

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

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

MÉTODOS PARA TRATAR UN POZO DE PERFORACIÓN DENTRO UNA FORMACIÓN SUBTERRÁNEA

2 Datos del Solicitante

Nombre:	COVESTRO LLC	Dirección Electrónica:	notificaciones@clarkemodet.com.co
Dirección:	1 Covestro Circle, Pittsburgh, Pennsylvania 15205-9741.	Domicilio/País de constitución:	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA - PENNSYLVANIA - PITTSBURGH
Identificación: ☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☒ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE			
Número:		516861775092-	

3 Solicitantes

Apellidos - Nombres o Razón Social	Tipo	Identificación
1. COVESTRO LLC	NN	516861775092
2. ECOLAB USA INC	EE	1039601

4 Datos del Inventor

Nombre:	David P. ZIELINSKI	Dirección Electrónica:	notificaciones@clarkemodet.com.co	
Dirección:	384 Richard Road, Wexford, PA 15090.	Domicilio/País de constitución:	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA - PENNSYLVANIA - ALLEGHNY COUNTY	
Identificación: ☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE ☒ No Aplica Número: -				
5	Inventor(es)			
Apellidos - Nombres		Domicilio		
1.	ZIELINSKI David P.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA		
2.	EKIN Abdullah	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA		
3.	JEFFRIES Michael K.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA		
4.	ROJAS Mario Roberto	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA		
6	Datos Inventor(es)			
	País de Residencia	Departamento/Estado	Ciudad	Dirección
1.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	PENNSYLVANIA	ALLEGHNY COUNTY	384 Richard Road, Wexford, PA 15090.
2.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	PENNSYLVANIA	CORAOPOLIS	111 Swaoger Street, Coraopolls, PA 15108.
3.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	WEST VIRGINIA	CHARLESTON	205 Latimer Avenue, Folansbee, WV 26037.

4.	ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	TEXAS	COURT KATY	27827 Arbury Crest Court Katy, TX 77494.
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 - CUNDINAMARCA - BOGOTA D.C.
Identificación: ☒ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE Número: 820349-				
Presentación de Poder				
Año de Radicación				
Número de Radicación				
8	Datos Solicitud: PCT / WO			
Número Solicitud:		PCT/US2014/069648	Fecha Solicitud:	11/12/2014
Número Publicacion:		WO 2015/094880 A1	Fecha Publicacion:	25/06/2015
9	Declaraciones de prioridad		☒ SI ☐ NO	
1.	(33) País de origen ESTADOS UNIDOS DE AMERICA	Codigo del país US	(31) No. Solicitud 14/132,236	(32) Fecha 18/12/2013
10	Reivindicaciones			
Número reivindicaciones:		27	Pago Reivindicaciones:	No
11	Reducción de tasas.			

Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.

☐ SI ☒ NO

Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.

☐ Micro, pequeñas y medianas empresas

☐ Universidades públicas o privadas

☐ Entidades sin ánimo de lucro

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

12 Documentos Anexos

☒ Reivindicaciones

☒ Descripción

☐ Dibujos y/o Figuras

☒ Resumen

☐ Certificado Depósito Material Biológico

☐ Uso de Conocimiento tradicional

☐ Listado de secuencias

☐ Artes finales 12 x 12 cm

☐ Poderes, si fuere el caso

☐ Copia de la primera solicitud si se reivindica prioridad

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

☒ Otros Anexos

MÉTODOS PARA TRATAR UN POZO DE PERFORACIÓN DENTRO UNA FORMACIÓN SUBTERRÁNEA

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a métodos para el tratamiento de un pozo de perforación dentro de una formación subterránea mediante la introducción de una composición de tratamiento que forma poliuretano en el pozo de perforación.

Antecedentes

10 La recuperación de los recursos, tales como gas natural o aceite, de una formación subterránea por lo general implica la perforación de un pozo de perforación en la formación mientras que circula un fluido de perforación, tal como un lodo de perforación a base de aceite o a base de agua, en el pozo de perforación. El fluido de perforación fluye hacia abajo a través de la tubería de perforación (a veces llamada una "cadena de perforación"), sale de la tubería en una ubicación adyacente a la broca de perforación y entonces fluye hacia arriba
15 a través de un espacio anular formado entre el exterior de la tubería y la pared del pozo de perforación. La circulación del fluido de perforación lubrica la broca y elimina recortes del pozo de perforación.

20 Un problema que se ha encontrado en dicho proceso de recuperación de estos recursos es la pérdida del fluido de perforación en la formación subterránea durante la circulación del fluido en el pozo (el problema a veces se denomina "pérdida de circulación"). Los fluidos de perforación se pueden perder en la formación subterránea (en lugar de circular hacia atrás hasta el pozo) por una variedad de razones, tales como, por ejemplo, la porosidad natural de formación. La pérdida de circulación es problemática por varias razones, incluyendo, por ejemplo, el alto costo de reposición de los fluidos de perforación
25 perdidos y la necesidad de interrumpir la perforación hasta que se resuelva un problema que resulte de la pérdida de circulación (como la rotura de la broca).

30 Para hacer frente a este problema, "materiales de pérdida de circulación" ("LCM"), a veces se inyectan en el pozo de perforación en un intento por sellar los poros de la formación subterránea porosa. Un LCM común es el cemento. El cemento como LCM, sin embargo, tiene inconvenientes. Por ejemplo, el cemento tiene solamente una eficacia de sellado limitada, es propenso a la formación de grietas, por lo general requiere un tiempo muy largo, por ejemplo, alrededor de 24 horas, para curar, por lo general tiene una viscosidad que no permite que sea apretado en las grietas en una formación subterránea, y tiene que permanecer inmóvil con el fin de curar.

35 Como resultado, los polímeros sintéticos, tales como poliuretanos, también se han propuesto para su uso como un LCM. Como LCM, los poliuretanos, sin embargo, también han sido difíciles de implementar. Por ejemplo, muchas composiciones anteriores que forman poliuretanos han tenido un inaceptablemente corto tiempo de empleo útil (que se

refiere a la cantidad de tiempo en el cual la combinación de un componente funcional de hidrógeno activo, tal como un poliol, y un componente con función de isocianato permanece bombeable). Como resultado, se han propuesto opciones de equipo complicadas y engorrosas para mantener los componentes reactivos separados durante la inyección en el pozo de perforación.

Como alternativa, también se ha propuesto el uso de poliisocianatos bloqueados para formar una LCM de poliuretano. Los poliisocianatos bloqueados, sin embargo, requieren la eliminación del agente de bloqueo con el fin de que los grupos isocianato reaccionen con un componente funcional de hidrógeno activo. Cuando un sistema líquido está contenido bajo presión, como es el caso en una aplicación del LCM, es difícil, si no imposible, eliminar el agente de bloqueo. Además, las resinas de poliisocianato bloqueado son generalmente de muy alta viscosidad. Como resultado, son muy difíciles de bombear por el agujero del pozo de perforación sin el uso de disolventes y/o plastificantes, que puede ser indeseables.

Como resultado, sería deseable proporcionar métodos mejorados de tratamiento de un pozo de perforación dentro de una formación subterránea usando una composición de tratamiento que supere al menos algunos de los problemas anteriores.

Resumen de la invención

En algunos aspectos, la presente invención se dirige a métodos de tratamiento de un pozo de perforación dentro de una formación subterránea. Estos métodos comprenden: (a) preparar una composición de tratamiento mediante la mezcla de un componente que contiene poliol y un componente que contiene poliisocianato; y (b) introducir la composición de tratamiento en el pozo de perforación. En estos métodos (i) el componente que contiene poliol comprende un poliol polimérico que tiene una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de no más de 1000 mPa•s y (ii) el componente que contiene isocianato comprende un polímero de poliisocianato (ciclo) alifático no bloqueado y que tiene una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de no más de 1000 mPa•s.

En otros aspectos, la presente invención se dirige a métodos para tratar un pozo de perforación en una formación subterránea que comprende: (a) preparar una composición de tratamiento mediante la mezcla de un componente que contiene poliol y un componente que contiene poliisocianato; y (b) introducir la composición de tratamiento en el pozo de perforación. En estos métodos (i) el componente que contiene poliol comprende un triol-óxido de polipropileno que tiene un índice de hidroxilo de 350 a 390 mg de KOH/gramo, un contenido de agua de menos de 0.05% en peso, basado en el peso total del poliol polimérico, y una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de 520 a 700 mPa•s, y (ii) el componente que contiene isocianato comprende un polímero de poliisocianato (ciclo) alifático no bloqueado que comprende grupos alofanato, en donde el polímero comprende un producto de reacción trimerizado de diisocianato de hexametileno y en donde el polímero tiene (1) un contenido de isocianato de 10 a 47% en peso, (2) una viscosidad a 25°C y al

menos 99% de sólidos de 50 a 800 mPa•s, y (3) un contenido de isocianato monomérico de menos de 0.5 por ciento en peso.

Todavía en otros aspectos, la presente invención está dirigida a métodos para tratar un pozo de perforación dentro de una formación subterránea porosa que comprenden: (a) preparar una composición de tratamiento por la superficie de la mezcla de un componente que contiene poliol y un componente que contiene poliisocianato; (b) introducir la composición de tratamiento en el pozo de perforación; y (c) forzar la composición de tratamiento en los poros de la formación subterránea porosa bajo presión suficiente y durante un tiempo suficiente de tal manera que el componente que contiene poliol y el componente que contiene poliisocianato reaccionan para formar un producto de reacción de poliuretano sólido que sella los poros de la formación porosa subterránea. En estos métodos: (i) el componente que contiene poliol comprende un poliol polimérico que tiene una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de no más de 1000 mPa•s y (ii) el componente que contiene isocianato comprende un polímero de poliisocianato (ciclo) alifático no bloqueado que comprende grupos alofanato y que tiene una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de no más de 1000 mPa•s.

La presente invención también se refiere a, entre otras cosas, a formaciones subterráneas tratadas de acuerdo con un método de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Diversas realizaciones se describen e ilustran en esta memoria descriptiva para proporcionar una comprensión global de la estructura, función, funcionamiento, uso, y producción de la invención(es) revelada(s). Las diversas realizaciones descritas e ilustradas en el presente documento no son limitantes y no exhaustivas. Por lo tanto, la invención no está limitada por la descripción de las diversas realizaciones no limitantes y no exhaustivas reveladas en este documento. Más bien, la invención se define únicamente por las reivindicaciones. Las características y las características ilustradas y/o descritas en conexión con diversas realizaciones se pueden combinar con las funciones y características de otras realizaciones. Tales modificaciones y variaciones tienen la intención de estar incluidas dentro del alcance de esta memoria descriptiva. Como tal, las reivindicaciones pueden ser modificadas para recitar cualquier rasgo o característica explícito o inherentemente descrito en, o de otra manera expresado con el soporte de esta memoria descriptiva. Además, el solicitante se reserva el derecho a modificar las reivindicaciones que renuncien afirmativamente a rasgos o características que pueden estar presentes en la técnica anterior. Por lo tanto, cualquiera de tales modificaciones cumple con los requisitos de 35 U.S.C. § 112 y 35 U.S.C. § 132(a). Las diversas realizaciones reveladas y descritas en esta memoria descriptiva pueden comprender, consistir en, o consistir esencialmente de los rasgos y características como se describen de distintos modos en el presente documento.

Cualquier patente, publicación, u otro material identificado en el presente documento se incorpora en este documento por referencia en su totalidad, a menos que se indique lo

contrario, pero sólo en la medida en que el material incorporado no entre en conflicto con las definiciones existentes, declaraciones, u otro material de divulgación expuestos expresamente en este documento. Como tal, y en la medida necesaria, la divulgación explícita tal como se expone en el presente documento sustituye cualquier material conflictivo incorporado por referencia. Cualquier material, o parte del mismo, que se dice que es incorporado por referencia en este documento, pero que entre en conflicto con una definición, declaración, u otro material de divulgación establecidos en este documento, solamente se incorpora en la medida en que no existe ningún conflicto entre el material incorporado y la presente divulgación. El solicitante se reserva el derecho a modificar estas especificaciones para citar expresamente cualquier objeto, o parte del mismo, que se incorpora en este documento como referencia.

