

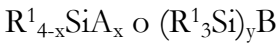
REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto para tratar un pozo caracterizado porque el material compuesto comprende un agente de tratamiento modificador de superficie parcialmente recubierto sobre un material particulado sólido en donde el agente de tratamiento modificador de superficie comprende un anclaje metálico y una cola hidrófoba y en donde el anclaje metálico del agente de tratamiento modificador de superficie se enlaza al material particulado sólido y en donde, además:

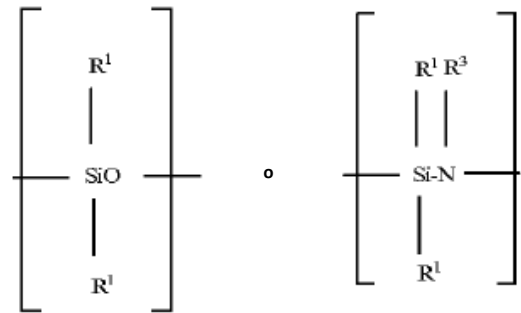
(I) el metal del anclaje metálico es un metal del Grupo 3, 4, 5, o 6;

(II) la cola hidrófoba es o bien:

(A) un organosilicio de la fórmula:



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



en donde:

R^1 son idénticos o diferentes y son un radical hidrocarburo o hidrocarburo sustituido que contiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono;

A es hidrógeno, halógeno, OH, OR^2 u $O-C-R^2$;



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

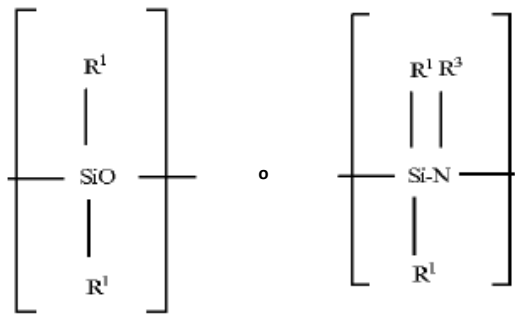
R^2 es un radical hidrocarburo o hidrocarburo sustituido que contiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono;

R^3 es hidrógeno o R^1 ;

x es 1, 2 o 3; e

y es 1 o 2;

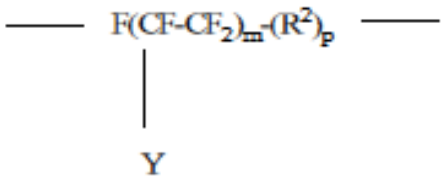
(B) un organo(poli)siloxano u organo(poli)silazano de la fórmula:



en donde:

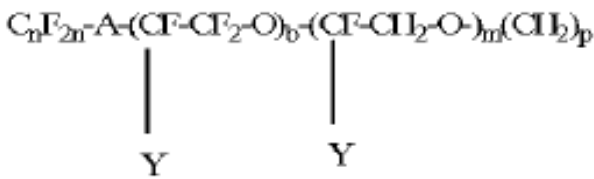
R¹ son idénticos o diferentes y son un radical hidrocarburo o hidrocarburo sustituido que contiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono; y R³ es hidrógeno o R¹;

(C) un hidrocarburo fluorado contiene 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;

(D) un hidrocarburo fluorado 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; y

(III) el material particulado sólido es seleccionado del grupo que consiste de:

