

P-11352

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Re: Expediente No. **16-060.603**

Solicitud de patente a nombre de **BAKER HUGHES, A GE COMPANY, LLC.**

Yo, CAROLINA DAZA MONTALVO identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53, piso 3, obrando como apoderada de la sociedad BAKER HUGHES, A GE COMPANY, LLC., domiciliada en Houston – Texas, Estados Unidos de América, Solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. **12758** notificado electrónicamente el 31 de agosto de 2017, y teniendo en cuenta la solicitud de prórroga por treinta días (30) presentada el 27 de noviembre de 2017, relacionado con concepto técnico de fondo, atentamente me permito informar que, con fundamento en la facultad que confiere el artículo 34 de la Decisión 486 al Solicitante para modificar la solicitud de patente en cualquier momento del trámite, se realizan las siguientes modificaciones:

1. Reivindicaciones

En relación con las objeciones sobre la falta de claridad de las reivindicaciones, presento junto con este memorial un nuevo capítulo reivindicatorio, el cual consta de quince (15) reivindicaciones, y que reemplaza completamente el presentado anteriormente. Específicamente, se realizaron las siguientes modificaciones:

- 1.1 No se incluyen las antiguas reivindicaciones 3, 14, 18 y 19.
- 1.2 Se modificó el preámbulo de la antigua reivindicación 7.
- 1.3 Se reemplazó el rango de peso molecular divulgado en la antigua

reivindicación 12.

- 1.4 Se eliminaron y/o definieron algunos de los términos considerados como generales.
- 1.5 Se restringieron las definiciones de los radicales objetados.
- 1.6 Se reemplazó la expresión considerada imprecisa.

En cuanto a estas modificaciones, me permito decir que las mismas no amplían de ninguna manera la materia objeto de la presente solicitud y se realizaron con el ánimo de superar las objeciones de claridad, novedad y nivel inventivo planteadas por el Examinador en su concepto técnico.

2. Pago de tasas

En relación con el número de reivindicaciones, atentamente nos permitimos decir que no se adjunta tasa por concepto de reivindicaciones adicionales, toda vez que el nuevo capítulo reivindicatorio tiene menor número de reivindicaciones que el anteriormente presentado y en esencia es el mismo objeto, pero definido con mayor claridad.

3. Claridad de la solicitud

El Solicitante manifiesta que mediante la presentación del nuevo capítulo reivindicatorio quedan subsanadas la totalidad de las objeciones, de modo tal que las nuevas reivindicaciones proporcionan claridad y concisión a la invención descrita, siguiendo las recomendaciones realizadas por el Examinador en su concepto técnico.

- 3.1 Como primera medida, se informa que el nuevo capítulo reivindicatorio no incluye las antiguas reivindicaciones 3, 14, 18 y 19. De esta manera, las objeciones relacionadas con dichas reivindicaciones han sido subsanadas.
- 3.2 Adicionalmente, se informa que se modificó el preámbulo de la antigua reivindicación 7, específicamente se reemplazó la expresión “*el método*” con la expresión “*el agente de tratamiento modificador de superficie*”.

- 3.3 Se reemplazó el valor “400” para el peso molecular con el rango “400 a 5.000.000” en la antigua reivindicación 12. Dicha modificación se encuentra soportada en el Párrafo [0081] de la descripción inicialmente presentada.
- 3.4 En cuanto a los términos o expresiones “*metal del Grupo 3, 4, 5, o 6*”, “*material hidrófobo de organosilicio*”, “*un hidrocarburo fluorado*”, “*organo(poli)siloxano*”, “*organo(poli)silazano*”, “*metal que contiene un ligando orgánico*”, “*cola hidrófoba*”, “*producto de un ligando orgánico*”, “*alcóxidos*”, “*baluros*”, “*ceto ácidos*”, “*aminas*”, “*acrilatos*” y “*éster*” considerados como generales, se aclara que:
- Los términos “*ceto ácidos*”, “*aminas*” y “*acrilatos*” no son incluidos en el nuevo capítulo reivindicatorio.
 - El término “*metal del Grupo 3, 4, 5, o 6*” se definió en la antigua reivindicación 1 según lo divulgado en la antigua reivindicación 3 (Párrafo [00069] de la descripción original.
 - Los términos “*material hidrófobo de organosilicio*”, “*organo(poli)siloxano*” y “*organo(poli)silazano*” se definieron en la antigua reivindicación 1 según lo divulgado en las antiguas reivindicaciones 4 y 12.
 - El término “*un hidrocarburo fluorado*” se definió en la antigua reivindicación 1 según lo divulgado en las antiguas reivindicaciones 6 y 8, así como de acuerdo con lo divulgado en los Párrafos [00088] a [00090] de la descripción original.
 - La expresión “*ligando de oxígeno del ligando orgánico que contiene metal*” y los términos “*alcóxidos*” y “*éster*” se definieron en la antigua reivindicación 17 según lo descrito en los Párrafos [00075] a [00076] de la descripción inicialmente presentada.
 - El término “*baluros*” se definió en la antigua reivindicación 16 según lo descrito en el Párrafo [00078] de la solicitud original.
 - El término “*cola hidrófoba*” es claramente definida en la antigua reivindicación 1 cuando se menciona “...en donde la cola hidrófoba es un material hidrófobo de organosilicio, un hidrocarburo fluorado o tanto un material hidrófobo de organosilicio como un hidrocarburo fluorado...”.

- La expresión “*producto de un ligando orgánico*” es fácilmente entendida en el contexto de la expresión que la contiene.

- 3.5 Asimismo, se informa que se restringieron las definiciones de los radicales objetados, los cuales se incluyen en las antiguas reivindicaciones 4, 5, 6, 7, 8, 10 y 11. Por ejemplo, la antigua reivindicación 8 fue modificada de acuerdo con lo divulgado en los Párrafos [00082] y [00083] de la descripción original.
- 3.6 Por otra parte, se informa que la expresión “*está directa o indirectamente enlazada el metal*” incluida en la antigua reivindicación 15 y considerada como imprecisa, aunque es fácilmente entendida por una persona en la técnica, se reemplazó con el término “*unido a*”.
- 3.7 Su Despacho ha indicado que el capítulo reivindicatorio no se encuentra debidamente soportado en la descripción puesto que en las realizaciones preferidas hace referencia a la composición H1-F, lo cual no evidencia la acción de todas las composiciones reclamadas, sino que se hace una generalización de manera especulativa; ante lo cual, mi mandante manifiesta su completo desacuerdo y expresa que de acuerdo con la ley de patentes Colombiana se establece que “*las reivindicaciones definirán la materia que se desea proteger mediante la patente. Deben ser claras y concisas y estar enteramente sustentadas por la descripción*”. Por consiguiente, la invención debe ser clara y estar respaldada por la información incluida en la descripción. Sin embargo, nuestra ley de patentes no menciona que los ejemplos ilustrativos, que son opcionales para facilitar la comprensión de la invención y respaldar las ventajas descritas, son una limitación de la invención. Es así como solicitar una limitación de la invención al tema divulgado en los ejemplos es una interpretación indebida de nuestra ley de patentes.
- 3.8 También, su Despacho ha solicitado especificar la concentración de los componentes en la composición reclamada en las antiguas reivindicaciones 1 y 16; ante lo cual, mi mandante nuevamente manifiesta su desacuerdo e indica que el agente de tratamiento modificador de superficie reclamado es un producto. Como tal, el metal del anclaje metálico está unido a la cola

hidrofóbica. Por lo tanto, no es claro cómo se pueden definir las proporciones de cada componente cuando la reivindicación se refiere claramente a un producto que tiene un anclaje metálico y una cola hidrofóbica. En este sentido, obsérvese la FIG. 1 que ilustra la unión del producto del agente de tratamiento modificador de superficie sobre un sustrato; de este modo, la figura en mención muestra claramente el producto del anclaje metálico y la cola hidrofóbica (que se adjunta a la superficie de la formación) (véanse también Párrafos 00048 y 00050 de la descripción).

En consecuencia, nos permitimos indicar que el presente capítulo reivindicatorio, que incluye quince (15) reivindicaciones, se ajusta a las disposiciones del artículo 30 de la Decisión 486/00.

4. Descripción

Se aclara al Examinador que se presenta un nuevo capítulo descriptivo en el cual los productos correspondientes a las marcas registradas “ISOPARTM”, “Aculon E”, “H1-F”, “ClayCareTM”, “Claytreat 3CTM” y “AL-B” fueron definidos.

En cuanto a la marca registrada “AL-B”, mi mandante manifiesta su completo desacuerdo con la objeción realizada, dado que dicha marca se encuentra definida en la descripción presentada inicialmente, específicamente en el Párrafo [000137].