De referencia a lo largo de esta memoria descriptiva "ciertas realizaciones", "algunas realizaciones", "diversas realizaciones no limitantes," o similares, significa que un rasgo o característica particular se pueden incluir en una realización. Por lo tanto, el uso de este tipo de frases, y frases similares, en esta memoria descriptiva no se refiere necesariamente a una realización común, y puede referirse a diferentes realizaciones. Además, los rasgos o características particulares se pueden combinar de cualquier manera apropiada en una o más realizaciones. Por lo tanto, los rasgos o características particulares ilustrados o descritos en conexión con diversas realizaciones se pueden combinar, en su totalidad o en parte, con los rasgos o características de una o más de otras realizaciones sin limitación. Tales modificaciones y variaciones están destinadas a ser incluidas dentro del alcance de la presente memoria descriptiva. De esta manera, las diversas realizaciones descritas en esta memoria descriptiva son no limitantes y no exhaustivas.

En esta memoria descriptiva, excepto que se indique de otro modo, todos los parámetros numéricos deben entenderse que son precedidos y modificados en todos los casos por el término "aproximadamente", en donde los parámetros numéricos poseen la característica de variabilidad inherente de las técnicas de medición de base utilizados para determinar el valor numérico del parámetro. Por lo menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la teoría de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico descrito en la presente descripción debe al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos y por la aplicación de técnicas de redondeo ordinarias.

También, cualquier intervalo numérico citado en la presente memoria incluye todos los subintervalos englobados en el intervalo citado. Por ejemplo, una serie de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo enumerado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual a o menor que 10. Cualquier limitación numérica máxima citada en esta memoria descriptiva se pretende que incluya todas las limitaciones numéricas inferiores incluidas en el mismo y cualquier limitación numérica mínima citada en esta memoria descriptiva se pretende que incluya todas las limitaciones numéricas superiores incluidas en la misma. En consecuencia, el solicitante se reserva el derecho a modificar la presente

memoria descriptiva, incluyendo las reivindicaciones, para citar expresamente a cualquier sub-rango englobado dentro de los rangos expresamente citados en este documento. Todos estos rangos tienen la intención de ser por si mismos descritos en esta memoria descriptiva de tal manera que se modifiquen para citar explícitamente dichos subintervalos lo que permitiría cumplir con los requisitos de 35 USC § 112 y 35 U.S.C. § 132 (a).

Los artículos gramaticales "un", "una", y "el", como se usa en este documento, incluyen cada uno "al menos uno" o "uno o más", a menos que se indique lo contrario, incluso si "al menos uno" o "uno o más" se utiliza en ciertos casos. Por lo tanto, estos artículos se usan en este documento para referirse a uno o más de uno (es decir, a "al menos uno") de los objetos gramaticales del artículo. A modo de único ejemplo, "un componente" significa uno o más componentes, y, por lo tanto, posiblemente, más de un componente se contempla y se puede emplear o utilizar en una aplicación de las realizaciones descritas. Además, el uso de un nombre singular incluye el plural, y el uso de un nombre plural incluye el singular, a menos que el contexto del uso requiera de otra manera.

Tal como se utiliza en este documento, el término "polímero" abarca prepolímeros, oligómeros y tanto a homopolímeros y copolímeros; el prefijo "poli" en este contexto se refiere a dos o más, y el término "peso molecular", cuando se usa en referencia a un polímero, se refiere al peso molecular promedio en número, a menos que se indique lo contrario.

Ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a métodos de tratamiento de un pozo de perforación en una formación subterránea, tal como una formación subterránea porosa. En algunas realizaciones, estos métodos comprenden: (a) preparar una composición de tratamiento mediante la mezcla de un componente que contiene poliol y un componente que contiene poliisocianato; y (b) introducir la composición de tratamiento en el pozo de perforación. En algunas realizaciones, estos métodos comprenden (a) preparar una composición de tratamiento mediante la mezcla de un componente que contiene poliol y un componente que contiene el poliisocianato de la superficie; (b) introducir la composición de tratamiento en el pozo de perforación, por ejemplo, mediante bombeo; y (c) forzar la composición de tratamiento en los poros de la formación subterránea porosa bajo presión suficiente y durante un tiempo suficiente de tal manera que el componente que contiene poliol y el componente que contiene poliisocianato reaccionen para formar un producto de reacción de poliuretano sólido que sella los poros de la formación porosa subterránea. En ciertas realizaciones, la composición del tratamiento se prepara mezclando el componente que contiene poliol y el componente que contiene poliisocianato encima del suelo, esto es, mezcla en superficie (tal como, mediante el uso de un mezclador agitador, mezclador de paletas, tornillo mezclador, mezclador de vibración, mezclador estático, mezclador de turbina vertical, mezclador planetario, mezclador de ultrasonidos, un mezclador Banbury® o un mezclador cónico), antes de la introducción de la mezcla resultante, esto es, la composición de tratamiento, en el pozo de perforación. Tal como se usa en este documento, "poliuretano" abarca poliuretanos que también incluyen enlaces de urea, tales poliuretanos a veces se

hace referencia en la técnica como poliuretano-ureas. Como se usa en este documento, "sólido", significa un bloque impenetrable, no poroso de material de forma y volumen estables.

Las composiciones de tratamiento usadas en los métodos de la presente invención comprenden un componente que contiene poliol comprende un poliol polimérico que tiene una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de no más de 1000 mPa•s. En ciertas realizaciones, el poliol polimérico tiene una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos, de no más de 850 mPa•s, no más de 750 mPa•s o, en algunos casos, no más de 700 mPa•s. Los valores de viscosidad identificados en este documento para el poliol polimérico y el polímero de poliisocianato (ciclo) alifático no bloqueado se refieren a un valor determinado de acuerdo con ASTM D2196 (2010). En ciertas realizaciones, el poliol polimérico tiene un contenido de agua de menos de 0.1% en peso, tal como menos de 0.05% en peso, basado en el peso total del poliol polimérico. En ciertas realizaciones, el poliol polimérico tiene un índice de hidroxilo de 200 a 800 mg de KOH/gramo, tal como de 300 a 500 mg de KOH/gramo, o, en algunos casos, 350 a 390 mg de KOH/gramo. En ciertas realizaciones de la presente invención, el poliol polimérico comprende un triol-óxido de polipropileno que tiene un índice de hidroxilo de 350 a 390 mg de KOH/gramo, un contenido de agua de menos de 0.05% en peso, basado en el peso total del poliol polimérico, y una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de 520 a 700 mPa•s. Como se usa en el presente documento, "número de hidroxilo" es el número de miligramos de hidróxido potásico requeridos para la hidrólisis completa del derivado de ftalato preparado totalmente a partir de 1 gramo de poliol. Número de hidroxilo se define por la ecuación: $OH = (56100/EW) = 56100 * (F/MW)$, en la que OH representa el número de hidroxilo del poliol, EW es el peso por equivalentes molares de los grupos OH que contiene, F representa la funcionalidad nominal del poliol, esto es, el número medio de grupos de hidrógeno activo en el iniciador o la mezcla del iniciador utilizado en la producción del poliol, y MW representa el peso molecular promedio en número nominal basado en el número de hidroxilo medido y la funcionalidad nominal del poliol.

En algunas realizaciones, el componente que contiene poliol es sustancialmente o, en algunos casos, completamente libre, de cualquier hidrógeno activo que contiene materiales que no sean el(los) poliol(es) polimérico(s) anterior(es). Como se usa en este documento, "sustancialmente libre", cuando se usa con referencia a los materiales que contienen hidrógeno activo, significa que tales materiales que contienen hidrógeno activo están presentes en el componente que contiene poliol en una cantidad de no más de 10 por ciento en peso, tal como no más de 5 por ciento en peso, o, en algunos casos, no más de 1 por ciento en peso, basado en el peso del poliol polimérico que tiene una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de no más de 1000 mPa•s que está presente en el componente que contiene poliol. "Materiales que contienen hidrógeno activo" se refiere a aquellos compuestos que contienen hidrógeno activo Zerevitinov, como se describe a continuación.

Apropiados polioles poliméricos para uso en los métodos de la presente invención incluyen, sin limitación, polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles de politioéter,

polioles de poliacetal, y/o polioles de policarbonato. Polioles de poliéster apropiados se pueden preparar, por ejemplo, a partir de alcoholes, tales como alcoholes di- y/o tri- hídricos, y ácidos policarboxílicos, tales como ácidos dicarboxílicos y/o un anhídrido de los mismos. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos y pueden estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno, y/o insaturados. Ejemplos apropiados de ácidos/anhídridos incluyen, pero no se limitan a, ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloro-ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico endometileno, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos y triméricos tales como el ácido oleico que se pueden mezclar con ácidos grasos monoméricos, tereftalato de dimetilo y ésteres de ácido tereftálico-bis-glicol. Ejemplos de alcoholes apropiados incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicol, 1,4- y 2,3-butileno glicol, 1,6-hexanodiol, 1,8- octanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol 1,4-bis-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, trimetiloletano, pentaeritritol, quinitol, manitol y sorbitol, glucósido de metilo, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. También se pueden utilizar, poliésteres de lactonas tales como ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos tal como como ácido Ω hidroxicaproico.

Polioles de poliéter apropiados incluyen, por ejemplo, los que tienen de uno a cuatro grupos hidroxilo, tales como tres grupos hidroxilo. Tales polioles de poliéter se pueden preparar, por ejemplo, mediante la polimerización de epóxidos, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina, ya sea cada uno por su cuenta, tal como en presencia de trifluoruro de boro, o por adición de estos epóxidos, ya sea en forma de mezclas o sucesivamente, a componentes de partida con átomos de hidrógeno reactivos. Componentes de partida apropiados incluyen agua, alcoholes y fenoles, tales como etilenglicol, 1,3- y 1,2-propilenglicol, trimetilolpropano y 4,4'-dihidroxidifenilpropano. En ciertas realizaciones, el componente que contiene poliol comprende un triol de poliéter, tal como un producto de poliadición de óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, óxido de butileno y epiclorhidrina, un coadición y/o producto de injerto de los mismos, y/o un triol de poliéter obtenido por condensación de uno o más alcoholes trivalentes y uno o más trioles de poliéter obtenidos por alcoxilación de alcoholes trivalentes, aminas y aminoalcoholes. En ciertas realizaciones, el poliol polimérico comprende un triol polialcoxilado, tal como un triol a base de óxido de polipropileno. En ciertas realizaciones, la composición de tratamiento comprende un poliol de poliéter que no se deriva de un compuesto de función amino.

Los politioéter polioles apropiados incluyen, por ejemplo, productos de condensación obtenidos por reacción de tiodiglicol solo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos o formaldehído, tales productos son éteres mixtos politio, ésteres de politioéter o poliacetales politioéter.

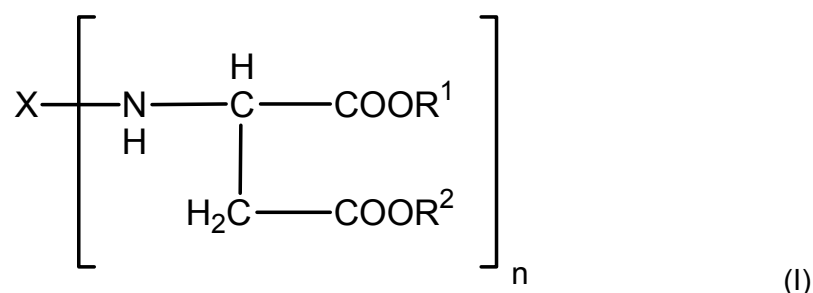
Los poliacetal polioles apropiados incluyen, por ejemplo, los que se pueden preparar a partir de glicoles tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'- dioxetoxifenil dimetiletano, hexanodiol y formaldehído. Poliacetales apropiados también pueden prepararse mediante la polimerización de acetales cíclicos.