- (A) arena;
- (B) grava;
- (C) perlas o pellets de poliestireno, nylon, poliestireno divinilbenceno, o tereftalato de polietileno;
- (D) materiales cerámicos basados en óxido seleccionados de sílice (SiO₂), titania (TiO₂), óxido de aluminio, óxido de boro, óxido de potasio, óxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de litio, óxido de fósforo y óxido de titanio;
- (E) un elastómero seleccionado de caucho natural, polímeros de etileno-propileno- dieno (EPDM), cauchos de nitrilo, copolímeros de acrilonitrilo butadieno carboxilado, mezclas de cloruro de polivinilo- nitrilo butadieno,

polietileno clorado, polietileno cloro sulfonado, poliésteres alifáticos que tienen cadenas secundarias cloradas, cauchos de poliacrilato, terpolímeros de etileno-acrilato, copolímeros de etileno y propileno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, polímeros y copolímeros de fluorocarbono, polivinil metil éter, caucho de butadieno, caucho de policloropreno, caucho de poliisopreno, polinorbornenos, cauchos de polisulfuro, poliuretanos, cauchos de silicona, cauchos de vinil silicona, caucho de fluorometil silicona, cauchos de fluorovinil silicona, cauchos de fenilmetil silicona, cauchos de estireno- butadieno, cauchos de copolímeros de isobutileno e isopreno o butilo, copolímeros bromados de isobutileno e isopreno y copolímeros clorados de isobutileno e isopreno y mezclas de los mismos;

(F) cerámicas basadas en nitruro seleccionadas entre nitruro de silicio, nitruro de titanio, nitruro de aluminio, nitruro de circonio, oxinitruro de aluminio, oxinitruro de aluminio y silicio, y nitruro de tungsteno;

(G) cerámicas basadas en carburo seleccionadas de carburo de silicio, carburo de titanio, carburo de aluminio, carburo de circonio, carburo de hierro y carburo de tungsteno;

(H) un mineral seleccionado de esteatita;

(I) óxido de boro;

(J) una cerámica de siliciuro;

(K) cáscaras de nueces seleccionadas de nuez de nogal, coco, pecana, almendra, nuez de tagua y nuez del Brasil o una combinación de las mismas.

2. El material compuesto de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque el metal del anclaje metálico se selecciona del grupo que consiste de Ti, Zr, La, Hf, Ta, W y Nb.

3. El material compuesto de acuerdo con la Reivindicación 1, que comprende además un adherente entre el material particulado sólido y el anclaje metálico del agente modificador de superficie, en donde el adherente es un compuesto organometálico que comprende un metal de transición seleccionado del grupo que consiste de titanio, circonio, lantano, hafnio, tántalo y tungsteno y mezclas de los mismos.

4. El material compuesto de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque el material particulado sólido tiene además un recubrimiento resinoso seleccionado de resinas epoxi, resinas fenólicas, resinas fenólicas modificadas con epoxi, poliuretanos, policarbodiimidas, poliamidas, poliamidas imidas, resinas de furano, polietileno, acrilonitrilo-butadieno estireno, poliestireno, cloruro de polivinilo,

fluoroplásticos, polisulfuro, polipropileno, estireno acrilonitrilo, nylon, óxido de fenileno, resina de poliéster o una combinación de los mismos.

5. El material compuesto de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque el elastómero es caucho natural o un polímero de uno de los monómeros seleccionados del grupo que consiste de fluoruro de vinilideno, hexafluoropropileno, tetrafluoroetileno, clorotrifluoroetileno, perfluoro(alquil vinil éter).

P-2016/11364

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Re: Expediente No. **16-060.702**

Solicitud de patente a nombre de **BAKER HUGHES INCORPORATED**

Yo, CAROLINA DAZA MONTALVO identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53, obrando como apoderada de la sociedad **BAKER HUGHES INCORPORATED**, domiciliada en Estados Unidos de América, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. **8612** notificado por medio electrónico el 16 de julio de 2018, relacionado con concepto técnico de fondo, me permito manifestar:

1. Título

Respecto al requerimiento del señor examinador solicitando una modificación al título de la presente solicitud, se solicita amablemente que dicho título sea reemplazado por: “MATERIAL COMPUESTO QUE COMPRENDE UN AGENTE DE TRATAMIENTO MODIFICADOR DE SUPERFICIE CON UN ANCLAJE METÁLICO Y UNA COLA HIDRÓFOBA”.