En relación con la marca registrada “H1-F” se aclara que su nombre correcto es con el número 1 “H1-F”, tal como se divulga en la presente solicitud y en la descripción de la solicitud PCT (https://patentscope.wipo.int/search/docservicepdf_pct/id000000028562129/PAMPH/WO2015042489.pdf).

Adicionalmente, se informa que el nuevo capítulo descriptivo incluye el equivalente de los valores reportados para temperatura, presión, longitud y flujos en unidades del Sistema Internacional.

5. Novedad y Nivel Inventivo

El Examinador establece en su concepto técnico la falta de novedad de las antiguas reivindicaciones 1 a 3, 9, 15 a 17, 19 a la luz del documento US2013220608 (D1), y la falta de nivel inventivo de las antiguas reivindicaciones 4, 5, 10 y 11 a la luz de las enseñanzas técnicas descritas en los documentos D1 y US2012322697 (D2).

En este sentido, me permito decir que el artículo 16 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece que la invención se considera nueva cuando no está comprendida en el estado de la técnica. Si de acuerdo con el espíritu de la norma legal indicada, la invención no se considera como nueva si está “*comprendida*” en el estado de la técnica, dicha norma se está refiriendo, naturalmente, a la totalidad del invento y no a alguno o a algunos de los componentes.

Así, para que la invención pierda su calidad de novedosa, es claro que ella, TODA ELLA, ha de estar contenida en el “*conjunto de conocimientos existentes que son aplicables al proceso industrial*” como define el estado de la técnica el Tribunal de justicia del Acuerdo de Cartagena (Proceso No. 6-IP-89, sentencia de 31 de octubre de 1989, publicada en Jurisprudencia del Tribunal de Justicia del Acuerdo de Cartagena, Tomo 11, BID-INTAL, Buenos Aires, 1994, página 60).

Aplicando lo anterior al caso concreto, para que las razones que aduce ese Despacho para desvirtuar la novedad fuesen ciertas, sería forzoso que se demostrara que la invención de mi mandante esté comprendida en el estado de la técnica, específicamente en los documentos D1 y D2, de forma TOTAL, lo cual no sucede con la materia reclamada en el nuevo capítulo reivindicatorio.

En cuanto al nivel inventivo, me permito indicar que el artículo 18 de la Decisión 486 establece que “*Se considerará que una invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica*”.

Lo anterior significa que el análisis de nivel inventivo **NO** es una comparación de los objetos de las anterioridades y la solicitud en estudio. El análisis de nivel

inventivo **debe demostrar** la obviedad de la invención y establecer cómo ésta no contiene un salto cualitativo, que demuestre su altura inventiva, teniendo en cuenta que se hace **necesario demostrar** que la invención analizada carece de nivel inventivo y hubiese sido obvia para una persona versada en la materia.

Considerando las anteriores definiciones y teniendo en cuenta las modificaciones realizadas al capítulo reivindicatorio, es deseo del Solicitante presentar argumentos que demuestran la novedad y nivel inventivo de la presente solicitud. Es así como el Solicitante manifiesta que:

D1 **no** divulga ningún compuesto o polímero órgano-silicio, ni sugiere la unión de un compuesto o polímero organo-silicio a un ion metálico. Aunque D1 describe ampliamente “*poliolefinas fluoradas*” y “*perfluoropoliéteres*”, D1 **no** ejemplifica ningún hidrocarburo fluorado o “*perfluoropoliéter*”, como se describe en el Párrafo 0046 de D1. Obsérvese además que, las especies de las reivindicaciones 6 y 9 no son éteres perfluorados ya que contienen restos hidrocarbilo dentro de la cadena. Un compuesto perfluorado contiene **solo** enlaces carbono-flúor (https://en.wikipedia.org/wiki/Perfluorinated_compound). Tampoco las especies de las reivindicaciones 6 y 9 son “*poliolefinas fluoradas*”.

El Examinador se basa en D2 y afirma que “*el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así: cómo modificar la composición conocida en D1 para conseguir una composición alternativa para el tratamiento de una formación subterránea*”. Es bien sabido en la técnica que los órgano-polisiloxanos se usan en fluidos usados para tratar formaciones subterráneas. D2 **no** proporciona ninguna indicación de que un organopolisiloxano pueda modificarse con un anclaje metálico de modo que pueda formarse un agente de tratamiento modificador de superficie (como se reclama por el Solicitante de la presente invención). En otras palabras, D1 **no** da ninguna indicación de que los polímeros divulgados puedan sustituirse por otros componentes.

Para que D2 se combine con D1, o viceversa, debe haber alguna conclusión lógica sobre si el polisiloxano podría emparejarse con éxito con un agente metálico para formar el agente de tratamiento modificador de superficie reclamado. **No existe tal**

expectativa, así como tampoco se sugiere, en D1 o D2. El Examinador simplemente ha proporcionado dos divulgaciones aisladas y luego las ha combinado de una manera que no se enseña ni sugiere en ninguna de ellas.

De esta forma, teniendo que en cuenta que los documentos D1 y D2 no mencionan, enseñan o sugieren, ni en forma individual ni en combinación, todas las características técnicas reclamadas por el Solicitante, no es posible afirmar que la invención hubiera podido haber sido derivada en forma obvia a partir de dichos documentos.

Considerando lo anterior, es claro que las nuevas reivindicaciones 1 a 15 cumplen con el requisito de nivel inventivo, tal como se define en el artículo 18 de la Decisión 486 y como se explica detalladamente en el Manual Andino y la Guía para Examinadores de la Superintendencia de Industria y Comercio.

Habiendo atendido cabalmente las objeciones presentadas por ese despacho, atentamente solicitamos se conceda el privilegio de patente de invención a la solicitud en estudio o si el señor Examinador considera que subsisten razones para objetar la presente invención, rogamos expedir otro examen de fondo con los debidos motivos y razones que sustenten su objeción con el fin de que nuestro mandante tenga la posibilidad de exponer sus argumentos con base en la interpretación de los artículos 45 de la Decisión 486 -el cual otorga la facultad al Examinador para emitir los exámenes de fondo- y 42 del Código de Procedimiento Administrativo y de lo Contencioso Administrativo que señala que: “*habiéndose dado oportunidad a los interesados para expresar sus opiniones, y con base en las pruebas e informes disponibles, se tomará la decisión, que será motivada. La decisión resolverá todas las peticiones que hayan sido oportunamente planteadas dentro de la actuación por el peticionario y por los terceros reconocidos*”, (el subrayado es nuestro).

En consecuencia, solicitamos a ese despacho pronunciarse en relación con todos los argumentos presentados en este memorial dando estricta aplicación al principio del debido proceso consagrado en el artículo 29 de la Constitución Nacional

Señor Director,



CAROLINA DAZA MONTALVO

C.C. 66.783.790 de Palmira Valle

TP-141563 CSJ

notificaciones@clarkemodet.com.co

ANEXOS

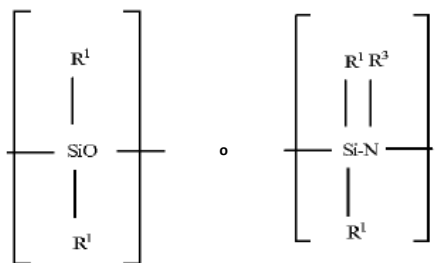
- Nuevo capítulo reivindicatorio conformado por quince (15) reivindicaciones.
- Nuevo capítulo descriptivo.

REIVINDICACIONES

1. Un agente de tratamiento modificador de superficie para el tratamiento de una formación subterránea silíceas o que contiene óxido de metal (M), en donde el agente de tratamiento modificador de superficie comprende un anclaje metálico y una cola hidrófoba; en donde el metal del anclaje metálico es un metal del Grupo 3, 4, 5, o 6 seleccionado del grupo que consiste de Ti, Zr, La, Hf, Ta, W y Nb; en donde la cola hidrófoba es un material hidrófobo de organosilicio, un hidrocarburo fluorado o tanto un material hidrófobo de organosilicio como un hidrocarburo fluorado y además en donde el metal está enlazado a la cola hidrófoba; en donde el material hidrófobo de organosilicio tiene una fórmula seleccionada de:



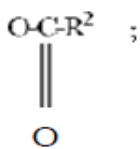
o un organo(poli)siloxano u organo(poli)silazano de la fórmula:



en donde:

R¹ contiene 1 a 20 átomos de carbono y es un hidrocarburo o un hidrocarburo halo-sustituido;

A es hidrógeno, halógeno, OH, OR² o



B es NR³_{3-y};

R² es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₂;