5 Policarbonato polioles apropiados incluyen, por ejemplo, los que se pueden preparar por la reacción de dioles tales como 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol y/o tetraetilenglicol con un carbonato de diarilo, por ejemplo, con carbonato de difenilo o fosgeno.

10 Polioles poliméricos apropiados para su uso en la presente invención están disponibles comercialmente e incluyen, pero no se limitan a, los disponibles comercialmente de Bayer MaterialScience LLC con las marcas comerciales Multranol® 4011, Multranol® 4012, Multranol® 4035, Multranol® 9158, Multranol® 9198, Arcol® PPG425, Arcol® 700, y Arcol® LHT 240.

15 Si se desea, el componente que contenga polioliol puede incluir un material, tal como agua, que forma un gas tras la reacción con el componente que contiene isocianato con el fin de formar un polímero espumado.

En ciertas realizaciones, además del polioliol polimérico descrito anteriormente, el componente que contiene polioliol puede comprender compuestos adicionales que contienen hidrógeno activo, tales como, por ejemplo, compuestos con función amino. Por ejemplo, en 20 ciertas realizaciones, el componente que contiene polioliol comprende además un éster poliaspártico que corresponde a la fórmula (I):



25

en donde: X es un residuo alifático, R¹ y R² son grupos orgánicos que son inertes a los grupos isocianato a una temperatura de 100 °C o menos, y pueden tener los mismos o diferentes grupos orgánicos, y n es un número entero de al menos 2, tal como 2 a 6 o 2 a 4.

En ciertas realizaciones, X en la fórmula (I) es un alquilo lineal o ramificado y/o un 30 residuo cicloalquilo de una poliamina n-valente que se hace reaccionar con un dialquilmaleato en una reacción de adición de Michael para producir un éster poliaspártico.

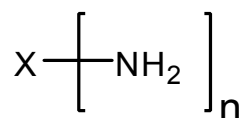
Por ejemplo, X puede ser un residuo alifático de una poliamina n-valente, tal como, por ejemplo, etileno diamina, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-metilciclohexano, 2,4'- y/o 4,4'-diaminodidiciclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodidiciclohexilmetano, 2,4,4'-triamino-5- metildidiciclohexilmetano, poliaminas de poliéter con grupos aminoácidos primarios alifáticamente unidos y que tiene un peso molecular promedio en número de 148 a 6.000 g/mol, isómeros de cualquiera de los mismos, y combinaciones de cualquiera de los mismos.

En ciertas realizaciones, X se obtiene a partir de 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano, 4,4'-diaminodidiciclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodidiciclohexilmetano, y/o 1,5-diamina-2-metil-pentano.

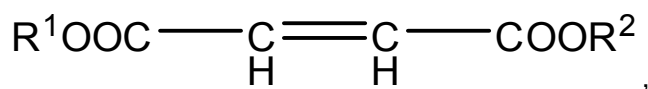
Como se usa en este documento, "inerte a los grupos isocianato" (como se utiliza para definir R₁ y R₂ en la fórmula (I)) significa que estos grupos no tienen hidrógenos activos Zerevitinov como se define en Rompp's Chemical Dictionary (Rompp Chemie Lexikon), 10th ed., Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1996. En general, los grupos con hidrógeno activo Zerevitinov se entienden en la técnica en el sentido de grupos hidroxilo (OH), amino (NH_x), y tiol (SH). En algunas realizaciones, R₁ y R₂, independientemente uno de otro, son residuos alquilo C₁ a C₁₀, tales como, por ejemplo, residuos de metilo, etilo, o butilo.

En ciertas realizaciones, n en la fórmula (I) es un número entero que tiene un valor de 2 a 6, tal como desde 2 a 4, y en algunas realizaciones, n es 2.

El éster poliaspártico puede ser producido por reacción de una poliamina primaria de la fórmula:



con ésteres de ácido maleico o fumárico de la fórmula:

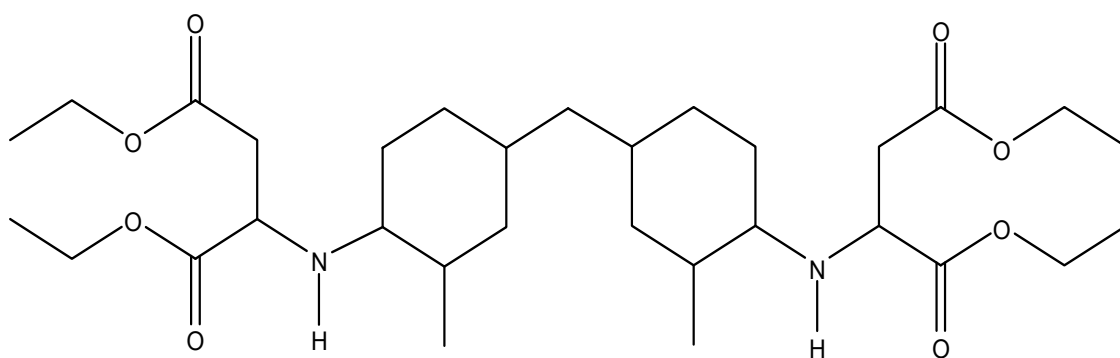


en donde X, n, R¹ y R² son como se describen anteriormente con respecto a la fórmula (I).

Los ejemplos de poliaminas apropiadas incluyen las diaminas anteriormente mencionados. Ejemplos apropiados de ésteres de ácido maleico o fumárico incluyen maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dibutilo, y los fumaratos correspondientes.

La producción del éster poliaspártico de la poliamina y materiales de partida de éster de ácido maleico/ácido fumárico puede tener lugar a, por ejemplo, una temperatura de 0 °C a 100 °C. Los materiales de partida se pueden utilizar en cantidades tales que hay al menos un equivalente, y en algunas realizaciones aproximadamente un equivalente, de los dobles enlaces olefínicos en los ésteres de ácido maleico/fumárico para cada equivalente de grupos amino primarios en la poliamina. Cualquier material de partida utilizado en exceso se puede separar por destilación después de la reacción. La reacción puede tener lugar en presencia o ausencia de disolventes apropiados, tales como metanol, etanol, propanol, dioxano, o combinaciones de cualquiera de los mismos.

En ciertas realizaciones, el éster poliaspártico es un producto de reacción de dos equivalentes de maleato de dietilo con un equivalente de 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiecilometano. Tal producto de reacción tiene la estructura:



Ejemplos de ésteres poliaspárticos apropiados que pueden usarse en este documento también se describen en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 5,126,170; 5,236,741; 5,489,704; 5,243,012; 5,736,604; 6,458,293; 6,833,424; 7,169,876; y en la Publicación de la Patente de los Estados Unidos No. 2006/0247371. Además, los ésteres poliaspárticos apropiados están disponibles comercialmente de Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, e incluyen, por ejemplo, Desmophen® NH 1520 and Desmophen® NH 1521.

En ciertas realizaciones, cuando se utilizan, el éster poliaspártico está presente en el componente que contiene polioli en una cantidad, de tal manera que la relación en peso de éster poliaspártico a polioli polimérico en el componente que contiene polioli es de 0.01 a 0.85: 1, tal como 0.5: 1 a 0.85: 1.

Como se indicó anteriormente, las composiciones de tratamiento utilizadas en los métodos de la presente invención comprenden un componente que contiene isocianato que comprende un polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado que comprende grupos alofanato y que tiene una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de no más de 1000 mPa•s. En algunas realizaciones de la presente invención, el componente que contiene isocianato es sustancialmente o, en algunos casos, completamente libre, de cualquier material con función de isocianato que no sea el anterior polímero poliisocianato

(ciclo)alifático no bloqueado. Como se usa en este documento, "sustancialmente libre", cuando se usa con referencia a materiales con función de isocianato, significa que dicho material con función de isocianato está presente en el componente que contiene isocianato en una cantidad de no más de 10 por ciento en peso, tal como no más de 5 por ciento en peso, o, en algunos casos, no más del 1 por ciento en peso, basado en el peso del polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado presente en el componente con función de isocianato.

Como se usa en este documento, "poliisocianato" se refiere a un compuesto orgánico que tiene al menos dos grupos isocianato por molécula, tal como tres o más grupos isocianato en una molécula. Como se usa en este documento, "no bloqueado" cuando se usa con referencia a un poliisocianato, significa que el poliisocianato tiene al menos dos, tal como al menos tres, grupos isocianato libres en una molécula. Se apreciará que un grupo isocianato libre es distinto de un grupo isocianato bloqueado. Un grupo isocianato bloqueado es un grupo isocianato que está bloqueado internamente (como en isocianatos que contienen enlace de uretodiona) o bloqueado externamente (tal como los resultantes de la reacción de grupos isocianato libres con un agente de bloqueo, tal como, por ejemplo, un alcohol monohídrico, una oxima, una lactama, un fenol, una amina, un azol, y/o un malonato de dialquilo) de tal manera que el grupo isocianato bloqueado resultante no es reactivo con un grupo hidrógeno activo hasta que se elimina el grupo de bloqueo, por ejemplo, a una temperatura elevada. Un grupo isocianato libre, por otra parte, es reactivo con un grupo hidrógeno activo a temperaturas no elevadas, tales como 30°C o menos. En ciertas realizaciones, el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado que comprende grupos alofanato que se utiliza en las composiciones de tratamiento usadas en los métodos de la presente invención está sustancialmente libre de grupos isocianato bloqueados, que, como se usa en este documento, significa que cualquiera de los grupos isocianato bloqueados, si está presente en absoluto, no están presentes en el poliisocianato no bloqueado en cualquier cantidad suficiente para prevenir la reacción del polímero de poliisocianato con un poliol en un grado suficiente para proporcionar un sólido de poliuretano, impermeable si el polímero de poliisocianato y el poliol fueran para ser mezclados y se mantuvieron a una temperatura no elevada, tal como 30°C o menos.

Como se usa en el presente documento, "polímero poliisocianato (ciclo)alifático que comprende grupos alofanato" se refiere a polímeros de poliisocianato que contienen grupos alofanato y grupos isocianato unidos alifática y/o cicloalifáticamente.

El polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado usado en las composiciones de tratamiento de los métodos de la presente invención se puede derivar de un material de partida correspondiente a la fórmula: $R(NCO)_x$, en la que R representa un grupo hidrocarburo alifático con 2 a 20, tal como 6 a 10, átomos de carbono, un grupo hidrocarburo cicloalifático que tiene de 4 a 20, tal como 6 a 15, átomos de carbono, o un grupo xilileno y x representa un número de 2 a 4, tal como 2.

Ejemplos específicos de tales isocianatos incluyen, pero no se limitan a, diisocianato de etileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno ("HDI"), diisocianato de undecametileno, 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexilisocianato, 1,3-diisocianatociclobutano, 1,4-diisocianatociclohexano, 4,4-diisocianato-diciclohexilmetano, 1,2-bis (isocianatometil) ciclobutano, trimetilhexano-1,6-diisocianato, 1,11-diisocianato-undecano, 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil isocianato, 4,4-ciclohexano diisocianato, 4,4'-diciclohexilmetano-diisocianato, 1,2- bis- (isocianatometil) ciclobutano, bis-isocianatometil-norbornano (mezcla de isómeros), 3(4), 8(9) - diisocianatometil-triciclo (5,2,1,2,6) decano, diisocianato de p-xilileno, diisocianato de 1,12-dodecano, lisina diisocianato (ésteres de alquilo C₁ a C₈), 1,3-diisocianatociclo-hexano, y/o 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato metilciclohexano (diisocianato de isoforona). En ciertas realizaciones, el isocianato consiste esencialmente en HDI, que, como se usa en este documento, significa que al menos 90 por ciento en peso, al menos 95 por ciento en peso, al menos 99 por ciento en peso o, en algunos casos, 100 por ciento en peso, basado en el peso total de isocianato utilizada para hacer el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado que se utiliza en las composiciones de tratamiento usadas en los métodos de la presente invención, es HDI.