2. Modificaciones al capítulo reivindicatorio

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, presento junto con este memorial nuevo capítulo reivindicatorio, el cual consta de cinco (5) reivindicaciones y reemplaza completamente el capítulo presentado anteriormente, en el cual se realizaron las siguientes modificaciones:

2.1 Se modificó la reivindicación 1 incluyendo las características de las antiguas reivindicaciones 2, 4, 5, 6, 7, 10 y 14 con el fin de definir la materia y el alcance de la invención de acuerdo a lo divulgado en la descripción.

-
- 2.2** Se modificó la antigua reivindicación 9 (nueva reivindicación 3) con el fin de eliminar la expresión referida como resultado a alcanzar. Además, se eliminó la reivindicación 17 por referir resultados a alcanzar.
- 2.3** Se modificó la antigua reivindicación 11 (nueva reivindicación 4) con el fin de definir el recubrimiento resinoso.
- 2.4** Se eliminaron las reivindicaciones 12 y 16 siguiendo las sugerencias del señor examinador.
- 2.5** Se eliminó el término “*opcionalmente*” del pliego reivindicatorio de acuerdo con las sugerencias del señor examinador.
- 2.6** Se eliminaron las antiguas reivindicaciones 8, 10, 13 y 18.

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 y nivel inventivo realizado por el señor examinador en su concepto técnico.

3. Claridad y concisión del capítulo reivindicatorio

Ahora bien, con relación a la claridad y concisión de las reivindicaciones, me permito manifestar que mediante el nuevo capítulo reivindicatorio quedan subsanadas la totalidad de las objeciones a este respecto, ya que las nuevas reivindicaciones proporcionan claridad y concisión a la invención reclamada, cuentan con pleno soporte en la descripción de la solicitud en estudio, y además siguen las recomendaciones realizadas por el examinador en su concepto técnico. En particular, frente a cada objeción, me permito señalar lo siguiente:

3.1 Como se indicó previamente, se modificó la reivindicación 1 incluyendo características de las reivindicaciones dependientes con el fin de definir la materia y el alcance de la invención, por ejemplo: para describir la cola hidrófoba como el componente de organosilicio de la antigua reivindicación 4; el silano, polisiloxano o polisilazano de las antiguas reivindicaciones 2 y 7; el hidrocarburo fluorado de la antigua reivindicación 5; o el hidrocarburo fluorado de la antigua reivindicación 6, entre otros.

3.2 El señor examinador indica que *“La reivindicación 1 no menciona las proporciones de los componentes en el material. Por lo tanto se requiere al solicitante que defina las proporciones, de acuerdo al soporte presente en la descripción”*. En ese respecto, la solicitante desea manifestar respetuosamente su desacuerdo ya que, la descripción indica el porcentaje del agente de tratamiento modificador de superficie cubierto sobre la superficie del material particulado sólido (Párrafo 0070); el espesor del agente de tratamiento que modifica la superficie en las partículas sólidas (Párrafo 0070); la concentración del agente de tratamiento que modifica la superficie en el fluido bombeado al depósito (Párrafo 0131); y la concentración de adherente en la composición bombeada al depósito (Párrafo 00127). Sin embargo, no se indica una limitación numérica del anclaje metálico en relación con la cola hidrófoba del agente de tratamiento modificador de superficie.

En su lugar, se opta por describir las cantidades de los reactivos de partida en términos del proceso de preparación del agente de tratamiento modificador de superficie. Por lo tanto, cualquier cuantificación del anclaje metálico a las partículas sólidas aparece en la descripción relativa a cómo se prepara el agente de tratamiento modificador de superficie (Ver Párrafo 0117). Además, en los Párrafos 0116, 0119 y 0120, se describe en términos generales el proceso de preparación del agente de tratamiento modificador de superficie en relación con los métodos descritos en la técnica anterior. Por lo tanto, amablemente se indica que cualquier requisito relacionado con la proporción del anclaje metálico a la cola hidrófoba en el agente modificador de superficie se cumple de acuerdo a lo divulgado en el capítulo descriptivo.