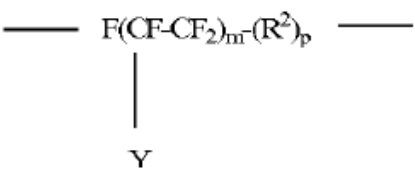
R³ es hidrógeno o R¹;

x es 1, 2 o 3; e

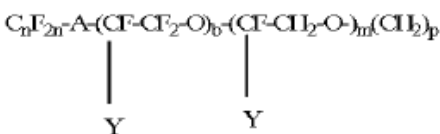
y es 1 o 2;

en donde el organo(poli)siloxano puede contener unidades de la fórmula R⁵SiO₂ en donde R⁵ es halógeno;

en donde el organo(poli)siloxano y el organo(poli)silazano tiene un peso molecular promedio de 400 a 5.000.000;
 en donde el hidrocarburo fluorado es de la estructura seleccionada de:
 -

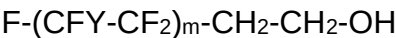


en donde Y es F o C_nF_{2n+1}; m es de 4 hasta 20 y n es de 1 hasta 6; R² es alquilo que contiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono y p es de 0 hasta 18;
 -



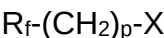
en donde A es un radical oxígeno; n es de 1 hasta 6, y es F o C_nF_{2n}; b es 1 a 10; m es de 0 hasta 6 y p es de 0 hasta 18;

- ésteres de alcoholes perfluorados de la estructura



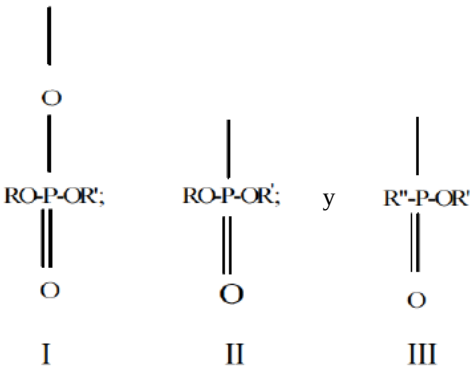
en donde Y es F o C_nF_{2n+1}; m es de 4 hasta 20 y n es de 1 hasta 6;

- hidrocarburos perfluorados de la estructura



en donde R_f es un grupo éter de perfluoroalquilenos o un grupo alquilo perfluorado p es un entero desde 0 hasta 18, y X es un grupo éster carboxílico que tiene desde 2 hasta 20 átomos de carbono en el grupo alquilo que está asociado con el enlace éster;

- un grupo de ácido fosforoso de la estructura:

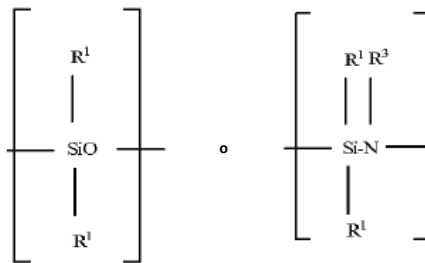


en donde R'' tiene 1 hasta 20 átomos de carbono o es un grupo perfluoroalquilo;y R' es potasio, sodio o un grupo alquilo C₁ a C₄ o un grupo arilo C₆ a C₅₀.

2. El agente de tratamiento modificador de superficie de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque el material hidrófobo de organosilicio es un silano, polisiloxano o un polisilazano.
3. El agente de tratamiento modificador de superficie de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque el material hidrófobo de organosilicio tiene una fórmula seleccionada de:



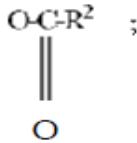
o un organo(poli)siloxano u organo(poli)silazano de la fórmula:



en donde:

R^1 contiene 1 a 20 átomos de carbono y es un hidrocarburo o un hidrocarburo halo-sustituido;

A es hidrógeno, halógeno, OH, OR^2 o



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

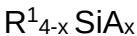
R^2 es un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{12} ;

R^3 es hidrógeno o R^1 ;

x es 1, 2 o 3; e

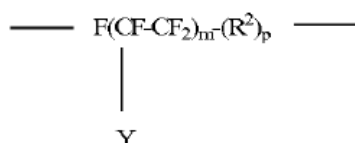
y es 1 o 2.

4. El agente de tratamiento modificador de superficie de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque el material hidrófobo de organosilicio es de la fórmula



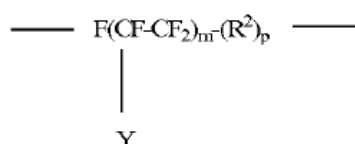
en donde R^1 es un hidrocarburo sustituido con flúor y A es OR^2 .

5. El agente de tratamiento modificador de superficie de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque el hidrocarburo fluorado es de la estructura:



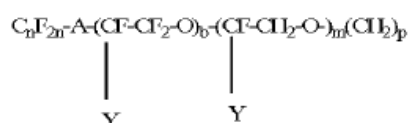
en donde Y es F o C_nF_{2n+1}; m es de 4 hasta 20 y n es de 1 hasta 6; R² es alquilo que contiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono y p es de 0 hasta 18.

6. El agente de tratamiento modificador de superficie de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque R¹ es de la estructura:



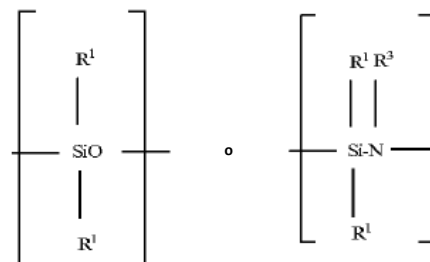
en donde Y es F o C_nF_{2n+1}; m es de 4 hasta 20 y n es de 1 hasta 6; R² es alquilo que contiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono y p es de 0 hasta 18.

7. El agente de tratamiento modificador de superficie de acuerdo con la Reivindicación 4, caracterizado porque el hidrocarburo sustituido con flúor es de la estructura:



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

8. El agente de tratamiento modificador de superficie de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque el material hidrófobo de organosilicio es un organo(poli)siloxano o un organo(poli)silazano.
9. El agente de tratamiento modificador de superficie de acuerdo con la Reivindicación 8, caracterizado porque el organo(poli)siloxano o un organo(poli)silazano tiene unidades de la fórmula:



en donde R¹ son idénticos o diferentes y son un radical hidrocarburo o hidrocarburo sustituido que contiene desde 1 a 12 átomos de carbono; y R³ es hidrógeno o R¹.

10. El agente de tratamiento modificador de superficie de acuerdo con la Reivindicación 9, caracterizado porque el material hidrófobo de organosilicio contiene unidades adicionales de la fórmula: R⁵₂SiO₂ en donde R⁵ es halógeno.
11. El agente de tratamiento modificador de superficie de acuerdo con la Reivindicación 8, caracterizado porque el organo(poli)siloxano y el organo(poli)silazano tiene un peso molecular promedio en número de 400 a 5.000.000.
12. El agente de tratamiento modificador de superficie de acuerdo con la Reivindicación 8, caracterizado porque el organo(poli)siloxano y el organo(poli)silazano tienen un peso molecular promedio en número entre desde 1000 hasta 5.000.000.
13. El agente de tratamiento modificador de superficie de acuerdo con la Reivindicación 1, es de la fórmula J-K, en donde K es el anclaje metálico y es un metal que contiene un ligando orgánico y J es la cola hidrófoba y está unida al metal que contiene el ligando orgánico y que comprende además alinear el agente de tratamiento modificador de superficie a la formación subterránea.
14. Un agente de tratamiento modificador de superficie para el tratamiento de una formación subterránea silíceas o que contiene óxido de metal en donde el agente de tratamiento modificador de superficie comprende el producto de un ligando orgánico que contiene metal y un material hidrófobo que contiene organosilicio en donde el metal del ligando orgánico que contiene metal se selecciona del grupo que consiste de un metal del Grupo 3, 4, 5

o 6 y el ligando orgánico del ligando orgánico que contiene metal se selecciona del grupo que consiste de alcóxidos, haluros seleccionados de cloruro.

15. El agente de tratamiento modificador de superficie de acuerdo con la Reivindicación 14, caracterizado porque el ligando de oxígeno del ligando orgánico que contiene metal es un alcóxido C₁ a C₁₈ o un éster de un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈ o un éster polimérico que contiene un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₈.

P-11352
MODIFICACIONES - RTA AO 12758
11 de enero de 2018

SOLICITUD PARA PATENTE

INVENTORES: **KIMBERLY LANT;**

NAIMA BESTAOUI-SPURR;

SUMIT BHADURI;

JAMES B. CREWS;

HOANG LE;

TERRY D. MONROE;

QI QU

TÍTULO: **AGENTES DE TRATAMIENTO MODIFICADORES DE**
SUPERFICIE QUE CONTIENEN UN ANCLAJE METÁLICO Y
UNA COLA HIDRÓFOBA PARA TRATAR FORMACIONES
SUBTERRÁNEAS

MEMORIA DESCRIPTIVA

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

Campo de la Divulgación

[0001] La presente divulgación se relaciona con un

método para el tratamiento de una formación subterránea con un agente de tratamiento modificador de superficie que tiene un anclaje metálico y una cola hidrófoba.