Los isocianatos anteriores se pueden usar directamente o se pueden hacer reaccionar preliminarmente con un compuesto de hidroxilo para formar isocianatos que contienen uretano. En cualquier lugar hasta 100% de los grupos hidroxilo del compuesto de hidroxilo pueden hacerse pre-reaccionar con una porción de los grupos isocianato presentes en el isocianato para formar grupos uretano antes de la reacción de formación de alofanato.

Poliisocianatos (ciclo) alifáticos superiores que los difuncionales también se pueden utilizar. Ejemplos de tales poliisocianatos incluyen los productos de trimerización de HDI y productos timerización de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil ciclohexilisocianato que contiene grupos isocianurato.

Mezclas de cualquiera de los isocianatos anteriormente identificados pueden ser utilizadas.

Compuestos de hidroxilo útiles como materiales de partida incluyen cualquier compuesto orgánico que contiene al menos un grupo hidroxilo en el cual no hay otros grupos que son reactivos con los grupos isocianato están presentes. Tales compuestos incluyen los que tienen grupos hidroxilo alcohólicos y/o grupos hidroxilo fenólicos.

Ejemplos de los tipos de compuestos que contienen grupos hidroxilo alcohólicos que son apropiados para su uso en la preparación del polímero poliisocianato (ciclo) alifático no bloqueado que se utiliza en las composiciones de tratamiento utilizadas en los métodos de la presente invención incluyen: monohídrolados de bajo peso molecular en alcoholes alifáticos tetravalentes que tienen un peso molecular desde 32 a 250, que puede contener puentes de éter; monovalentes cicloalifático en alcoholes tetravalentes con pesos

moleculares de 88 a 250; monohidroxilados aralifáticos en alcoholes tetravalentes con pesos moleculares de 103 a 300; y politioéteres, poliacetales, policarbonatos, poliésteres y poliéteres que tienen un peso molecular promedio en número desde 250 a 5000, como de 300 a 2000.

- 5 Ejemplos específicos de compuestos apropiados que contienen grupos hidroxilo alcohólicos incluyen, pero no se limitan a, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanoles isómeros, alcohol alílico, pentanoles, hexanoles, heptanoles, 2-etilhexanol, alcoholes grasos que tienen 10 a 20 átomos de carbono, etanodiol, 1,2- y 1,3-propano diol, 1,2- y 1,3-butanodiol, 1,4- y 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6- y 2,5-hexano diol, 3-metilpentano-diol-1,5, 2-metil-2-propilpropanodiol-1,3, 2,2-diethyl-propanodiol-1,3, 2-etilhexanodiol-1,3, 2,2,4-trimetilpentanodiol -1,3, trimetilhexano-diol-1,6, decanodiol-1,10, dodecanodiol-1,2, 2-butanodiol-1,4, 2-metileno-propanodiol-1,3, glicerol, butanotriol, 2-hidroximetil-2-metilpropano diol-1,3, 1,2,6-hexanotriol, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, etilenglicol monoalquil o monoaril-éter, propilenglicol monoalquil éter, dietilenglicol, trietilenglicol, 15 tetraetilenglicol, ciclopentanol, ciclohexanol, metilciclohexanol, trimetilciclohexanol, 4-tertiaributylciclohexanol, mentol, borneol, isoborneol, 2-hidroxidecalina, 1,2-, 1,3-, y 1,4-ciclohexanodiol, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil ciclobutano, 1,4-bishidroximetil-ciclohexano, bis- (4-hidroxíciclohexil) metano, 2,2-bis- (4-hidroxíciclohexil) -propano, 2-metil-2,4-bis- (4-hidroxíciclohexil) pentano, furfural - y tetrahidrofurfuralo-alcohol, bis-hidroximetil-norbornano, 20 dihidroximetil-triciclododecano, alcohol bencílico, alcohol fenilético, 3-fenilpropanol, y 4,4'-di-(2-hidroxietil) difenilmetano.

Apropiados politioéteres, poliacetales, policarbonatos, poliésteres y poliéteres con grupos hidroxilo incluyen los descritos anteriormente.

- 25 Las mezclas de los compuestos de hidroxilo mencionados anteriormente pueden ser utilizadas. Como se apreciará, mediante el uso de una mezcla de compuestos de hidroxilo que difieren en su funcionalidad, la funcionalidad del poliisocianato obtenido puede ser ajustada.

- 30 En realizaciones, cualquier compuesto hidroxilo se emplea en la preparación del polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado que se utiliza en las composiciones de tratamiento usadas en los métodos de la presente invención está libre de cualquier base que puede haber estado presente durante su preparación.

- 35 En ciertas realizaciones, no hay otros aditivos tales como catalizadores o ácidos que se utilicen para preparar el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado. Sin embargo, si un isocianato se convierte preliminarmente a un material que contiene uretano, puede ser deseable incluir un catalizador de uretano en la mezcla de isocianato y el material que contiene grupos hidroxilo hasta que se ha alcance el grado deseado de formación de uretano. Los catalizadores pueden ser entonces retirados de la mezcla de la reacción antes de la formación de alofanato, pero no se requiere dicha eliminación.

Cuando se prepara el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado, los reactivos son, en ciertas realizaciones, utilizados en cantidades tales que de 3 a 20, tal como 8 a 15, equivalentes de grupos NCO están presentes por cada equivalente de grupos hidroxilo. Si un compuesto que contiene grupos uretano se forma preliminarmente a partir del isocianato, se usa un exceso apropiado de componente de isocianato.

La reacción para formar el polímero poliisocianato (ciclo) alifático no bloqueado a menudo se lleva a cabo a una temperatura de, por ejemplo, $\geq 150^{\circ}\text{C}$, tales como $\geq 200^{\circ}\text{C}$ o $\geq 250^{\circ}\text{C}$, y/o para un período de, por ejemplo, 15 segundos a 1.5 horas, tal como 15 segundos a 30 minutos o 1 a 15 minutos. La reacción de formación de alofanato se puede llevar a cabo en ausencia de oxígeno para proporcionar un producto de bajo color. En ciertas realizaciones, la alofanatización se lleva a cabo por reacción de un poliuretano con función de isocianato con un poliisocianato, con la adición de un catalizador apropiado para la alofanatización. Esto puede ser seguido por la adición, a efectos de la estabilización, de un aditivo ácido y la eliminación del producto de poliisocianato en exceso, por medio, por ejemplo, de la destilación de capa fina o extracción.

Ejemplos de catalizadores apropiados para la alofanatización son compuestos de zinc, estaño, potasio y zirconio, tales como sales de Sn (II), incluyendo el dihaluros de Sn (II), estaño o jabones de zinc, tales como Sn (II) bis (2-etilhexanoato), Sn (II) bis (n-octoato), Zn (II) bis (2-etilhexanoato) y Zn (II) bis (n-octoato), y también compuestos orgánicos de estaño. El catalizador de alofanatización se utiliza a menudo en una cantidad de hasta 5% en peso, basado en la mezcla de reacción en general, tal como 5 a 500 ppm del catalizador, o, en algunos casos, de 20 a 200 ppm.

Aditivos ácidos pueden ser ácidos de Lewis (compuestos de deficiencia de electrones) o ácidos de Bronsted (ácidos próticos) o compuestos que reaccionan con agua para liberar dichos ácidos. Estos pueden, por ejemplo, ser ácidos orgánicos o inorgánicos o más compuestos neutros tales como haluros de ácido o ésteres, que reaccionan con agua para formar los ácidos correspondientes. Los ejemplos específicos incluyen, pero no se limitan a, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ésteres fosfóricos, cloruro de benzoílo, dicloruro de isoftaloilo, ácido p-toluenosulfónico, ácido fórmico, ácido acético, ácido dicloroacético y ácido 2-cloropropiónico.

En realizaciones, cuando se completa la reacción de formación de alofanato, la mezcla de reacción se enfría a una temperatura por debajo de 100°C , tal como menos de 70°C , o, en algunos casos, a 25°C . Este enfriamiento se lleva a menudo a cabo en un periodo de no más de 10 minutos, por ejemplo, menos de cinco minutos.

En ciertas realizaciones, para preparar el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado, el material de isocianato de partida (tal como un diisocianato, tal como HDI) se introduce en el recipiente de reacción y el compuesto de hidroxilo, que puede estar a una temperatura de al menos 25°C , se añadieron a la misma. Los recipientes de reacción apropiados son conocidos en la técnica.

Si el mismo isocianato es convertido a un uretano que contiene isocianato, antes de ser convertido en el alofanato, puede ser deseable introducir el exceso de isocianato desde el principio. En tales casos, el isocianato se puede usar en una cantidad de tal manera que la relación NCO/OH está en el intervalo desde 3: 1 a 12: 1.

- 5 En la preparación del polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado, la naturaleza y cantidades relativas de los materiales de partida se eligen para obtener alofanatos que contienen al menos dos grupos isocianato.

Como se apreciará, por lo tanto, el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado utilizado en algunas realizaciones de las composiciones de tratamiento usadas en un método de la presente invención comprende un producto de reacción trimerizado de HDI usando, por ejemplo, un catalizador de metal, tal como un catalizador de estaño o de potasio, tal como octoato de estaño u octoato de potasio.

En algunas realizaciones, el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado que se utiliza en un método de la presente invención tiene una o más de las siguientes propiedades: (1) un contenido de isocianato de 10 a 47 por ciento en peso, tal como de 10 a 24 por ciento en peso o de 18 a 20 por ciento en peso, (2) una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de no más de 1000 mPa•s, tal como 50 a 900 mPa•s, 100-900 mPa•s, 200 a 800 mPa•s o de 300 a 600 mPa•s, (3) un contenido de isocianato monomérico de menos de 3 por ciento en peso, tal como menos de 1 por ciento en peso, menos de 0.5 por ciento en peso, o no más de 0.3 por ciento en peso; y (4) un valor de color (HAZEN) de acuerdo con DIN 53,409 por debajo de 100, tal como no más de 80.

Polímeros de poliisocianato (ciclo) alifáticos no bloqueados apropiados para uso en la presente invención incluyen, por ejemplo, los descritos en la Patente de los Estados Unidos No. 4,810,820 en col. 2, ln. 40 a col. 6, ln. 42 y col. 7, ln. 5 a col. 13, ln. 52; la Patente de los Estados Unidos No. 5,124,427 at col. 2, ln. 31 a col. 7, ln. 19 and col. 8, ln. 31 a col. 11, ln. 19; la Patente de los Estados Unidos No. 5,208,334 at col. 2, ln. 35 a col. 7, ln. 47 and col. 8, ln. 62 a col. 9, ln. 66; y la Patente de los Estados Unidos No. 5,444,146 at col. 2, ln. 35 a col. 7, ln. 30 and col. 8, ln. 44 a 66, las porciones citadas de cada uno de los cuales se incorporan en este documento por referencia. Un ejemplo específico de un polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado apropiado para uso en una composición de tratamiento utilizado en un método de la presente invención es Desmodur® XP 2580, de Bayer MaterialScience LLC.

En ciertas realizaciones, en la formación de la composición de tratamiento utilizada en los métodos de la presente invención, el componente que contiene poliol y los componentes que contienen isocianato se combinan en cantidades relativas de tal manera que la composición del tratamiento tiene una relación de grupos isocianato a grupos de hidrógeno activo de 0.8 a 3.0: 1, tal como 0.8 a 2.0: 1, o, en algunos casos, 1: 1 a 1.5: 1.

