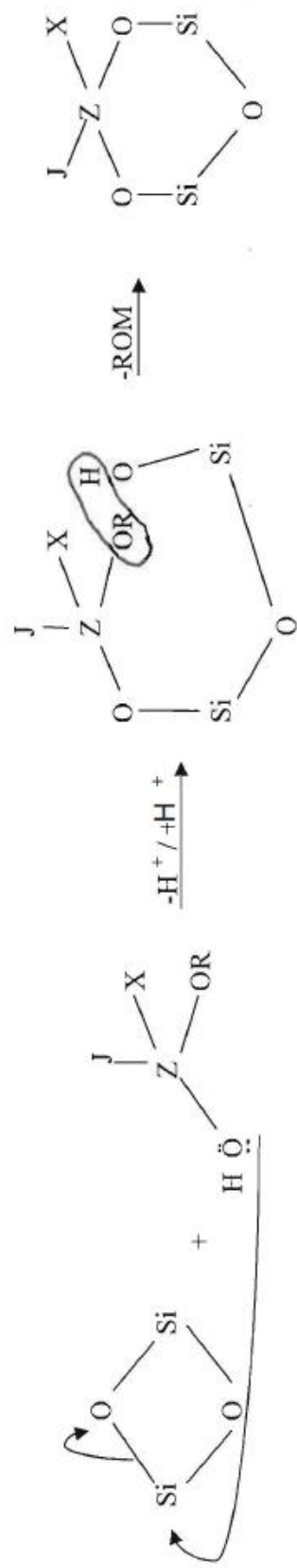


FIG. 2

Recuperación de la Permeabilidad de la Roca Arenosa Berea con H1-F, Al-A & E

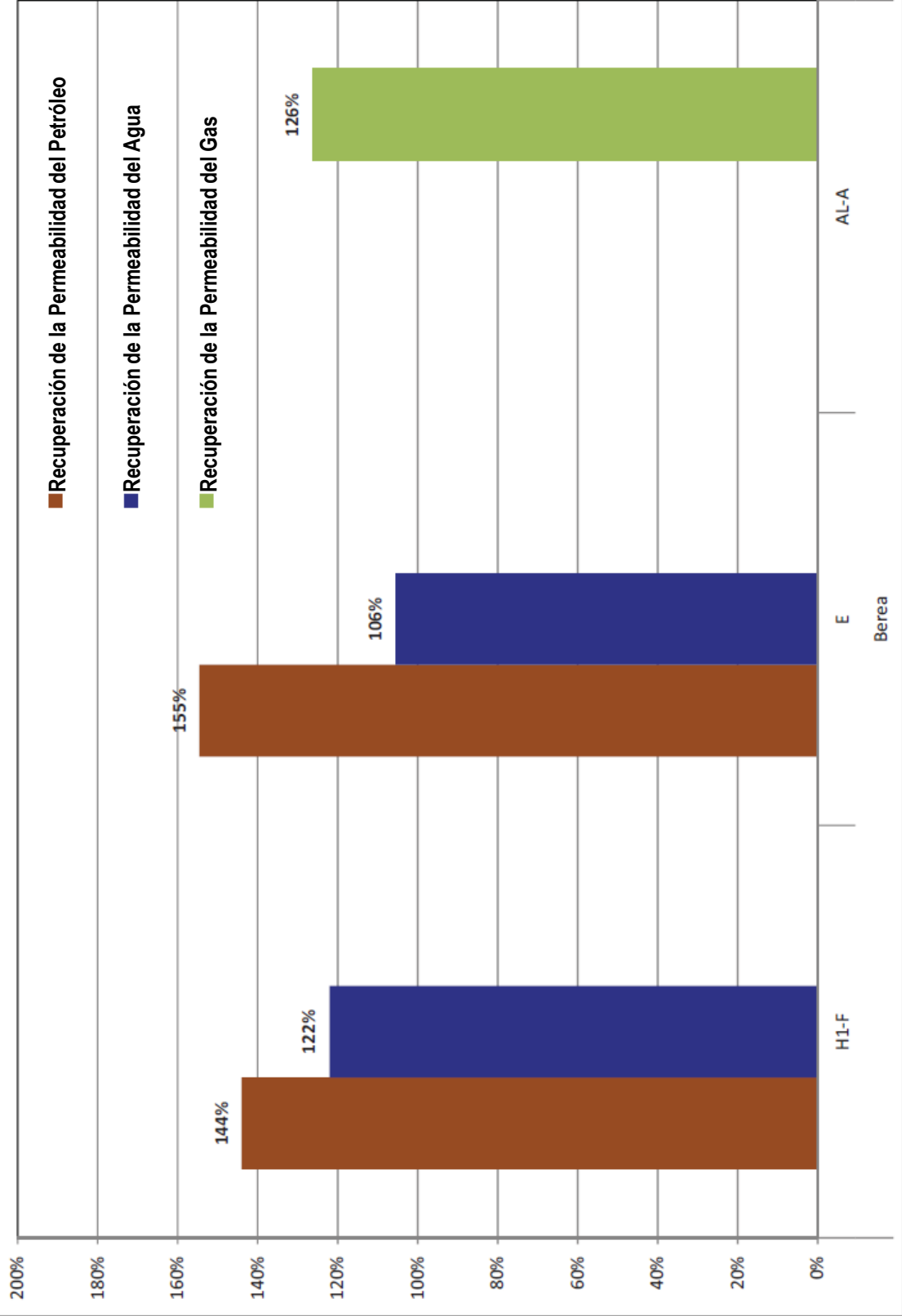


FIG 3.

Prueba de Tiempo de Succión Capilar
Muestra de Control Tratada versus Muestra de Control No Tratada