Antecedentes de la Divulgación

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

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

por parte de los finos. Mientras que el uso de materiales particulados recubiertos, tales como los agentes de sostén, ha sido exitoso en minimizar la generación de finos, se han buscado alternativas.

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

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

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

[0007] Las alternativas para reducir la fricción se han

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

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

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

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

Resumen de la Divulgación

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

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

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

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

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

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

[00015] En otra de las configuraciones de la presente

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

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

[00017] En otra de las configuraciones de la presente divulgación, se divulga un método para el incremento de la

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

una formación subterránea.

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

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

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

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

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

[00031] En otra de las configuraciones, el tratamiento modificador de superficie funciona como un potenciador de la permeabilidad relativa mediante el incremento de la permeabilidad relativa al petróleo/gas sin incrementar la permeabilidad al agua.

[00032] Incluso en otra de las realizaciones, el agente

de tratamiento modificador de superficie se utiliza para minimizar la condensación en el interior de un yacimiento de gas condensado retrógrado mejorando de esta forma producción de condensado.

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

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

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

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

[00037] En otra de las configuraciones, el agente de tratamiento modificador de superficie se utiliza en el tratamiento de una formación subterránea durante la acidificación con el fin de incrementar la penetración del ácido en la formación.

[00038] Por consiguiente, la presente divulgación se relaciona con un agente de tratamiento modificador de superficie

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

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

Breve Descripción de las Figuras

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

[00041] Las Figuras 1 y 2 ilustran representaciones esquemáticas de la adhesión de un agente de tratamiento modificador de superficie (que tiene un anclaje metálico y una cola hidrófoba) a la superficie de una formación subterránea.

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

en el presente documento.

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

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

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

Descripción Detallada de las Realizaciones Preferidas

[00046] Las características y ventajas de la presente divulgación así como características y beneficios adicionales serán fácilmente aparentes a aquellas personas expertas en el arte luego de la consideración de la siguiente descripción detallada de las realizaciones ejemplares de la presente divulgación y haciendo referencia a las figuras anexas. Se debe entender que la descripción en el presente documento y las figuras anexas, que es de las realizaciones ejemplares, no está dirigida a limitar las reivindicaciones de esta patente o cualquier patente o solicitud de patente que reivindica la prioridad en el presente. Por el contrario, la intención es cubrir todas las modificaciones, equivalentes y las alternativas que se encuentran dentro del espíritu y alcance de las

reivindicaciones. Muchos cambios pueden ser realizados a las realizaciones particulares y los detalles que se divulgan en el presente documento sin alejarse de dicho espíritu y alcance.

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

[00048] En una de las configuraciones, el agente de tratamiento modificador de superficie está caracterizado por una cola hidrófoba y un anclaje metálico. Para propósitos del presente documento, el término "cola hidrófoba" hará referencia al sustituyente hidrófobo del agente de tratamiento modificador

de superficie. El "anclaje" se refiere a la porción no hidrófoba del derivado de agente de tratamiento modificador de superficie. El anclaje provee el sitio de adhesión del agente de tratamiento modificador de superficie en la formación subterránea. Por ejemplo, el metal del anclaje metálico puede ser incorporado en la conexión covalente del agente de tratamiento modificador de superficie a una superficie de la formación subterránea.

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

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

[00051] No se cree que la cola hidrófoba del agente de tratamiento modificador de superficie se adhiera al sustrato subterráneo. De esta manera, la cola del agente de tratamiento modificador de superficie es adherida solamente de manera indirecta al sustrato de la formación, a través del anclaje.

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

[00053] En una realización preferida, la cola puede auto-

alinearse con la superficie de la formación silícea o que contiene óxido de metal de modo que la cola hidrófoba/omnífoba esté opuesta a la superficie de la formación.

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

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

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

[00057] Los agentes de tratamiento modificadores de superficie que se divulgan en el presente documento son efectivos para reducir la resistencia de rozamiento de un fluido en el interior de un yacimiento que produce hidrocarburos. La resistencia de rozamiento puede ser creada durante el flujo turbulento de los fluidos en el interior del pozo. Cuando se

adhieren a la superficie de un sustrato, los agentes de tratamiento modificadores de superficie que se divulgan en el presente documento reducen el ángulo de deslizamiento entre el fluido y el sustrato en el interior del pozo. La reducción en el ángulo de deslizamiento puede ser entre los hidrocarburos y un sustrato tratado con el agente de tratamiento modificador de superficie. Además, la reducción en el ángulo de deslizamiento puede ser entre el agua (fase acuosa) y un sustrato tratado con el agente de tratamiento modificador de superficie. La mejora en el flujo del fluido ha sido evidente tanto en las fases hidrocarburo y acuosa.

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

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

[00060] La reducción en el ángulo de deslizamiento además es de beneficio en la mejora de la recuperación de la carga de agua mediante el incremento de la recuperación del agua de

retorno desde el pozo después de que un fluido de fracturamiento ha sido retornado a la superficie.

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

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

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

[00064] La reducción en el ángulo de deslizamiento es independiente del ángulo de contacto. El ángulo de contacto se refiere al ángulo entre una gota del líquido y la superficie del sustrato. Un elevado ángulo de contacto reduce la adhesión normal de una gota de líquido a la superficie sólida debido a una reducción en el área de contacto líquido- sólido.

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

ser mayor cuando el sustrato es rugoso versus liso. Cuando el ángulo de contacto es mayor que 90° , el sustrato puede repeler más que cuando el sustrato es rugoso.

[00066] Ya que la hidrofobicidad previene la formación de bloques de agua sobre la superficie del sustrato, el ángulo de contacto es indicativo de la presión capilar en el interior del sustrato. Mientras que el ángulo de contacto es representativo de las condiciones estáticas, el ángulo de deslizamiento es representativo del movimiento del fluido barreno abajo. Ninguna relación puede ser extraída entre el ángulo de contacto y el ángulo de deslizamiento. Como tal, el ángulo de contacto no provee indicación del ángulo de deslizamiento. La mejora en la resistencia de rozamiento ha sido apreciada con un reducido ángulo de deslizamiento y un ángulo de contacto menor que o igual a 20° . Además, las mejoras en la resistencia de rozamiento han sido observadas con un reducido ángulo de deslizamiento y un ángulo de contacto mayor que o igual a 120° . Por ejemplo, la efectividad de los agentes de tratamiento modificadores de superficie sobre las superficie de los sustratos para reducir la resistencia de rozamiento ha sido apreciada con fluidos que exhiben un ángulo de contacto menor que 20° y un ángulo de deslizamiento menor que 20° así como un ángulo de contacto mayor que 120° y un ángulo de deslizamiento menor que 20° .

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

[00068] El agente de tratamiento modificador de

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

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

[00070] Mientras que no se está ligado a ninguna teoría, se cree que luego de ser bombeado en la formación, el metal del agente de tratamiento modificador de superficie se conecta de forma covalente a la formación. La formación puede ser una formación silícea o una formación que contiene óxido de metal, incluyendo las formaciones de carbonato. La formación que contiene óxido de metal puede ser alúmina. El metal por lo tanto puede ser referido como el "anclaje" del agente de tratamiento modificador de superficie, un sitio que adhiere en conexión covalente el agente de tratamiento a la superficie de la formación. Se cree que el metal del agente de tratamiento modificador de superficie se enlaza al átomo de oxígeno del enlace silicio-oxo o el enlace metal-oxo de la formación.

[00071] La porción de organosilicio o de hidrocarburo fluorado del agente modificador de superficie es enlazada al metal que forma el anclaje y no se cree que se adhiere al sustrato

subterráneo. La misma es por lo tanto referida como la porción de "cola" del agente de tratamiento modificador de superficie. De esta manera, la cola del agente de tratamiento modificador de superficie es solamente indirectamente adherida al sustrato de la formación, a través del metal.

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

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

[00074] El ligando orgánico que contiene metal puede ser formado haciendo reaccionar un compuesto metálico, tal como un haluro de metal, tal como $TaCl_5$, con un ligando que contiene

oxígeno. Dependiendo de la posición del metal de transición en la Tabla Periódica, el ligando orgánico que contiene metal puede tener desde dos hasta seis grupos orgánicos en el ligando.

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

[00076] Los alcóxidos pueden estar en la forma de ésteres simples y formas poliméricas de los alcoxilatos y ésteres así como también varios quelatos y complejos. Por ejemplo, con el metal Ta, los ésteres simples pueden ser $Ta(OR)_5$ en donde R es alquilo C1 hasta C18. Los ésteres poliméricos pueden ser obtenidos mediante la condensación de un éster de alquilo y pueden tener la estructura $RO--[Ta(OR)_3-O-]_x--R$ en donde R es definido en líneas previas y x es un entero positivo.