En ciertas realizaciones, al menos uno de los componentes que contiene poliol y el componente que contiene isocianato usados para formar la composición de tratamiento

utilizado en los métodos de la presente invención comprende un catalizador formador de uretano. Ejemplos de tales catalizadores incluyen, pero no se limitan a, aminas terciarias y compuestos metálicos. Algunos ejemplos de catalizadores de amina terciaria apropiados incluyen, pero no se limitan a, trietilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, N-etil-morfolina, N,N,N',N'-tetra-metiletileno diamina, pentametil-dietilenglicol triamina, y homólogos superiores, 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano, N-metil-N'(dimetilaminoetil) piperazina, bis (dimetilaminoalquil) piperazinas, N, N-dimetilbencilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dietilbencilamina, bis (N, N-dietil-aminoetil) adipato, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N, N-dimetil-β-feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, amidinas monocíclicas y bicíclicas, bis (dialquilamino) alquil éteres, y aminas terciarias que contienen grupos amida (preferiblemente grupos formamida). El catalizador utilizado puede ser también una base de Mannich de aminas secundarias (tales como dimetilamina) y aldehídos (preferiblemente formaldehído) o cetonas (tales como acetona) y fenoles.

En ciertas realizaciones, el catalizador comprende una amina bloqueada con ácido, esto es, un catalizador de amina de acción retardada. El agente de bloqueo puede ser un ácido carboxílico orgánico que tiene 1 a 20 átomos de carbono, tal como 1 a 2 átomos de carbono. Ejemplos de agentes de bloqueo incluyen ácido 2-etil-hexanoico y ácido fórmico. Tales catalizadores de amina bloqueada con ácido se describen en, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 6,013,690, en col. 9, ln. 49 a 64, la porción citada que se incorpora en este documento por referencia. Ejemplos adicionales de catalizadores de amina bloqueada con ácidos orgánicos apropiados que pueden ser empleados, son el de aminas bloqueadas con ácido de trietilen-diamina, N-etil o metil morfolina, N, N dimetilamina, N-etil o metil morfolina, N, N dimetilaminoetil morfolina, N butil-morfolina, N, N' dimetilpiperazina, bis (dimetilamino-alquil) piperazinas, 1,2-dimetil imidazol, dimetil ciclohexilamina. Otros ejemplos incluyen catalizador DABCO® 8154 a base de 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano, 1.5-diazabicyclo [4.3.0] non-5-eno, y catalizador DABCO® BL-17 basado en bis (N, N-dimetilaminoetil) éter (disponible de Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa.) y catalizadores POLYCAT® SA-1, POLYCAT® SA-102, y POLYCAT® SA-610/50 basado en catalizador de amina POLYCAT® DBU (disponible en Air Products and Chemicals, Inc.) como se describe en, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 5,973.099, en col. 12, ln. 1 a 18, la porción citada en la que se incorpora en este documento por referencia. Otros catalizadores de amina bloqueada con ácidos apropiados para la presente invención incluyen los descritos en, por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos Nos. 4,219,624, 5,112,878, 5,183,583, 5,789,533, 6,395,796, 6,432,864 and 6,525,107.

Otros catalizadores apropiados incluyen compuestos metálicos orgánicos, tales como el estaño orgánico, bismuto, zinc, litio, titanio, germanio manganeso, cobalto, y/o compuestos de circonio. Compuestos orgánicos de estaño apropiados incluyen los que contienen azufre, tal como dioctil mercapturo de estaño y sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño (II)o, octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II), así como compuestos de estaño (IV), tal como dilaurato de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, y diacetato de

diocetilestano. Compuestos de bismuto apropiados incluyen neodecanoato de bismuto, versalato de bismuto, y diversos carboxilatos de bismuto. Compuestos de cinc apropiados incluyen neodecanoato de cinc y versalato de cinc. Sales de metales mixtas que contienen más de un metal (tales como sales de ácidos carboxílicos que contienen tanto cinc y bismuto) también son catalizadores apropiados.

En algunas realizaciones, el catalizador comprende una acción retardada o catalizador de estaño activado por calor tal como, por ejemplo, mercapturo de estaño de dibutilo, dibutilestano isooctilo mercaptoacetato, mercapturo de estaño de metilo, mercapturo de dilaurilo de dibutilestano, dibutilestano dilaurilo mercapturo, dimetilestano tioglicolato, dimetilestano isooctilo mercaptoacetato, di (iso octil) y estaño bis (mercaptoacetato de isooctilo), di (n-butil), y di (isooctil) estaño bis (isooctilmercaptoacetato), todos los cuales están disponibles comercialmente. El uso de otros catalizadores metálicos orgánicos de acción retardada, tales como una pentanodiona de hierro o un carboxilato de bismuto, también es posible. También es apropiado, el uso de catalizadores de metales de encapsulados, tales como catalizadores de estaño de polímero encapsulado.

La cantidad de catalizador puede variar dependiendo del catalizador específico usado. En algunas realizaciones, el catalizador se utiliza en una cantidad de hasta el 5 por ciento en peso, tal como 0.001 a 3 por ciento en peso, o, en algunos casos, 0.001 a 2 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de tratamiento. De hecho, se ha observado sorprendentemente que el tiempo de empleo útil de ciertas composiciones apropiadas para uso en los métodos de la presente invención fue de hecho extendido por inclusión de ciertos catalizadores de amina bloqueada con ácidos orgánicos en la composición en una cantidad de 0.01 a 2, tal como 0.1 a 1, por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de tratamiento, en comparación con la misma composición de tratamiento en donde no se incluye tal catalizador.

En ciertas realizaciones, el componente que contiene polioli, el componente que contiene poliisocianato y/o la composición de tratamiento es un componente sustancialmente 100 por ciento de sólidos de resina o la composición, lo que significa que el componente o la composición comprende menos de 10 por ciento en peso, a menos de 5 por ciento en peso, a menos de 2 por ciento en peso o menos de 1 por ciento en peso de componentes que no reaccionan para formar un poliuretano, basado en el peso total del componente o la composición. En ciertas realizaciones, el componente que contiene polioli, el componente que contiene poliisocianato y/o la composición de tratamiento es sustancialmente libre de agua, lo que significa que el agua está presente en el componente o la composición en una cantidad de menos de 10 por ciento en peso, menos de 5 por ciento en peso, a menos de 2 por ciento en peso o menos de 1 por ciento en peso, basado en el peso total del componente o la composición. En ciertas realizaciones, el componente que contiene polioli, el componente que contiene poliisocianato y/o la composición de tratamiento es sustancialmente libre de compuestos orgánicos volátiles (VOC), lo que significa que VOC está presente en el

componente o la composición en una cantidad de menos de 10 por ciento en peso, a menos de 5 por ciento en peso, a menos de 2 por ciento en peso o menos de 1 por ciento en peso, basado en el peso total del componente o composición.

En algunas realizaciones, la composición de tratamiento puede comprender cualquiera de una variedad de materiales adicionales, tales como modificadores de la reología, antiespumantes, agentes de carga (tales como sulfato de bario, polvo de cuarzo, ácido silícico, carbonato de calcio, tiza, dolomita o talco), agentes humectantes (tales como sales de ácido naftaleno sulfónico), estabilizadores (tales como derivados de fenol estéricamente impedidos, aminas, fosfitos, disulfuros xantogeno o disulfuros de tiuram), y agentes surfactantes (incluyendo surfactantes iónicos y no iónicos).

Las composiciones de tratamiento descritos en el presente documento, que implican la selección de un componente que contiene poliol comprende un poliol polimérico particular y un componente que contiene isocianato que comprende un polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado particular, utilizado opcionalmente en combinación con un catalizador formador de uretano, tal como un catalizador de acción retardada como el que se describe anteriormente, se considera actualmente para exponer una sorprendente combinación de propiedades para hacer que la composición de tratamiento particularmente apropiada para uso como un LCM. Más específicamente, se ha observado que (i) ya que el componente que contiene poliol y el componente que contiene poliisocianato son muy compatibles entre sí, lo que significa que hay poca o ninguna separación de fases en la mezcla de los dos, esencialmente se proporciona la reactividad completa de los componentes, proporcionando de ese modo la capacidad de la superficie de la mezcla de los componentes utilizando un equipo relativamente poco sofisticado y aun así proporcionar un polímero curado con buenas propiedades físicas, (ii) la mezcla del componente que contiene poliol y el componente que contiene poliisocianato, particularmente en combinación con ciertos niveles de catalizador amina de acción retardada, puede exhibir prolongado tiempo de empleo útil, de baja viscosidad y reactividad controlada a temperaturas que oscilan desde la temperatura ambiente hasta 200°F, lo cual hace la composición fácilmente bombeable (menos presión, y por lo tanto la energía, que es necesaria para suministrar la composición por la cadena de perforación) después de la mezcla en superficie, mientras que todavía tiene la capacidad para curar proporcionando un polímero curado con buenas propiedades físicas en el tiempo y rango de temperatura deseado, y (iii) de lo anterior se cree que cree ventajas ser realizable sin el uso de isocianatos bloqueados, los disolventes y/o plastificantes, cada uno de los cuales pueden ser indeseable desde el rendimiento y/o punto de vista del medio ambiente en una aplicación LCM.

Como se apreciará por la descripción anterior, las realizaciones de la presente invención se refieren a métodos de tratamiento de un pozo de perforación en una formación subterránea, que comprende: (a) preparar una composición de tratamiento mediante la mezcla de un componente que contiene poliol y un componente que contiene poliisocianato; y (b) introducir la composición de tratamiento en el pozo de perforación, en donde (i) el

componente que contiene poliol comprende un poliol polimérico que tiene una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de no más de 1000 mPa•s, y (ii) el componente que contiene isocianato comprende un polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado que comprende grupos alofanato y que tiene una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de no más de 1000 mPa•s.

En algunas realizaciones, la presente invención está dirigida a un método del párrafo precedente, en donde (a) comprende mezcla en superficie del componente que contiene poliol y un componente que contiene poliisocianato.

Algunas realizaciones de la presente invención se dirigen a un método de cualquiera de los dos párrafos anteriores, en donde el poliol polimérico comprende un triol polialcoxilado, tal como un triol-óxido de polipropileno, tal como un triol-óxido de polipropileno que tiene un índice de hidroxilo de 350 a 390 mg de KOH/gramo, un contenido de agua de menos de 0.05% en peso, basado en el peso total del poliol polimérico, y una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de 520 a 700 mPa•s.

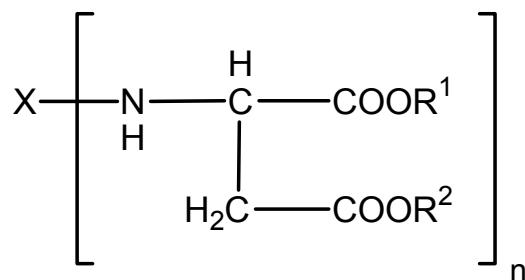
Ciertas realizaciones de la presente invención se dirigen a un método de cualquiera de los tres párrafos anteriores, en donde el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado se deriva de un material de partida que comprende isocianato HDI, en algunos casos, que consisten esencialmente en HDI.

En algunas realizaciones, la presente invención está dirigida a un método de cualquiera de los cuatro párrafos anteriores, en donde el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado comprende un producto de reacción trimerizado HDI.

Algunas realizaciones de la presente invención se dirigen a un método de cualquiera de los cinco párrafos anteriores, en donde el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado tiene un contenido de isocianato de 10 a 24 por ciento en peso, (2) una viscosidad a 25°C y en menos 99% de sólidos de 50 a 900 mPa•s, 100 a 900 mPa•s, 200 a 800 mPa•s o 300 a 600 mPa•s, y (3) un contenido de isocianato monomérico de menos de 1 por ciento en peso.