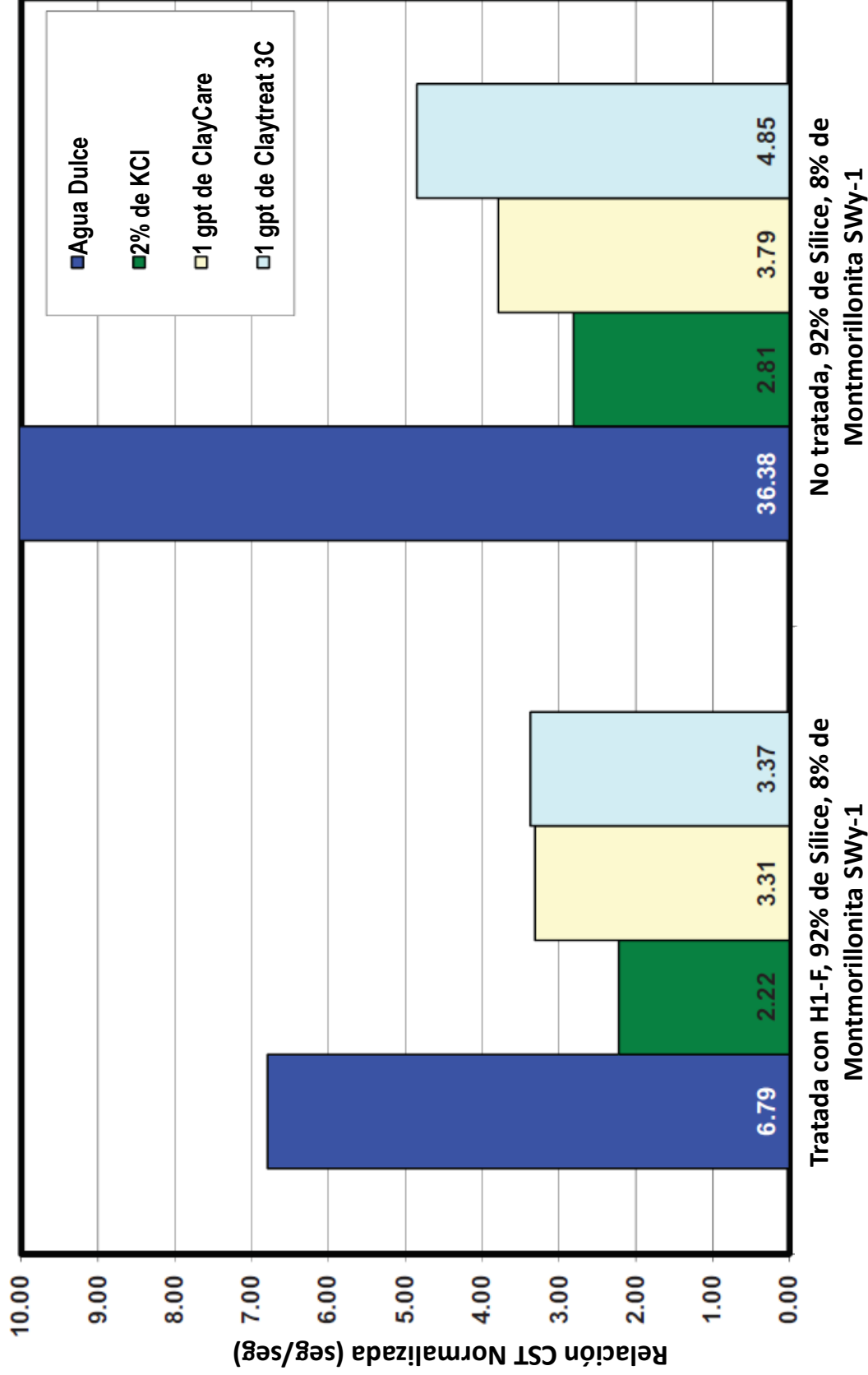