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

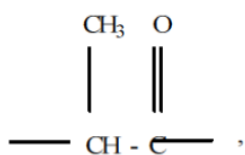
(a) alcoxilatos que tienen la fórmula general $M(OR)_4$, en donde M es seleccionado de Ti y Zr y R es alquilo C1-18;

(b) titanatos y circonatos de alquilos poliméricos que se pueden obtener mediante la condensación de los alcoxilatos de (a), es decir, alcoxilatos parcialmente

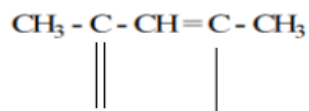
hidrolizados de la fórmula general $RO[-M(OR)_2O-]_{x-1}R$, en donde M y R son tal como se definen en líneas previas y x es un entero positivo;

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

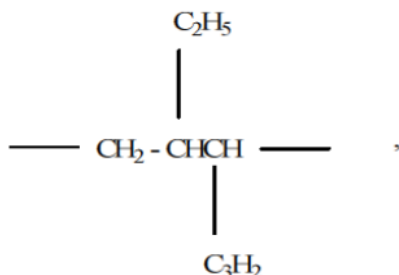
(i) $-CH_2CH_2-$, por ejemplo, de etanolamina, dietanolamina y trietanolamina, o



(ii) ácido láctico



(iii) forma acetil acetona enol, y



(iv) 1,3-octilenglicol,

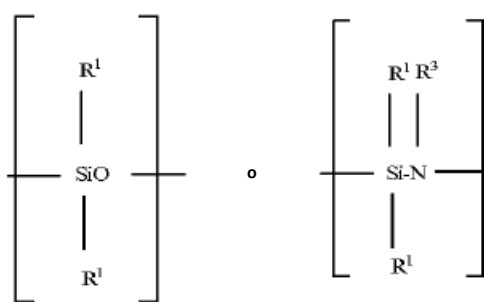
(d) acrilatos de titanio que tienen la fórmula general $Ti(OCOR)_{4-n}(OR)_n$ en donde R es alquilo C1-18 tal como se define en líneas previas y n es un entero desde 1 hasta 3, así como las formas poliméricas de ellos, o

(e) las mezclas de los mismos.

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

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

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

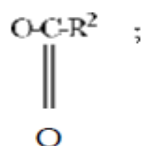


en donde R^1 puede ser el mismo o diferente y es un radical hidrocarburo que contiene desde 1 hasta 100, tal como de 1 hasta 20 átomos de carbono y de 1 hasta 12, de manera preferible de 1 hasta 6 átomos de carbono y R^3 puede ser hidrógeno o un hidrocarburo o hidrocarburo sustituido que tiene de 1 hasta 12,

de manera preferible de 1 hasta 6 átomos de carbono. En adición, R¹ puede ser un radical hidrocarburo sustituido tal como halo, en particular un radical hidrocarburo sustituido con flúor. El organo(poli)siloxano puede además contener unidades adicionales de la fórmula: R⁵₂SiO₂ en donde R⁵ es un halógeno tal como un sustituyente cloro o flúor.

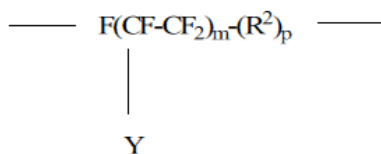
[00081] En una de las configuraciones, el compuesto que contiene organosilicio puede ser un organo(poli)siloxano u organo(poli)silazano de un peso molecular promedio en número de por lo menos 400, usualmente entre 1000 y 5.000.000.

[00082] El sustituyente A en R¹_{4-x}SiA_x puede ser hidrógeno, un halógeno tal como cloruro, OH, OR² o



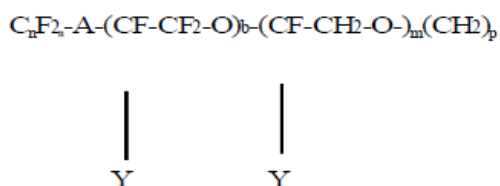
en donde B en la fórmula estructural mencionada en líneas previas puede ser NR³_{3-y}, R² un radical hidrocarburo o hidrocarburo sustituido que contiene desde 1 hasta 12, por lo general de 1 hasta 4 átomos de carbono. R³ es hidrógeno o tiene el mismo significado que R¹. x es 1, 2 o 3, y es 1 o 2.

[00083] De manera preferible, R¹ es un hidrocarburo sustituido con flúor. Son preferidos aquellos hidrocarburos sustituidos con flúor de la estructura:



en donde Y es F o C_nF_{2n+1}; m es de 4 hasta 20 y n es de 1 hasta 6; R² es alquilo que contiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono

y p es de 0 hasta 18. También, los hidrocarburos sustituidos con flúor pueden ser de la estructura:



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

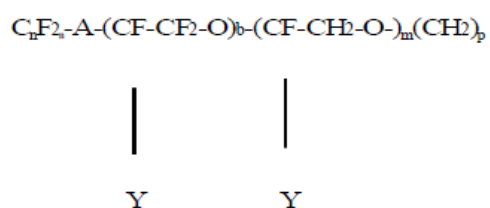
[00084] Los materiales de organosilicio preferidos incluyen siloxanos halogenados, alcoxisiloxanos halogenados tal como perfluoroalcoxisiloxano (PFOSi), alcoxialcoxisilanos halogenados, tal como alcoxiperfluoroalcoxisilano; alcoxiacetilacetato polisiloxanos halogenados, tal como alcoxiacetilacetato-perfluoroalcoxisiloxano, alcoxialquilsililhaluros; polialquilsiloxanos, tales como polidimetilsiloxanos, y alcoxiacetilacetato-polialquilsiloxanos, tales como alcoxiacetilacetato (acac) polidimetilsiloxanos. Los agentes de tratamiento modificadores de superficie ejemplares incluyen haluro-perfluoroalcoxisiloxano tántalo, tal como TaCl₅:PFOSi; alcoxiperfluoroalcoxisilano de tántalo; alcoxiacetilacetato-perfluoroalcoxisiloxano de tántalo, tal como Ta(EtO)₄acac:PFOSi; alcoxialquilsililhaluro de tántalo; haluro-polialquilsiloxano de tántalo, tal como TaCl₅:PDMS; alcóxido-perfluoroalcoxisiloxano de niobio, tal como Nb(EtO)₅:PFOSi y Ta(EtO)₅:PFOSi; alcóxido-perfluoroalcoxisiloxano de titanio, tal como Ti(n-BuO)₄:PFOSi; alcóxido-perfluoroalcoxisiloxano de

circonio; alcóxido perfluoroalcoxisilano de lantano, tal como $\text{La}(\text{iPrO})_3:\text{PFOSi}$; cloruro de tungsteno -perfluoroalcoxisiloxano, tal como $\text{WCl}_6:\text{PFOSi}$; alcóxido-polialquilsiloxano de tántalo, tal como $\text{Ta}(\text{EtO})_5:\text{PDMS}$; y alcoxiacetilacetato- polialquilsiloxano de tántalo, tal como $\text{Ta}(\text{EtO})_{4\text{acac}}:\text{PDMS}$.

[00085] En una de las configuraciones, el hidrocarburo fluorado es $\text{R}_f-(\text{CH}_2)_p-\text{X}$ en donde R_f es un grupo hidrocarburo perfluorado incluyendo un grupo hidrocarburo sustituido con oxígeno, tal como un grupo alquilo perfluorado o un grupo éter de alquilenos perfluorado y p es de 0 hasta 18, de manera preferible de 0 a 4, y X es un grupo polar tal como un carboxilo, tal como de la estructura $-(\text{C}=\text{O})-\text{OR}$; y R es hidrógeno, perfluoroalquilo, alquilo o alquilo sustituido que contiene desde 1 hasta 50 átomos de carbono.

[00086] Los ejemplos de grupos perfluoroalquilo son aquéllos de la estructura $\text{F}-(\text{CFY}-\text{CF}_2)_m$ en donde Y es F o $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$; m es de 4 hasta 20 y n es de 1 hasta 6.

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



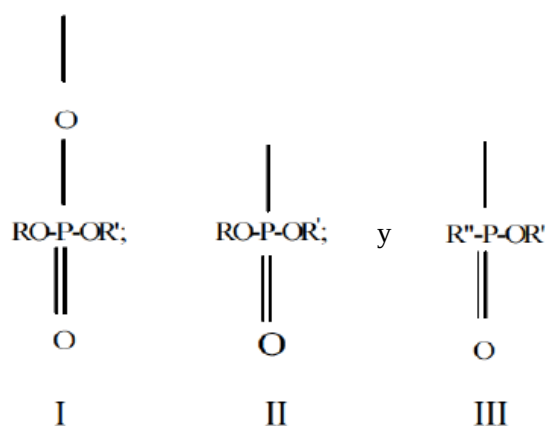
en donde A es un radical oxígeno o un enlace químico; n es de 1 hasta 6, Y es F o $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$; b es de 2 hasta 20, m es de 0 hasta 6, y p es de 0 hasta 18, de manera preferible de 2 hasta 4 y más preferiblemente 2.