Ciertas realizaciones de la presente invención se dirigen a un método de cualquiera de los seis párrafos anteriores, en donde al menos uno del componente que contiene poliol y el componente que contiene isocianato comprende un catalizador formador de uretano que comprende una amina bloqueado con ácido y/o un compuesto de metal orgánico, en donde, en algunas realizaciones, el catalizador está presente en una cantidad de 0.01 a 2 por ciento en peso, tal como de 0.1 a 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de tratamiento.

Las realizaciones de la presente invención se dirigen a un método de cualquiera de los siete párrafos anteriores, en donde el componente que contiene poliol comprende además un éster poliaspártico, tal como un éster poliaspártico correspondiente a la fórmula:



en donde: X es un residuo alifático, R¹ y R² son grupos orgánicos que son inertes a los grupos isocianato a una temperatura de 100°C o menos, y puede ser los mismos o diferentes grupos orgánicos, y n es un número entero de al menos 2, tal como 2 a 6 o 2 a 4, tal como un producto de reacción de dos equivalentes de maleato de dietilo con un equivalente de 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodieciclohexilmetano. En tales realizaciones, el éster poliaspártico está presente en el componente que contiene poliol en una cantidad de tal manera que la relación en peso de éster poliaspártico a poliol polimérico en el componente que contiene poliol es de 0.01 a 0.85: 1, como 0.5: 1 a 0.85: 1.

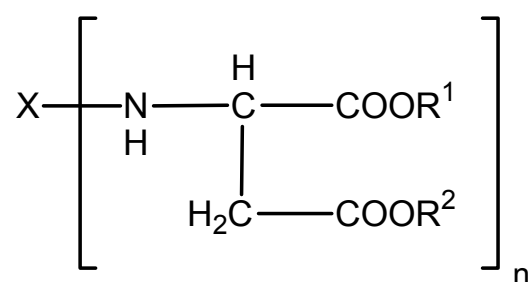
Como también se apreciará a partir de la descripción anterior, algunas realizaciones de la presente invención se dirigen a un método de tratamiento de un pozo de perforación dentro de una formación subterránea, que comprende: (a) preparar una composición de tratamiento mediante la mezcla de un componente que contiene poliol y un componente que contiene poliisocianato; y (b) introducir la composición de tratamiento en el pozo de perforación, en donde (i) el componente que contiene poliol comprende un triol óxido de polipropileno que tiene un índice de hidroxilo de 350 a 390 mg de KOH/gramo, un contenido de agua de menos de 0.05% en peso, basado en el peso total del poliol polimérico, y una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de 520 a 700 mPa•s, y (ii) el componente que contiene isocianato comprende un polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado que comprende grupos alofanatos, en donde el polímero comprende un producto de reacción trimerizado HDI y en donde el polímero tiene (1) un contenido de isocianato de 10 a 47% en peso, (2) una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de 50 a 900 mPa•s, 100-900 mPa•s, 200 a 800 mPa•s o de 300 a 600 mPa•s, y (3) un contenido de isocianato monomérico de menos de 0.5 por ciento en peso.

Algunas realizaciones de la presente invención están dirigidas al método del párrafo anterior en donde (a) comprende mezcla en superficie del componente que contiene poliol y un componente que contiene poliisocianato.

En realizaciones, la presente invención está dirigida a un método de cualquiera de los dos párrafos anteriores, en donde el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado tiene un contenido de isocianato de 10 a 24 por ciento en peso.

En algunas realizaciones, la presente invención está dirigida a un método de cualquiera de los tres párrafos anteriores, en donde al menos uno del componente que contiene polioliol y el componente que contiene isocianato comprende un catalizador formador de uretano que comprende uno de amina bloqueado por ácido y/o un compuesto orgánico de metal, en donde, en algunas realizaciones, el catalizador está presente en una cantidad de 0.01 a 2 por ciento en peso, tal como de 0.1 a 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de tratamiento.

Las realizaciones de la presente invención se dirigen a un método de cualquiera de los cuatro párrafos anteriores, en donde el componente que contiene polioliol comprende además un éster poliaspártico, tal como un éster poliaspártico que corresponde a la fórmula:



en donde: X es un residuo alifático, R¹ y R² son grupos orgánicos que son inertes a los grupos isocianato a una temperatura de 100°C o menos, y puede ser los mismos o diferentes grupos orgánicos, y n es un número entero de al menos 2, tal como 2 a 6 o 2 a 4, como un producto de reacción de dos equivalentes de maleato de dietilo con un equivalente de 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano. En tales realizaciones, el éster poliaspártico está presente en el componente que contiene polioliol en una cantidad de tal manera que la relación en peso de éster poliaspártico a polioliol polimérico en el componente que contiene polioliol es de 0.01 a 0.85: 1, como 0.5: 1 a 0.85: 1.

Como se apreciará además de la descripción anterior, algunas realizaciones de la presente invención se dirigen a un método de tratamiento de un pozo de perforación dentro de una formación subterránea porosa, que comprende: (a) preparar una composición de tratamiento mediante la mezcla de un componente que contiene polioliol y un componente que contiene poliisocianato de la superficie; (b) introducir la composición de tratamiento en el pozo de perforación; y (c) forzar la composición de tratamiento en los poros de la formación subterránea porosa bajo presión suficiente y durante un tiempo suficiente de tal manera que el componente que contiene polioliol y el componente que contiene poliisocianato reaccionan para formar un producto de reacción de poliuretano sólido que sella los poros de la formación porosa subterránea, en donde (i) el componente que contiene polioliol comprende un polioliol polimérico que tiene una viscosidad a 25°C y al menos el 99% de sólidos de no más de 1000 mPa•s y (ii) el componente que contiene isocianato comprende un polímero poliisocianato

(ciclo)alifático no bloqueado que comprende de grupos alofanato y que tiene una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de no más de 1000 mPa•s.

5 En algunas realizaciones, la presente invención está dirigida a un método del párrafo anterior, en donde el poliol polimérico comprende un triol polialcoxilados, tal como un triol-óxido de polipropileno, tal como un triol-óxido de polipropileno que tiene un índice de hidroxilo de 350 a 390 mg de KOH/gramo, un contenido de agua de menos de 0.05% en peso, basado en el peso total del poliol polimérico, y una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de 520 a 700 mPa•s.

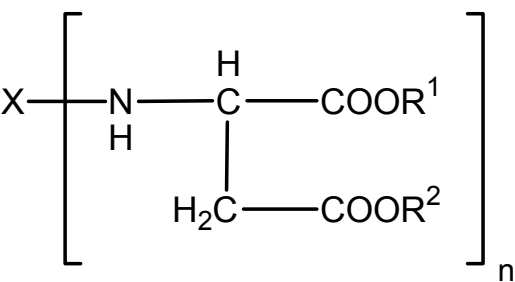
10 Algunas realizaciones de la presente invención se dirigen a un método de cualquiera de los dos párrafos anteriores, en donde el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado se deriva de un material de partida que comprende isocianato HDI, en algunos casos, que consisten esencialmente en HDI.

15 En algunas realizaciones, la presente invención está dirigida a un método de cualquiera de los tres párrafos anteriores, en donde el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado comprende un producto de reacción trimerizado HDI.

20 Algunas realizaciones de la presente invención se dirigen a un método de cualquiera de los cuatro párrafos anteriores, en el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado tiene un contenido de isocianato de 10 a 24 por ciento en peso, (2) una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de 50 a 900 mPa•s, 100 a 900 mPa•s, 200 a 800 mPa•s o 300 a 600 mPa•s, y (3) un contenido de isocianato monomérico de menos de 1 por ciento en peso.

25 En ciertas realizaciones, la presente invención está dirigida a un método de cualquiera de los cinco párrafos anteriores, en donde al menos uno del componente que contiene poliol y el componente que contiene isocianato comprende un formador de uretano que comprende un catalizador de amina bloqueado por ácido y/o una compuesto orgánico de metal, en donde, en algunos casos, el catalizador está presente en una cantidad de 0.01 a 2 por ciento en peso, tal como de 0.1 a 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de tratamiento.

30 Las realizaciones de la presente invención se dirigen a un método de cualquiera de los siete párrafos anteriores, en donde el componente que contiene poliol comprende además un éster poliaspártico, tal como un éster poliaspártico que corresponde a la fórmula:



en donde: X es un residuo alifático, R¹ y R² son grupos orgánicos que son inertes a los grupos isocianato a una temperatura de 100°C o menos, y pueden ser los mismos o diferentes grupos orgánicos, y n es un número entero de al menos 2, tal como 2 a 6 o 2 a 4, como un producto de reacción de dos equivalentes de maleato de dietilo con un equivalente de 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano. En tales realizaciones, el éster poliaspártico está presente en el componente que contiene poliol en una cantidad de tal manera que la relación en peso de éster poliaspártico a poliol polimérico en el componente que contiene poliol es de 0.01 a 0.85: 1, como 0.5: 1 a 0.85: 1.

Ilustrando la invención están los siguientes ejemplos que no limitan la invención a sus detalles. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como en toda la memoria descriptiva, son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Ejemplo 1

Las mezclas de diversos polioles poliméricos y poliisocianatos se prepararon vertiendo el poliol y el poliisocianato en un frasco de vidrio de 2 oz en una proporción de 50:50 en peso. Las mezclas se agitaron a mano durante 30 segundos y se observó inicialmente para calidad de la solución tales como claro, nebuloso, o la formación de micelas. Tras reposar durante 24 horas en condiciones ambientales otra observación se hizo en busca de solución claridad, turbidez o separación. Esta etapa se repitió después de 1 semana. Las mezclas se consideran miscibles si la solución fue inicialmente clara y se mantuvo así incluso después de 1 semana. Todas las demás condiciones de la solución se consideraron inmiscible. Los resultados se exponen en la Tabla 1.

Tabla 1

	Poliisocianato A ¹	Poliisocianato B ²	Poliisocianato C ³
Poliol Polimerico A ⁴	Inmiscible	Inmiscible	Inmiscible
Poliol Polimerico B ⁵	Miscible	Inmiscible	Miscible
Poliol Polimerico C ⁶	Miscible	Inmiscible	Miscible

¹ Desmodur® XP 2580: Una resina de poliisocianato alifático no bloqueado basado en HDI que contiene grupos alofanato y que tiene una viscosidad (a 25°C y 99,8% en peso de sólidos) de 200-500 cPs, un contenido de isocianato de 19 a 21%, un color APHA de ≤ 80 , y un contenido de HDI sin $\leq 0.5\%$ basado en los sólidos.

5 ² Desmodur® N 3600: Una resina de poliisocianato alifático no bloqueado basado en HDI que contiene grupos isocianurato y que tiene una viscosidad (a 25°C y 100% en peso de sólidos) de 800-1400 CPs, un contenido de isocianato de 22 a 24%, un color Hazen de ≤ 40 , y un contenido de HDI libre de $\leq 0.25\%$ basado en los sólidos.

10 ³ Desmodur® N 3200: Una resina de poliisocianato alifático biuret modificada basada en HDI y que tiene una viscosidad (a 25°C y 100% en peso de sólidos) de 1300-2200 cPs, un contenido de isocianato de 22 a 24%, un color Hazen de ≤ 80 , y un contenido de HDI libre de $\leq 0.7\%$ basado en los sólidos.

15 ⁴ Multranol® 9133: Un triol de base óxido de polipropileno 160 peso molecular que tiene un índice de hidroxilo (mg de KOH/g) de 1,035-1,065 y una viscosidad (a 25°C y 100% en peso de sólidos) de 1,200-1,500 cPs.

⁵ Multranol® 4012: Un triol de base óxido de polipropileno 450 peso molecular que tiene un índice de hidroxilo (mg de KOH/g) de 350 a 390 y una viscosidad (a 25°C y 100% en peso de sólidos) de 520-700 cps.