3.3 El señor examinador indica que *“Las reivindicaciones 9, 17, se refieren a: “para adherir el anclaje metálico al material particulado sólido”, “producto de la reacción de un compuesto organometálico que tiene un ligando de oxígeno y un material que contiene organosilicio”, que son un resultado a alcanzar y no definen al producto”*. En este respecto, se informa a este Despacho que se modificó la antigua reivindicación 9 (nueva reivindicación 3) con el fin de eliminar la expresión *“para adherir el anclaje metálico al material particulado sólido”* referida como un resultado a alcanzar. Además, se eliminó la reivindicación 17 por referir resultados a alcanzar y así superar la objeción realizada.

3.4 Respecto a que *“Las reivindicaciones 12 y 16, poseen las mismas características técnicas esenciales de la reivindicación 1, solo se diferencian por el preámbulo”*, se informa a

este Despacho que se eliminaron las reivindicaciones 12 y 16 de acuerdo con las sugerencias del señor examinador.

3.5 Respecto a la objeción a la reivindicación 14 por *“emplear el término ‘opcionalmente’, que hace opcional a la característica y no limita el alcance de la reivindicación”*., se informa a este Despacho que dicho término ha sido eliminado del pliego reivindicatorio.

3.6 El señor examinador indica que *“Las reivindicaciones 1, 2, 9, 11, 13, 16, 18, no son concisas, ya que los términos: “metal del Grupo 3, 4, 5, o 6”, “material de organosilicio”, “hidrocarburo fluorado”, “minerales”, “partículas poliméricas”, “cerámica basada en óxido”, “cerámica basada en nitruro”, “cerámica basada en carburo”, “cerámica basada en boruro”, “cerámica basada en siliciuro”, “derivado de un silano, polisiloxano o a polisilazano”, “compuesto organometálico”, “resina termofraguada o termoplástica”, “elastómero”, “metal del ligando orgánico que contiene metal”, “cola hidrófoba”, “anclaje”, “material particulado sólido”; no especifican un compuesto específico por su nombre químico o fórmula, sino por la función o actividad que desempeñan, lo que hace que se obtengan un número indefinido de unidades que no encuentran soporte en la descripción”*. En este respecto, se informa que la reivindicación 1 ha sido modificada para restringir o eliminar dichos términos. El sustento para las modificaciones a estos términos se encuentra en la solicitud PCT:

“material de organosilicio”: antigua reivindicación 4;
“hidrocarburo fluorado”: antiguas reivindicaciones 5 y 6;
“partículas poliméricas”: antigua reivindicación 10;
“cerámica basada en óxido”: Párrafo 0077 de la solicitud PCT;
“cerámica basada en nitruro”: Párrafo 0077 de la solicitud PCT;
“cerámica basada en carburo”: Párrafo 0077 de la solicitud PCT;
“cerámica basada en boruro”: Párrafo 0077 de la solicitud PCT;
“cerámica basada en siliciuro”: Párrafo 0077 de la solicitud PCT;
“derivado de un silano, polisiloxano o polisilazano”: antigua reivindicación 7;
“mineral” (ahora limitado a esteatita): Párrafo 0077 de la solicitud PCT;
“elastómero”: antiguas reivindicaciones 14 y 15.

En consecuencia, nos permitimos informar que las nuevas reivindicaciones 1 a 5 se ajustan a las disposiciones del artículo 30 de la Decisión 486.

4. Pago de tasas

En cuanto al número de reivindicaciones, atentamente nos permitimos decir que no se adjunta tasa por reivindicaciones adicionales, toda vez que el nuevo capítulo reivindicatorio tiene menor número de cláusulas que el originalmente presentado y en esencia es el mismo objeto pero más limitado.