[00088] Los materiales fluorados preferidos son ésteres

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

[00089] Adicionalmente preferidos como hidrocarburos fluorados son los hidrocarburos perfluorados de la estructura $R_f-(CH_2)_p-X$ en donde R_f es un grupo éter de perfluoroalquileno o un grupo alquilo perfluorado tal como aquél que se describe en líneas previas, p es un entero desde 0 hasta 18, de manera preferible de 0 hasta 4, y X es un grupo carboxilo, de manera preferible un grupo éster carboxílico que contiene desde 1 hasta 50, de manera preferible desde 2 hasta 20 átomos de carbono en el grupo alquilo que está asociado con el enlace éster.

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



en donde R'' es un radical hidrocarburo o hidrocarburo sustituido que tiene hasta 200, tal como de 1 hasta 30 y de 6 hasta 20

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

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

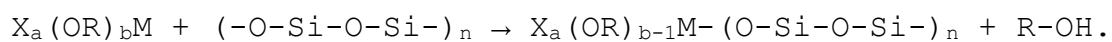
[00092] Los métodos adecuados para preparar los agentes de tratamiento modificadores de superficie en donde la porción organo del ligando orgánico que contiene metal es reactiva con el material que contiene organosilicio o grupo hidrocarburo fluorado se divulgan en las Patentes E.U.A. Nos. 7.879.437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

[00093] Como ejemplo, el agente de tratamiento modificador de superficie puede ser preparado al mezclar el ligando orgánico que contiene metal y el material que contiene silicio o hidrocarburo fluorado en un sistema cerrado para evitar la hidrólisis de los reactivos. La reacción se puede producir sin mezcla o en la presencia de un solvente no reactivo tal como un solvente clorado o fluorado, por ejemplo, cloruro de metileno. Se puede utilizar calor para iniciar y completar la reacción. El solvente puede ser removido mediante evaporación y el producto

de la reacción puede ser disuelto de nuevo en un solvente adecuado tal como un alcohol, por ejemplo, etanol o propanol, para su aplicación al sustrato. La relación molar del material que contiene organosilicio a ligando orgánico que contiene metal es por lo general desde 100:1 hasta 1:100, de manera preferible desde 1:1 hasta 10:1 dependiendo de la valencia del metal del ligando orgánico que contiene metal. Por ejemplo, la relación molar de compuesto de organosilicio a Ta(V) es por lo general de 5 hasta 1.

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

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



[00096] El agente de tratamiento modificador de

superficie puede ser bombeado en la formación como un componente de un fluido de tratamiento de pozo. El fluido de tratamiento de pozo puede ser bombeado en la formación en cualquier momento durante la operación de tratamiento de pozo. El fluido de tratamiento de pozo puede contener un diluyente. Los diluyentes adecuados incluyen alcoholes tal como metanol, etanol o propanol; hidrocarburos alifáticos tal como hexano, isooctano y decano, éteres, por ejemplo, tetrahidrofurano y dialquiléteres tal como dietiléter. Los diluyentes para los materiales fluorados pueden incluir compuestos perfluorados tal como tetrahidrofurano perfluorado. También, se pueden utilizar soluciones acuosas alcalinas tal como hidróxido de sodio y potasio como el diluyente.

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

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

[00099] Los agentes de tratamiento modificadores de superficie que se divulgan en el presente documento pueden alterar la energía superficial de la formación que está siendo tratada. La unión del agente de tratamiento modificador de

superficie sobre la superficie de la formación reduce la energía superficial del sustrato probablemente al reducir la densidad de carga sobre la superficie.

[000100] La unión del anclaje metálico del agente de tratamiento modificador de superficie sobre la formación previene el desprendimiento de los finos mediante la alteración del potencial zeta de los finos de la formación. Al enlazar de forma covalente el ligando que contiene metal sobre la superficie de Si o Al, se minimiza la migración de los finos hacia las áreas de producción de la formación y se minimiza o estabiliza la generación *in-situ* de los finos.

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

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

[000103] Luego de ser bombeado en la formación, el agente de tratamiento modificador de superficie puede ingresar en los

espacios de los poros de la formación. Las múltiples interacciones de las moléculas del agente de tratamiento modificador de superficie con los materiales particulados de la formación causan la agregación o aglomeración de los materiales particulados de la formación. Además, se cree, que la reactividad del agente de tratamiento modificador de superficie con las superficies de la formación o porciones de las superficies de la formación crea una agregación o aglomeración de la cola hidrófoba en proximidad cercana a la superficie de la formación. El uso de los agentes de tratamiento modificadores de superficie como un medio para consolidar los materiales particulados de la formación es en particular efectivo para el tratamiento de las formaciones de lutitas.

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

[000105] En otra de las configuraciones, el hinchamiento, dispersión, desintegración, migración y de otra forma disrupción de la arcilla en las formaciones que producen petróleo y gas pueden ser reducidas mediante la utilización del agente de tratamiento modificador de superficie y la producción del fluido nativo puede soltar los finos en un cuello de poro. El grado de

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

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

[000107] La presencia de la cola hidrófoba del agente de

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

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

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

[000109] Los agentes de tratamiento modificadores de superficie que se divulgan en el presente documento también pueden ser utilizados para incrementar la recuperación de la carga de agua. La presencia de la cola hidrófoba en el agente de tratamiento modificador de superficie provee recuperación incrementada del agua de retorno del pozo después de que el fluido de fracturamiento ha sido retornado a la superficie. En algunos casos, el agua de retorno puede ser tan baja como 25%, mientras que en algunos casos puede ser tan alta como 75%, del volumen de fluido que fue inyectado en el pozo. Esta aplicación es en particular útil en fracturas de lutitas que tienen un

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

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

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

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

[000112] El agente de tratamiento modificador de superficie que se divulga en el presente documento puede además ser utilizado en el tratamiento de las formaciones con arenas

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

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

[000114] Además, el agente de tratamiento modificador de superficie se puede utilizar para detener el agua en una

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

[000115] En una de las configuraciones, el agente de tratamiento modificador de superficie puede funcionar como un agente anti-microbiano pasivo con el fin de contrarrestar el desarrollo bacteriano principalmente causado por el nitrógeno y/o fósforo en el agua de la formación o en el interior del fluido inyectado en la formación. La cola de hidrocarburo del agente de tratamiento modificador de superficie repele el fluido de la formación y de esta manera disminuye el tiempo de contacto

del fluido en la formación. Esto previene la acumulación de las bacterias aeróbicas, bacterias anaeróbicas así como de otros microbios.

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

[000117] Cuando se recubre sobre el sustrato de la formación que está en tratamiento, la naturaleza voluminosa de la cola de hidrocarburo del agente de tratamiento modificador de superficie previene o controla la deposición de materiales particulados orgánicos sobre el sustrato de la formación, los finos son retornados a la superficie con el fluido. En adición,

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

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

[000119] La adhesión de un agente de tratamiento modificador de superficie sobre una formación subterránea es incrementada primero mediante el pre-tratamiento de la

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

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

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

[000122] En una realización preferida, el fluido no acuoso

es un solvente mutuo (definido como cualquier solvente soluble química y mutuamente en hidrocarburos y agua) tales como éteres de glicol y etilenglicol monobutiléter.

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

[000124] Antes de bombear el fluido no acuoso en el pozo o entre el bombeo de las diferentes etapas de fluidos no acuosos en el pozo, la superficie de la formación puede ser adicionalmente tratada con una solución alcalina tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

[000125] Cuando la formación es tratada con una solución salina, la formación es de manera preferible tratada con una o más subsiguientes etapas de fluido no acuoso antes del bombeo del agente de tratamiento modificador de superficie en el pozo. El bombeo de una solución alcalina en el pozo puede ser

especialmente deseable en aquéllas formaciones compuestas de óxidos de metal con el fin de regenerar los sitios de adhesión para el agente de tratamiento modificador de superficie sobre la formación.