20 ⁶ Multranol® 4011: Un triol de base óxido de polipropileno 300 peso molecular que tiene un índice de hidroxilo (mg de KOH/g) de 530 a 570 y una viscosidad (a 25°C y 100% en peso de sólidos) de 1400 a 1900.

Ejemplo 2

25 Las composiciones A-K se prepararon mezclando los componentes en las cantidades enumeradas en la Tabla 2 (las cantidades son en gramos). Las composiciones se evaluaron para determinar el tiempo de gelificación a las temperaturas enumeradas en la Tabla 2.

Tabla 2

	A	B	C	D	E	F
Multranol® 4012 ¹	160.00	160.00	160.00	160.00	160.00	160.00
Coscat® 83 ²	--	--	--	--	--	0.004
Niax® A 575 ³	--	--	--	--	--	--
Desmodur XP 2580 ⁴	240.00	240.00	240.00	240.00	240.00	240.00
Resultados						
Temperatura de curado (°F)	150	190	200	230	360	100
Tiempo de gelificación ⁵ (minutos)	953	326	99	88	15	1410

	G	H	I	J	K
Multranol® 4012 ¹	160.00	160.00	160.00	160.00	160.00
Coscat® 83 ²	0.004	0.004			
Niax® A 575 ³			0.4	4.0	8.0
Desmodur XP 2580 ⁴	240.00	240.00	240.00	240.00	240.00
Resultados					
Temperatura de curado (°F)	150	200	200	200	200
Tiempo de gelificación ⁵ (minutos)	221	33	288	146	78

¹ Un triol de óxido de base de polipropileno de peso molecular 450 que tiene un índice de hidroxilo (mg de KOH/g) de 350 a 390 y una viscosidad (a 25°C y 100% en peso de sólidos) de 520 a 700 cPs de Bayer MaterialScience LLC.

² Un catalizador de uretano neodecanoato de bismuto de Vertellus Specialties Inc.

³ Un catalizador de gel de amina de acción retardada que contiene sales de ácidos cíclicos de amina/carboxílicos de Momentive Performance Materials Inc.

⁴ Una resina de poliisocianato alifático no bloqueado basado en HDI que contiene grupos alofanato y que tiene una viscosidad (a 25°C y 99,8% en peso de sólidos) de 200-500 cPs, un contenido de isocianato de 19 a 21%, un color APHA de ≤ 80 , y un contenido de HDI libre de $\leq 0.5\%$ basado en los sólidos.

5 El tiempo de gelificación se determinó mediante el uso de un GARDCO GT-SHP "Hot Pot" Gel temporizador. 100 gramos de la composición se pusieron en un vaso de aluminio y se colocan en la "olla caliente" del temporizador de gel que ya se había mantenido estable en la temperatura de curado. El temporizador de gel tiene un motor que hace girar un agitador que se inserta en la composición. A medida que se produce la gelificación, la
10 fricción con el tiempo excede el torque y el motor se bloquea. El momento en que se detuvo el motor es el tiempo de gelificación informado.

Aunque la invención ha sido descrita en detalle en lo que antecede con el propósito de ilustración, es de entender que tal detalle es únicamente para ese fin y que se pueden hacer variaciones en ella por los expertos en la técnica sin apartarse del espíritu y alcance de la
15 invención.

REIVINDICACIONES:

1. Un método de tratamiento de un pozo de perforación dentro de una formación subterránea, que comprende:

(a) preparar una composición de tratamiento mediante la mezcla de un componente que contiene poliol y un componente que contiene poliisocianato; e

(b) introducir la composición de tratamiento en el pozo de perforación, en donde

(i) el componente que contiene poliol comprende un poliol polimérico que tiene una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de no más de 1000 mPa•s, y

(ii) el componente que contiene isocianato comprende un polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado que comprende grupos alofanato y que tiene una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de no más de 1000 mPa•s.

2. El método de la reivindicación 1, en donde (a) comprende mezcla en superficie del componente que contiene poliol y un componente que contiene poliisocianato.

3. El método de la reivindicación 1, en donde el poliol polimérico comprende un triol polialcoxilado.

4. El método de la reivindicación 3, en donde el triol polialcoxilado comprende un triol-óxido de polipropileno.

5. El método de la reivindicación 4, en donde el triol-óxido de polipropileno tiene un índice de hidroxilo de 350 a 390 mg de KOH/gramo, un contenido de agua de menos de 0.05% en peso, basado en el peso total del poliol polimérico, y una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de 520 a 700 mPa•s.

6. El método de la reivindicación 1, en donde polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado se deriva de un material de partida isocianato que comprende diisocianato de hexametileno.

7. El método de la reivindicación 6, en donde el material de isocianato de partida consiste esencialmente de diisocianato de hexametileno.

8. El método de la reivindicación 7, en donde el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado comprende un producto de reacción trimerizado de diisocianato de hexametileno.

9. El método de la reivindicación 1, en donde el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado tiene un contenido de isocianato de 10 a 24 por ciento en peso, (2) una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de 50 a 900 mPa•s y (3) un contenido de isocianato monomérico de menos de 1 por ciento en peso.

10. El método de la reivindicación 1, en donde al menos uno del componente que contiene poliol y el componente que contiene isocianato comprende un catalizador formador

de uretano que comprende una amina bloqueada por ácido y/o un compuesto de metal orgánico.

11. El método de la reivindicación 10, en donde el catalizador está presente en una cantidad de 0.01 a 2 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de tratamiento.

12. El método de la reivindicación 1, en donde el componente que contiene polioliol comprende además un éster poliaspártico.

13. Un método de tratamiento de un pozo de perforación en una formación subterránea, que comprende:

(a) preparar una composición de tratamiento mediante la mezcla de un componente que contiene polioliol y un componente que contiene poliisocianato; e

(b) introducir la composición de tratamiento en el pozo de perforación, en donde

(i) el componente que contiene polioliol comprende un triol-óxido de polipropileno que tiene un índice de hidroxilo de 350 a 390 mg de KOH/gramo, un contenido de agua de menos de 0.05% en peso, basado en el peso total del polioliol polimérico, y una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de 520 a 700 mPa•s, y

(ii) el componente que contiene isocianato comprende un polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado que comprende grupos alofanato, en donde el polímero comprende un producto de reacción trimerizado de diisocianato de hexametileno y en donde el polímero tiene (1) un contenido de isocianato de 10 a 47% en peso, (2) una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de no más de 50 a 900 mPa•s, y (3) un contenido de isocianato monomérico de menos de 0.5 por ciento en peso.

14. El método de la reivindicación 13, en donde (a) comprende mezcla en superficie del componente que contiene polioliol y un componente que contiene poliisocianato.

15. El método de la reivindicación 13, en donde el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado tiene un contenido de isocianato de 10 a 24 por ciento en peso.

16. El método de la reivindicación 13, en donde al menos uno del componente que contiene polioliol y el componente que contiene isocianato comprende un catalizador formador de uretano que comprende una amina bloqueada con ácido y/o un compuesto de metal orgánico

17. El método de la reivindicación 16, en donde el catalizador está presente en una cantidad de 0.01 a 2 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de tratamiento.

18. Un método de tratamiento de un pozo de perforación dentro de una formación subterránea porosa, que comprende:

(a) preparar una composición de tratamiento mediante la mezcla en superficie de un componente que contiene poliol y un componente que contiene el poliisocianato;

(b) introducir la composición de tratamiento en el pozo de perforación; y

(c) forzar la composición de tratamiento en los poros de la formación subterránea porosa bajo presión suficiente y durante un tiempo suficiente de tal manera que el componente que contiene poliol y el componente que contiene poliisocianato reaccionan para formar un producto de reacción de poliuretano sólido que sella los poros de la formación subterránea porosa, en donde

(i) el componente que contiene poliol comprende un poliol polimérico que tiene una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de no más de 1000 mPa•s y

(ii) el componente que contiene isocianato comprende un polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado que comprende grupos alofanato y que tiene una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de no más de 1000 mPa•s.

19. El método de la reivindicación 18, en donde el poliol polimérico comprende un triol polialcoxilado.

20. El método de la reivindicación 19, en donde el triol polialcoxilados comprende un triol óxido de polipropileno.

21. El método de la reivindicación 20, en donde el triol óxido de polipropileno tiene un índice de hidroxilo de 350 a 390 mg de KOH/gramo, un contenido de agua de menos de 0.05% en peso, basado en el peso total del poliol polimérico, y una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de 520 a 700 mPa•s.

22. El método de la reivindicación 18, en donde el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado se deriva de un material de partida isocianato que comprende diisocianato de hexametileno.

23. El método de la reivindicación 22, en donde el material de isocianato de partida consiste esencialmente de diisocianato de hexametileno.

24. El método de la reivindicación 23, en donde el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado comprende un producto de reacción trimerizado de diisocianato de hexametileno.

25. El método de la reivindicación 24, en donde el polímero poliisocianato (ciclo)alifático no bloqueado tiene un contenido de isocianato del 10 al 24 por ciento en peso, (2) una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de 50 a 900 mPa•s y (3) un contenido de isocianato monomérico de menos de 1 por ciento en peso.

26. El método de la reivindicación 18, en donde al menos uno del componente que contiene poliol y el componente que contiene isocianato comprende un catalizador formador

de uretano que comprende una amina bloqueada con ácido y/o un compuesto de metal orgánico.

27. El método de la reivindicación 26, en donde el catalizador está presente en una cantidad de 0.01 a 2 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de
5 tratamiento.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference BMS132047PCT	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/US2014/069648	International filing date (<i>day/month/year</i>) 11 December 2014 (11-12-2014)	(Earliest) Priority Date (<i>day/month/year</i>) 18 December 2013 (18-12-2013)
Applicant BAYER MATERIALSCIENCE LLC		

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

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

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

1. **Basis of the report**

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

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

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

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

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

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

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

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

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

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

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

- a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. _____
☐ as suggested by the applicant
☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure
☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention
b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2014/069648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K8/035 C09K8/516
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/091909 A2 (MI LLC [US]; M I DRILLING FLUIDS UK LTD [GB]; SANDERS MARK [US]; BALLA) 23 July 2009 (2009-07-23) * page 4, paragraph [0017] through page 7, paragraph [0028], examples, claims *	1-27
X	WO 2007/050520 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]; THOMPSON-COLON JAMES A [US]; JENNY JAC) 3 May 2007 (2007-05-03) * page 5 fourth paragraph through page 10, first paragraph, examples, claims *	1,13,18
X	WO 87/01757 A1 (BERGWERKSVERBAND GMBH [DE]; BAYER AG [DE]) 26 March 1987 (1987-03-26) * page 1, lines 4-12, page 3, line 10 through page 7, line 28, examples, claims *	1,13,18
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2015

Date of mailing of the international search report

13/04/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nemes, Csaba A.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2014/069648

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/104061 A1 (BASF SE [DE]; FOGEL YULIA [DE]; VIERLE MARIO [DE]; ASSMANN ANDREA [DE]) 1 September 2011 (2011-09-01) the whole document -----	1-27
A	US 3 726 340 A (FRASER W) 10 April 1973 (1973-04-10) the whole document -----	1-27
A	WO 2012/123011 A1 (SCHLUMBERGER SERVICES PETROL [FR]; SCHLUMBERGER TECHNOLOGY BV [NL]; SC) 20 September 2012 (2012-09-20) the whole document -----	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/069648