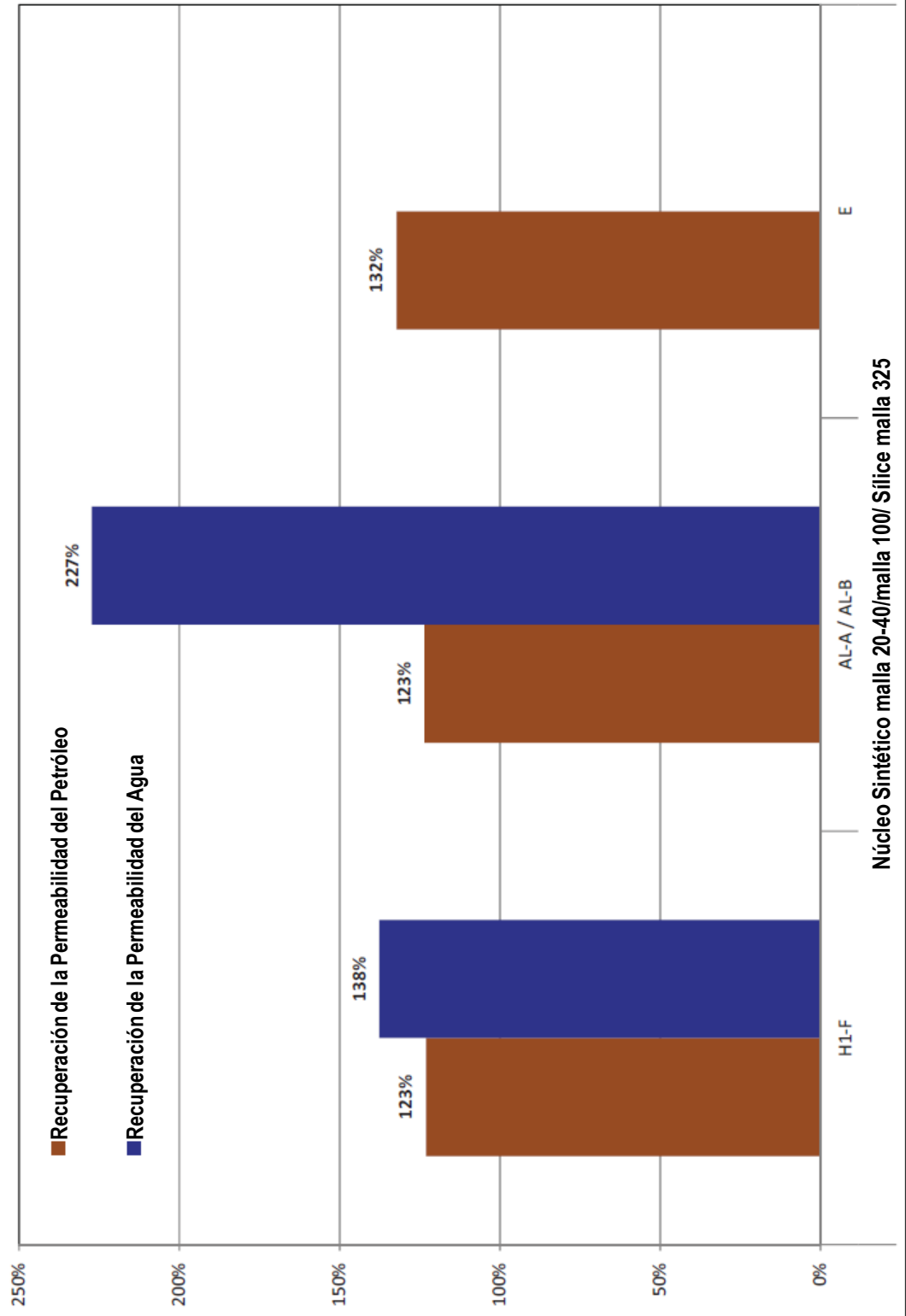