5. Descripción

El señor examinador indica que “La descripción emplea las unidades psi, °F (Párr. 00014, 00022, 00023, 00043, 00068, 000119, 000135, 000171, 000176, 000179; Tabla 1)”. En este respecto, se informa a este Despacho que se realizó la corrección de las unidades a Pa y K de acuerdo con las sugerencias del señor examinador. Por lo tanto, se adjunta un nuevo capítulo descriptivo que incluye dichas modificaciones.

6. Nivel Inventivo

Además, se establece que las antiguas reivindicaciones 1 a 18 carecen de nivel inventivo a la luz de las enseñanzas descritas en los documentos WO 2006/123143 (D1) y US 2010/167965 (D3).

Respecto al nivel inventivo, me permito decir 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.

De acuerdo con lo anterior, la solicitante desea manifestar respetuosamente que teniendo en cuenta las modificaciones presentadas en el nuevo capítulo reivindicatorio se superan las objeciones realizadas ya que **dichas características**

no se encuentran divulgadas en los documentos citados por el señor examinador.

Las presentes reivindicaciones describen un agente de tratamiento que tiene tanto un anclaje metálico como una cola hidrófoba en el que el anclaje metálico está unido al material particulado sólido. Tenga en cuenta que el Párrafo 0066 de la solicitud PCT establece que *“no se cree que la cola hidrófoba enlazada al anclaje del agente de tratamiento modificador de superficie se enlace a la superficie del material particulado sólido. De esta manera, la cola del agente de tratamiento modificador de superficie es solamente enlazada de manera indirecta al material particulado, a través del anclaje”*. La disposición de “la cola del agente de tratamiento modificador de superficie puede ser alineada de modo que el carácter de hidrofobicidad del agente de tratamiento es impartido lejos del anclaje. El agua y de esta manera los fluidos acuosos en el interior del pozo pueden fácilmente deslizarse a través de la superficie de los hidrocarburos que llevan el material particulado con la misma ya que la adhesión lateral del fluido es reducida (Párrafo 0108 de la Solicitud PCT).

Además, tenga en cuenta la ventaja de la disposición de la cola hidrófoba al anclaje metálico, expresada en el Párrafo 0109: *“la cola puede auto-alinearse con la superficie del material particulado sólido de modo que la cola hidrófoba está opuesta a la superficie. De esta manera, durante una operación de tratamiento de pozo, la cola del agente de tratamiento modificador de superficie puede alinearse en sí misma de modo que el grupo hidrófobo del agente de tratamiento modificador de superficie está lejos de la superficie del agente de sostén o empaquetamiento de grava”*.

D1 describe un apuntalante (arena, bauxita, cerámica, etc.) (Páginas 7-8) que se trata con un “reactivo para el tratamiento de la superficie” que reduce “reacciones activadas por estrés”, “reactividad activada por estrés” o “reactividad diagonal”. Sin el tratamiento de las partículas, las partículas tienen una tendencia a fluir hacia atrás a través de los canales conductores en la formación (obstruyendo así los canales conductores) (Página 1, párrafo 3). D1 se dirige así, a un método para reducir el retorno de partículas mediante el tratamiento de la superficie de las partículas para minimizar “reacciones activadas por estrés” o “reacciones diagonales” (Páginas 1-2, párrafo de puente).

D1 divulga una serie de medios para modificar la propiedad de la superficie del material particulado. Tales medios alternativos incluyen recubrir el material

particulado con una resina adherente para que los materiales particulados se adhieran entre sí; recubrir la superficie del material particulado con una resina para formar un recubrimiento endurecido en el material particulado; y *recubrir* un compuesto hidrófobo o hidrófilo sobre la superficie para inhibir o evitar la humectación de la superficie con agua (Páginas 6-7, párrafo de puente). Además, la Página 18, párrafo 2 de D1 describe un tensioactivo polimérico que tiene un **bloque** hidrófobo degradable.