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009091909	A2	23-07-2009	AR 070203 A1 25-03-2010 CA 2712270 A1 23-07-2009 EA 201070862 A1 28-02-2011 EP 2247702 A2 10-11-2010 US 2011053809 A1 03-03-2011 WO 2009091909 A2 23-07-2009
WO 2007050520	A2	03-05-2007	US 2007093602 A1 26-04-2007 WO 2007050520 A2 03-05-2007
WO 8701757	A1	26-03-1987	AU 594374 B2 08-03-1990 AU 6330186 A 07-04-1987 BR 8607181 A 13-09-1988 CA 1260254 A1 26-09-1989 DE 3532387 A1 23-04-1987 EP 0269630 A1 08-06-1988 HU 202625 B 28-03-1991 JP H0432116 B2 28-05-1992 JP S63501086 A 21-04-1988 PL 261362 A1 10-08-1987 US 4792262 A 20-12-1988 WO 8701757 A1 26-03-1987 ZA 8606890 A 27-05-1987
WO 2011104061	A1	01-09-2011	AU 2011220013 A1 23-08-2012 CA 2786829 A1 01-09-2011 CN 102762624 A 31-10-2012 EA 201201172 A1 30-04-2013 EP 2539385 A1 02-01-2013 WO 2011104061 A1 01-09-2011
US 3726340	A	10-04-1973	NONE
WO 2012123011	A1	20-09-2012	AR 088723 A1 02-07-2014 AU 2011362331 A1 26-09-2013 CA 2829707 A1 20-09-2012 CN 103492524 A 01-01-2014 EP 2683785 A1 15-01-2014 US 2012205102 A1 16-08-2012 WO 2012123011 A1 20-09-2012

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:
see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No. PCT/US2014/069648	International filing date (day/month/year) 11.12.2014	Priority date (day/month/year) 18.12.2013
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC INV. C09K8/035 C09K8/516		
Applicant BAYER MATERIALSCIENCE LLC		

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

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

2. **FURTHER ACTION**

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

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

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

Name and mailing address of the ISA:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Fax: +49 89 2399 - 4465	Date of completion of this opinion see form PCT/ISA/210	Authorized Officer Telephone No. +49 89 2399-0 
--	--	--

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:
 - ☒ the international application in the language in which it was filed.
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).
2. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a))
3. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of a sequence listing:
 - a. ☐ forming part of the international application as filed:
 - ☐ in the form of an Annex C/ST.25 text file.
 - ☐ on paper or in the form of an image file.
 - b. ☐ furnished together with the international application under PCT Rule 13ter.1(a) for the purposes of international search only in the form of an Annex C/ST.25 text file.
 - c. ☐ furnished subsequent to the international filing date for the purposes of international search only:
 - ☐ in the form of an Annex C/ST.25 text file (Rule 13ter.1(a)).
 - ☐ on paper or in the form of an image file (Rule 13ter.1(b) and Administrative Instructions, Section 713).
4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that forming part of the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
5. Additional comments:

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

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1-27</u>
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-27</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-27</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

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

see separate sheet

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Reference is made to the following documents:

- D1** WO 2009/091909 A2 (MI LLC [US]; M I DRILLING FLUIDS UK LTD [GB]; SANDERS MARK [US]; BALLA) 23 July 2009 (2009-07-23)
- D2** WO 2007/050520 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE LLC [US]; THOMPSON-COLON JAMES A [US]; JENNY JAC) 3 May 2007 (2007-05-03)
- D3** WO 87/01757 A1 (BERGWERKSVERBAND GMBH [DE]; BAYER AG [DE]) 26 March 1987 (1987-03-26)

2. The present application does not meet the criteria of Article 33(3) PCT, because the subject-matter of independent claims 1, 13 and 18 does not involve an inventive step.

Documents D1 to D3 disclose (cf. D1: page 4, paragraph [0017] through page 7, paragraph [0028], examples, claims; D2: page 5 fourth paragraph through page 10, first paragraph, examples, claims; D3: page 1, lines 4-12, page 3, line 10 through page 7, line 28, examples, claims) methods of treating a well bore within an underground formation, comprising:

- (a) preparing a treatment composition by mixing a polyol-containing component and a polyisocyanate-containing component; and
- (b) introducing the treatment composition into the well bore, wherein
 - (i) the polyol-containing component comprises a polymeric polyol, and
 - (ii) the isocyanate-containing component comprises a (cyclo)aliphatic polyisocyanate polymer comprising allophanate groups.

The subject-matter of claims 1, 13 and 18 differs from the methods of the prior art in that viscosity ranges are defined in present claims 1, 13 and 18 for the polyol-containing component and for the isocyanate-containing component, and claim 13 restricts the the polyol-containing component to one comprising a polypropylene oxide triol and the isocyanate-containing component to a polymer comprising a trimerized reaction product hexamethylene diisocyanate.

The subject-matter of claims 1, 13 and 18 is therefore novel.

The problem to be solved by the present invention may therefore be regarded as the provision of a further method of treating a well bore within an underground formation, comprising:

- (a) preparing a treatment composition by mixing a polyol-containing component and a polyisocyanate-containing component; and
- (b) introducing the treatment composition into the well bore, wherein
 - (i) the polyol-containing component comprises a polymeric polyol, and
 - (ii) the isocyanate-containing component comprises a (cyclo)aliphatic polyisocyanate polymer comprising allophanate groups.

The solution proposed in claims 1, 13 and 18 of the present application cannot be considered as involving an inventive step (Article 33(3) PCT) for the following reasons:

- The viscosity ranges defined in present claims 1, 13 and 18 for the polyol-containing component and for the isocyanate-containing component would be readily available for the person skilled in the art. Furthermore, said ranges do not appear to lead to a surprising effect.
- The use of a polyol-containing component comprising a polypropylene oxide triol and an isocyanate-containing component comprising a trimerized reaction product hexamethylene diisocyanate is merely one of several straightforward possibilities from which the skilled person would select, in accordance with circumstances, without the exercise of inventive skill, in order to solve the problem posed.

Dependent claims 2-12, 14-17 and 19-27 do not appear to contain any additional features which, in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements of the PCT in respect of inventive step, since these features are either known from the prior art or they constitute the general knowledge of the person skilled in the art.

Re Item VIII

Certain observations on the international application

Although claims 1, 13 and 18 have been drafted as separate independent claims, they appear to relate effectively to the same subject-matter and to differ from each other only with regard to the definition of the subject-matter for which protection is sought and/or in respect of the terminology used for the features of that subject-matter. The aforementioned claims therefore lack conciseness and as such do not meet the requirements of Article 6 PCT.

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BROWN, N., Denise
Covestro LLC
1 Covestro Circle
Pittsburgh, Pennsylvania 15205-9741
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

Date of mailing (day/month/year) 16 June 2016 (16.06.2016)	
Applicant's or agent's file reference BMS132047PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/US2014/069648	International filing date (day/month/year) 11 December 2014 (11.12.2014)

1. The following indications appeared on record concerning: ☐ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative		
Name and Address	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: ☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence		
Name and Address ROJAS, Mario, Roberto 27827 Arbury Crest Court Katy, TX 77494 United States of America	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	
3. Further observations, if necessary: The person identified in Box 2 has been added as inventor only.		
4. A copy of this notification has been sent to: ☒ the receiving Office ☐ the International Preliminary Examining Authority ☒ the International Searching Authority ☒ the designated Offices concerned ☐ the Authority(ies) specified for supplementary search ☐ the elected Offices concerned ☐ other:		

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 89 95	Authorized officer Carrié Christine e-mail pt04.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 04
---	---

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BROWN, N., Denise
Covestro LLC
1 Covestro Circle
Pittsburgh, Pennsylvania 15205-9741
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

Date of mailing (day/month/year) 16 June 2016 (16.06.2016)	
Applicant's or agent's file reference BMS132047PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/US2014/069648	International filing date (day/month/year) 11 December 2014 (11.12.2014)

1. The following indications appeared on record concerning:		
☒ the applicant	☐ the inventor	☐ the agent
☐ the common representative		
Name and Address	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
☒ the person	☐ the name	☐ the address
☐ the nationality		
☐ the residence		
Name and Address ECOLAB USA INC 370 North Wabasha Street St. Paul, MN 55102 United States of America	State of Nationality US	State of Residence US
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	
3. Further observations, if necessary: The person identified in Box 2 has been added as applicant for all designated States.		
4. A copy of this notification has been sent to:		
☒ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority	
☒ the International Searching Authority	☒ the designated Offices concerned	
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☐ the elected Offices concerned	
	☐ other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Carrié Christine e-mail pt04.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 04
Facsimile No. +41 22 338 89 95	

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

BROWN, N., Denise
Covestro LLC
1 Covestro Circle
Pittsburgh, Pennsylvania 15205-9741
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

Date of mailing (day/month/year) 26 February 2016 (26.02.2016)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference BMS132047PCT	
International application No. PCT/US2014/069648	International filing date (day/month/year) 11 December 2014 (11.12.2014)

1. The following indications appeared on record concerning:		
☐ the applicant	☐ the inventor	☒ the agent
☐ the common representative		
Name and Address	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address veronica.thompson@bayer.com	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
☐ the person	☐ the name	☐ the address
☐ the nationality		
☐ the residence		
Name and Address	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address us-ipr@covestro.com ☐ Notifications by e-mail authorized	
3. Further observations, if necessary: Please note the change of e-mail address, as indicated in Box 2.		
4. A copy of this notification has been sent to:		
☒ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority	
☐ the International Searching Authority	☒ the designated Offices concerned	
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☐ the elected Offices concerned	
	☐ other:	

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

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/306 (January 2009)

1/MT7TEKJSE7GK33



- (51) **International Patent Classification:**
C09K 8/035 (2006.01) *C09K 8/516* (2006.01)
- (21) **International Application Number:**
PCT/US2014/069648
- (22) **International Filing Date:**
11 December 2014 (11.12.2014)
- (25) **Filing Language:** English
- (26) **Publication Language:** English
- (30) **Priority Data:**
14/132,236 18 December 2013 (18.12.2013) US
- (71) **Applicant:** BAYER MATERIALSCIENCE LLC
[US/US]; 100 Bayer Road, Pittsburgh, PA 15205-9741 (US).
- (72) **Inventors:** ZIELINSKI, David, P.; 384 Richard Road, Wexford, PA 15090 (US). EKIN, Abdullah; 111 Swaoger Street, Coraopolis, PA 15108 (US). JEFFRIES, Michael, K.; 205 Latimer Avenue, Folansbee, WV 26037 (US).
- (74) **Agents:** BROWN, N., Denise et al.; Bayer Materialsceince LLC, 100 Bayer Road, Pittsburgh, PA 15205-9741 (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).

Declarations under Rule 4.17:

- *as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))*

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:** METHODS FOR TREATING A WELL BORE WITHIN AN UNDERGROUND FORMATION

(57) **Abstract:** Methods of treating a well bore within an underground formation are disclosed. These methods include: (a) preparing a treatment composition by mixing a polyol-containing component and a polyisocyanate-containing component; and (b) introducing the treatment composition into the well bore. The polyol-containing component includes a polymeric polyol having a viscosity at 25°C of no more than 1000 mPa·s and the isocyanate-containing component includes an unblocked (cyclo)aliphatic polyisocyanate polymer including allophanate groups and having a viscosity at 25°C and at least 99% solids of no more than 1000 mPa·s.



MÉTODOS PARA TRATAR UN POZO DE PERFORACIÓN DENTRO UNA FORMACIÓN SUBTERRÁNEA

RESUMEN-OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

5

Se revelan los métodos de tratamiento de un pozo de perforación dentro de una formación subterránea. Estos métodos incluyen: (a) preparar una composición de tratamiento mediante la mezcla de un componente que contiene poliol y un componente que contiene poliisocianato; y (b) introducir la composición de tratamiento en el pozo de perforación. El
10 componente que contiene poliol incluye un poliol polimérico que tiene una viscosidad a 25°C de no más de 1000 mPa•s y el componente que contiene isocianato incluye un polímero poliisocianato (ciclo) alifático no bloqueado que incluye grupos alofanato y que tiene una viscosidad a 25°C y al menos 99% de sólidos de no más de 1000 mPa•s.