FIG. 4

Recuperación de la Permeabilidad del Núcleo Sintético con H1-F, Al-A & E



Núcleo Sintético malla 20-40/malla 100/ Sílice malla 325

FIG. 5

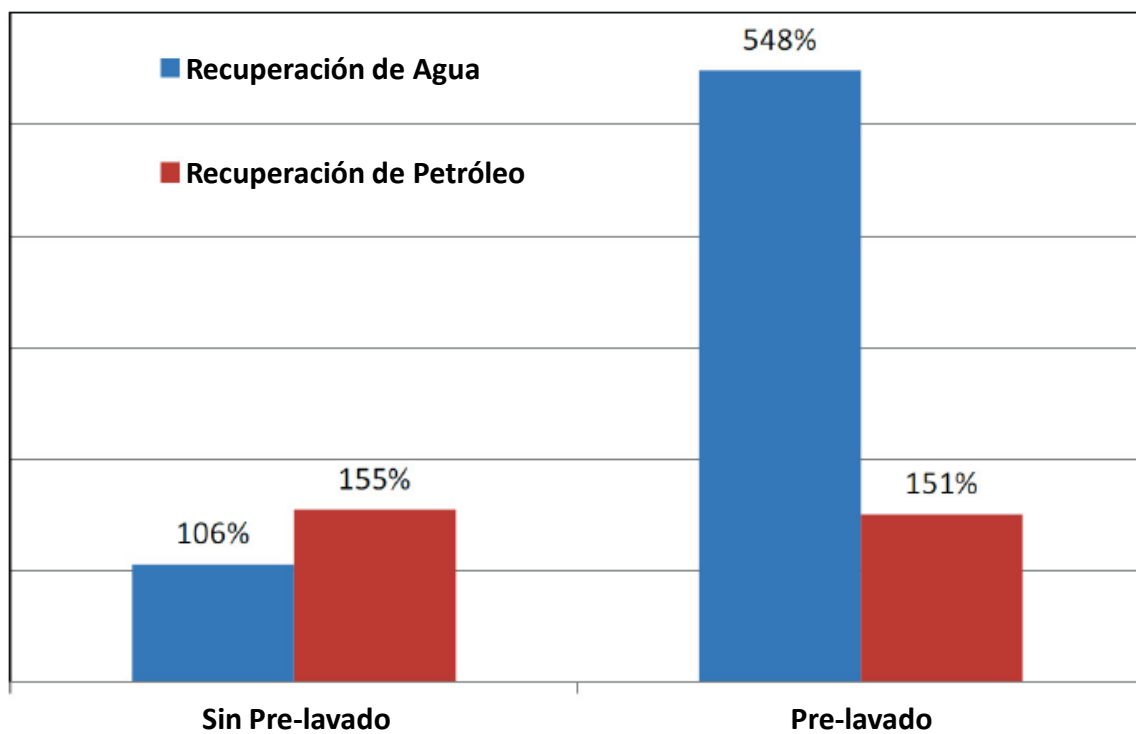


FIG. 6