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

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

EJEMPLOS

[000128] Ejemplo 1. Núcleos de roca arenosa Berea midiendo 1,0" (0,0254 m) en diámetro y 1,5" (0,0381 m) en longitud y que

tienen permeabilidad de nitrógeno de 200 md fueron evacuados con aire y luego saturados ya sea con 2% solución acuosa de cloruro de potasio (KCl) o fluido parafínico ISOPARTM de ExxonMobil Chemical Company (isoparafinas sintéticas de alta pureza con calidad constante y uniforme). El núcleo fue luego instalado en un aparato de soporte de núcleo hidrostático. Aproximadamente 200 psi (1,38 MPa) de presión de retorno fue aplicada al extremo de salida y aproximadamente 1.000 psi (6,89 MPa) de esfuerzo de confinamiento (presión de sobrecarga) fue aplicada alrededor de todo el cilindro. La presión del esfuerzo de confinamiento simuló el esfuerzo en la formación barreno abajo. Cuando se satura con KCl, un flujo de fluido parafínico fue hecho fluir a través del núcleo con el fin de establecer una permeabilidad de línea base para el núcleo al petróleo seguido por un flujo de solución de KCl para establecer una permeabilidad de línea base al agua. Cuando se satura con el fluido parafínico, un flujo de la solución de KCl fue hecho fluir a través del núcleo con el fin de establecer una permeabilidad de línea base para el núcleo al agua seguido por un flujo de fluido parafínico para establecer una permeabilidad de línea base al petróleo. La caída de la presión fue medida a través de toda la longitud del núcleo y fue utilizada para calcular la permeabilidad individual de línea base al agua y al petróleo.

[000129] En núcleos separados, cinco volúmenes de poro de fluidos sin mezclar de H1-F (un fluido de tratamiento contiene un agente de tratamiento de modificación de superficie que tiene un ancla y una cola hidrófoba, un producto de Aculon, Inc.) y Aculon E (productos recubiertos hidrófobos y superhidrófobos de

Aculon, Inc.; la gama de Aculon de capas de aceite repelente de tratamientos de recubrimiento de enlaces oleófilos de espesor nanoescala a diferentes tipos de superficies), 2% de los agentes de tratamiento en un solvente orgánico, los agentes de tratamiento que tienen un metal de transición enlazado a una cola de hidrocarburo fluorado, y AL-A, 2% de agente de tratamiento en un solvente orgánico que tiene un metal de transición enlazado a una cola hidrófoba, todos comercialmente disponibles de Aculon, Inc., fueron luego inyectados en sus respectivos núcleos y dejados reposar por aproximadamente una hora. Después del tratamiento, fue hecho fluir primero petróleo y fue realizada una comparación de permeabilidad al petróleo justo después del tratamiento versus la permeabilidad al petróleo antes del tratamiento. Después del petróleo, fue hecho fluir el agua midiendo la permeabilidad del agua en petróleo residual después del tratamiento y esto fue comparado con el agua justo antes del tratamiento. Como tal, el petróleo a saturación irreducible de agua y el agua a saturación de petróleo residual fueron medidos y la retención porcentual en la permeabilidad fue luego determinada.

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

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

[000131] Ejemplo 2. Aproximadamente 5 g (0,005 kg) de arcilla conteniendo 92% en peso de sílice (o cuarzo) y 8% en peso de montmorillonita (simulando la arcilla de perforación Wyoming) fue tratada con el fluido H1-F descrito en el Ejemplo 1 y colocada en un horno que tiene una temperatura de aproximadamente 150 °F (338,7 K) en donde el solvente fue evaporado, dejando un recubrimiento del agente de tratamiento sobre la arcilla. La arcilla no tratada también fue colocada en

un horno y calentada bajo las mismas condiciones.

[000132] Las pruebas de tiempo de succión capilar fueron llevadas a cabo mediante la colocación de las muestras de arcilla sobre papel de filtro en el interior de un embudo y vertiendo agua a través del embudo. En ejemplos separados, el agua contuvo estabilizantes de arcilla - 2% en vol. de KCl, 1 gpt ($1 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) de ClayCare™ y 1 gpt ($1 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$) Claytreat 3CTM (ClayCare y Claytreat son soluciones acuosas de un compuesto de amonio cuaternario, productos de Baker Hughes Incorporated). En un experimento comparativo, agua dulce fue vertida a través del embudo. Dos electrodos fueron acoplados al papel de filtro. Luego, fue medida la cantidad de tiempo entre el agua que primero contacta un electrodo sobre el papel y el agua que alcanza un segundo electrodo sobre el papel.

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

[000134] Ejemplo 3. Las pruebas de permeabilidad fueron llevadas a cabo en núcleos sintéticos compuestos de grava de malla 20-40, arena de malla 100 y sílice de malla 325. La sílice de malla 325 imita los finos en las formaciones. Los núcleos sintéticos que fueron de 1,0" (0,0254 m) en diámetro y 2,0" (0,0508 m) en longitud y teniendo una permeabilidad de nitrógeno de 100 md fueron saturados con 2% solución acuosa de cloruro de

potasio (KCl). Los núcleos fueron luego instalados en un aparato de soporte de núcleo hidrostático. Aproximadamente 200 psi (1,38 MPa) de presión de retorno fue aplicada al extremo de salida y aproximadamente 1.000 psi (6,89 MPa) de esfuerzo de confinamiento (presión de sobrecarga) fue aplicado alrededor de todo el cilindro. La presión del esfuerzo de confinamiento simula el esfuerzo en la formación barreno abajo. Luego, fue hecho fluir el fluido parafínico ISOPARTM a través de los núcleos con el fin de establecer una permeabilidad de línea base para los núcleos al petróleo. Cuando se satura con el fluido parafínico, un flujo de la solución de KCl fue hecho fluir a través de los núcleos. La caída de la presión fue medida a través de toda la longitud de los núcleos y fue utilizada para calcular la permeabilidad individual de línea base al agua y al petróleo.

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

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

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

[000138] El agente de tratamiento modificador de superficie fue rociado sobre un portaobjetos de vidrio (que tiene una superficie más homogénea que la roca natural), un núcleo de roca arenosa Ohio y un núcleo de roca arenosa Berea para proveer un recubrimiento de aproximadamente 1 hasta 10 nm de espesor. Los núcleos de roca arenosa Ohio y roca arenosa Berea fueron de aproximadamente 1,0" (0,0254 m) en diámetro y 1,5" (0,0381 m) en longitud. El anclaje del agente de tratamiento modificador de superficie reaccionó con los óxidos en la superficie del

sustrato. Como resultado, el agente de tratamiento modificador de superficie se adhirió de forma covalente sobre la superficie del sustrato. Las muestras fueron luego mantenidas en un horno a 150 °F (338,7 K) hasta que estuvieron completamente secas para remover el solvente. Después de ser modificadas, todas las superficies de los sustratos fueron hidrófobas. El ángulo de contacto y el ángulo de deslizamiento (o rodamiento) fueron luego determinados y usados como la medida primaria de desempeño. El ángulo de contacto demuestra las características de humectabilidad de la superficie mientras que el ángulo de deslizamiento e histéresis del ángulo de contacto caracterizaron la facilidad de rodar el fluido desde el sustrato.

Portaobjetos de vidrio. La Tabla I muestra los ángulos de contacto obtenidos tanto con el agua como con el fluido parafínico ISOPARLTM (petróleo simulado Isopar-L). Tal como se demostró, AL-B fue el más oleóforo y la cantidad de hidrofobicidad impartida por cada uno de los tres agentes de tratamiento modificadores de superficie fue aproximadamente la misma. El vidrio tratado con Aculon E tuvo un ángulo de deslizamiento de 20°, mientras que las superficies modificadas utilizando H1-F y AL-B exhibieron una gran histéresis del ángulo de contacto con el agua. Las gotas de los fluidos permanecieron ancladas en la superficie incluso a un ángulo de rotación de 90°. El ángulo de deslizamiento utilizando Isopar-L fue de 8 a 10° cuando se utilizó H1-F como el agente de tratamiento modificador de superficie, 30° para AL-B y poco rodamiento para Aculon E. En este último caso la histéresis entre los ángulos de avance (frente de las gotas de líquido) y de retroceso

(extremo posterior) fue grande y la gota permanece anclada sobre la superficie del vidrio modificado. El comportamiento de humectabilidad se detalla en la Tabla I y demuestra que Aculon-E es más efectivo como agente de tratamiento modificador de superficie para mover el agua mientras que H1-F fue más efectivo en el flujo de petróleo.

Tabla I

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

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

Tabla II

<i>Modificador de Superficie</i>	<i>Fluido</i>	<i>Energía superficial (mJ/m²)</i>	<i>Trabajo de adhesión (mJ/m²)</i>	<i>Ángulo de deslizamiento (°)</i>
H1-F	Agua	1,67 ± 0,01	11,10 ± 0,01	Efecto de anclaje
H1-F	IsoparL	NA extremadamente	NA	Pasante*
E	Agua	baja, no puede ser calculada	7,81 ± 0,01	17-20
E	IsoparL	28,12 ± 0,02	58,20 ± 0,03	Pasante**
AL-B	Agua	1,67 ± 0,01	11,10 ± 0,01	Efecto de anclaje
AL-B	IsoparL	12,49 ± 0,04	37,34 ± 0,06	Pasante***

- * El vidrio de superficie modificada tuvo un ángulo de deslizamiento muy bajo (7 a 10°)
- ** La gota de IsoparL permaneció anclada sobre el vidrio modificado con E
- *** El ángulo de rodamiento de IsoparL sobre el vidrio modificado con AL-B fue de 30°

En el caso de Aculon H1-F y AL-B, el ángulo de contacto fue de 147° y la energía superficial fue de 1,67 mJ/m². Sin embargo, la histéresis entre los ángulos de avance y de retroceso en el rango de 20 hasta 40° conduce a un efecto de anclaje y retención de la gota de agua aun cuando la muestra fue hecha rotar a 90°. Los estudios de adsorción también demostraron que cuando la roca arenosa fue tratada, el agua no fluyó a través de la piedra. Después de 30 minutos la gota de agua estaba aún sobre la superficie de la roca arenosa modificada, mientras que para la roca arenosa Ohio de control el agua pasó de manera instantánea. Cuando se utilizó Aculon E como el agente de tratamiento modificador de superficie, el ángulo de contacto del agua con la superficie de la roca fue de 153°. La energía superficial fue muy baja. En este caso, la interacción entre el soporte y el agua fue menor que aquélla de la punta de la pipeta de dispensación y el agua. La gota tuvo que ser suficientemente grande de modo que su peso le permitió ser removida de la punta de la pipeta. En este caso, se observó un ángulo de deslizamiento de 17 a 20°. Conforme la muestra quedó plana, el agua fluyó más fácilmente fuera de la superficie de la roca con el incremento en el tamaño de la gota. Ninguna adsorción de la gota de agua quedó sobre la superficie de la roca.

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

Tabla III

<i>Modificador de Superficie</i>	<i>Fluido</i>	<i>Energía Superficial (mJ/m²)</i>	<i>Trabajo de adhesión (mJ/m²)</i>	<i>Ángulo de deslizamiento (°)</i>
--	---------------	---	---	--

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

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

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

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

[000141] Roca arenosa Berea. La roca arenosa Berea mostró el mismo comportamiento hidrófobo que la roca arenosa Ohio. No se pudo medir ningún ángulo de contacto utilizando Isopar-L. Para el petróleo la absorción fue muy rápida. La absorción de AL-B fue un poco más lenta que H1-F. Las propiedades hidrófobas y los resultados de la energía superficial se presentan en la Tabla IV en donde se ilustra que las superficies modificadas con Al-B y H1-F exhibieron baja energía superficial.

Tabla IV

Modificador de Superficie	Ángulo de Contacto Promedio	Energía Superficial	Trabajo de Adhesión (mJ/m²)
H1-F	122,83	10,15	33,33
AL-B	143,11	2,5	14,58

Tal como se ilustra en las Tabas I, II, III y IV, las superficies

de los sustratos modificados con los agentes de tratamiento modificadores de superficie descritos proveen un flujo mejorado de los hidrocarburos producidos.

[000142] Ejemplo 4. Los estudios de longevidad se llevaron a cabo utilizando portaobjetos de vidrio y portaobjetos de vidrio modificados mantenidos en salmuera (2% KCl, 11,6 ppg de CaCl_2 (1389,9 kg/m³), 19,2 ppg de ZnBr_2 (2300,7 kg/m³), 12,5 ppg de NaBr (1497,8 kg/m³), 13 ppg de $\text{CaBr}_2/\text{CaCl}_2$ (1557,7 kg/m³)) por cinco meses y roca arenosa mantenida en agua producida por un mes. Se utilizó Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) a fin de determinar la uniformidad de las superficies. Varios portaobjetos de vidrio fueron mantenidos en el mismo fluido y cada mes un portaobjetos fue removido y analizado. El portaobjetos fue luego lavado con agua desionizada y secado y luego probado por su hidrofobicidad. Las superficies modificadas con H1-F y Aculon E demostraron buena estabilidad en salmuera después de cinco meses. En el caso de AL-B, se observó una disminución en el ángulo de contacto a través del tiempo. En el periodo de cinco meses, el ángulo de deslizamiento para el sustrato modificado con H1-F disminuyó hasta 4°.

[000143] Los métodos que se pueden describir en líneas previas o ser reivindicados en el presente documento y cualesquier otros métodos que puedan caer dentro del alcance de las reivindicaciones anexas pueden ser llevados a cabo en cualquier orden adecuado deseado y no están necesariamente limitados a ninguna secuencia que se describe en el presente documento o que pueda ser listada en las reivindicaciones anexas. Además, los métodos de la presente divulgación no necesariamente

requieren el uso de las realizaciones particulares mostradas y descritas en el presente documento, pero igual manera se pueden aplicar con cualquier otra estructura, forma y configuración de componentes adecuados.

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

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

[000146] Cuando se repitió la Prueba B y el portaobjetos fue mantenido expuesto al aire por un periodo de tiempo con el fin de que ocurra la evaporación completa del líquido. Se aplicó luego HF-1 al portaobjetos de vidrio. El vidrio de superficie modificada fue luego señalado por exhibir hidrofobicidad. No se observó interacción de la superficie oleosa de la Prueba C. Se concluyó que la eficiencia de adhesión de la monocapa será muy baja cuando la superficie de la roca que está siendo tratada fue expuesta al petróleo o a una gran cantidad de agua. Se concluyó además que la superficie de la roca que está siendo tratada podría necesitar estar seca y limpia de material orgánico así como también de otros contaminantes con el fin de que el agente de tratamiento modificador de superficie tenga el mejor acceso al sitio de unión de la roca.

[000147] Ejemplo 6. Se utilizaron dos núcleos de roca

arenosa Berea que miden 1,0" (0,0254 m) en diámetro y 1,5" (0,0381 m) en longitud. El primer núcleo tuvo una permeabilidad al nitrógeno de 804 md y el segundo núcleo tuvo una permeabilidad al nitrógeno de 773 md. Ambos núcleos exhibieron una porosidad de aproximadamente 20%. Ambos núcleos fueron evacuados con aire y luego saturados con ya sea 2% solución acuosa de cloruro de potasio (KCl) o fluido parafínico ISOPARTM. Los núcleos fueron luego instalados en un aparato portanúcleos hidrostático. Se aplicó aproximadamente 200 psi (1,38 MPa) de presión de retorno en el extremo de salida y aproximadamente 1.000 psi (6,89 Mpa) de esfuerzo de confinamiento (presión de sobrecarga) se aplicó alrededor de todo el cilindro. La presión de esfuerzo de confinamiento simuló el esfuerzo en la formación barreno abajo.

[000148] El primer núcleo no fue sometido a un prelavado pero fue saturado en petróleo. La permeabilidad inicial para el petróleo y el agua fue determinada en la dirección de la producción. Primero la permeabilidad al agua en petróleo residual fue determinada haciendo fluir agua a través del núcleo hasta que se estabilizó la presión diferencial. El petróleo fue luego hecho fluir a través del núcleo y la permeabilidad para el petróleo fue determinada hasta que hubo agua irreducible a presión diferencial estable. El núcleo fue luego tratado con un agente de tratamiento modificador de superficie que exhibe tanto propiedades hidrófobas como oleófobas y está comercialmente disponible de Aculon, Inc. Como Aculon-E [que comprende 2% de un agente de tratamiento que tiene un metal de transición (anclaje) enlazado a una cola de hidrocarburo fluorado en un solvente orgánico] en la dirección de la inyección. Finalmente, la

permeabilidad al petróleo y al agua fue establecida nuevamente en la dirección de la producción. Se repitieron y determinaron ambos ciclos de permeabilidad para el agua y el petróleo. Luego se calculó el % de recuperación de la permeabilidad.

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

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

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

[000152] Mientras que se han mostrado y descrito realizaciones ejemplares de la presente divulgación, muchas variaciones, modificaciones y/o cambios del sistema, aparato y métodos de la presente divulgación, tal como en los componentes, detalles de construcción y operación, disposición de partes y/o métodos de uso, son posibles, contemplados por el solicitante(s) de la patente, dentro del alcance de las reivindicaciones anexas, y pueden ser realizados y utilizados por una persona con conocimientos en la técnica sin alejarse del espíritu o enseñanzas de la presente divulgación y el alcance de las reivindicaciones anexas. De esta manera, toda la materia objeto en el presente documento enunciada o mostrada en las figuras anexas debe ser interpretada como ilustrativa, y el alcance de la presente divulgación y las reivindicaciones anexas no deberá estar limitado a las realizaciones descritas y mostradas en el presente documento.