D1 no hace referencia a una cola hidrófoba unida a la superficie a través de un anclaje metálico. El señor examinador se basa en la Página 20, párrafo 2 para la enseñanza de un anclaje metálico. El párrafo sólo hace referencia al uso de un organometálico (como un organozirconato u organotitanato) para la despolimerización. No hay referencia en D1 del uso de un metal para unir un agente hidrófobo al mismo, y mucho menos el uso de un agente metálico para unir (indirectamente) un material hidrófobo a la superficie de un material particulado.

D3 no proporciona información sobre cómo o por qué D1 se modificaría con un agente de tratamiento hidrófobo. D3 no revela un anclaje metálico. El señor examinador se basa en la Reivindicación 16 de D3 para la enseñanza de una cola hidrófoba. La Reivindicación 16 cita materiales para *recubrir* el apuntalante con el fin de hacer que el apuntalante sea anfifóbico. D3 describe claramente que el material hidrófobo está unido a la superficie del material particulado. Tenga en cuenta que el párrafo 0025 indica “el apuntalante puede estar cubierto parcial o completamente con el compuesto anfifóbico”. Tenga en cuenta que, además el párrafo 0032 divulga los procesos de aplicación del recubrimiento anfifóbico al apuntalante. No se hace referencia a un anclaje metálico para el recubrimiento.

De hecho, D3 es similar a la enseñanza en D1 de que un compuesto hidrófobo puede recubrirse sobre la superficie (discutido anteriormente). D3, como D1, no proporciona una idea de por qué o cómo podría modificarse el *recubrimiento* hidrófobo de tal manera que el material hidrófobo no esté unido a la superficie del material particulado. Tampoco D3 proporciona una idea de por qué la superficie sería modificada eliminando el material hidrófobo de la superficie del material particulado (es decir, el objetivo en D3) al unir un anclaje metálico a la superficie. Así, la combinación de los documentos D1 y D3 no puede hacer obvia la presente invención, toda vez que las enseñanzas de estos documentos no revelan o sugieren un material compuesto que comprende un agente de tratamiento modificador de

superficie parcialmente recubierto sobre un material particulado sólido en donde el agente de tratamiento modificador de superficie comprende un anclaje metálico y una cola hidrófoba y en donde el anclaje metálico del agente de tratamiento modificador de superficie se enlaza al material particulado sólido.

Consecuentemente, la combinación de D1 y D3 no afecta el nivel inventivo de la presente solicitud y la objeción del examinador se supera.

Por lo cual, ni D1 ni D3 enseñan o sugieren el material compuesto reclamados, como se describe en la presente invención. En vista de lo anterior, **las nuevas reivindicaciones presentadas no son obvias y por lo tanto son inventivas sobre el estado del arte.**

En este sentido, y siguiendo el Manual Andino de Patentes, la presente invención tal y como se encuentra definida en las nuevas reivindicaciones 1 a 5, tiene diferencias con el estado del arte e implicó un nivel inventivo durante su desarrollo, por lo cual debe ser considerada como novedosa e inventiva según las disposiciones de los artículos 16 y 18 de la Decisión 486.

7. Conclusiones

Finalmente, a la luz de las modificaciones al capítulo reivindicatorio y los argumentos presentados, es posible concluir lo siguiente:

7.1 La presente solicitud es clara, concisa y está debidamente soportada por la descripción, cumpliendo así con los requerimientos del Artículo 30 de la Decisión 486/00.

7.2 La presente solicitud es patentable sobre los documentos D1 y D3, de acuerdo con los requerimientos de los Artículos 14 y 18 de la Decisión 486/00.

Por tanto, atentamente me permito solicitar a ese Despacho otorgar el privilegio de patente solicitado a la solicitud en estudio, toda vez que cumple a cabalidad con los requerimientos de la Decisión 486/00.

8. Anexos

8.1 Nuevo capítulo reivindicatorio conformado por 5 reivindicaciones.

8.2 Capítulo descriptivo modificado.

Señor Director,


CAROLINA DAZA MONTALVO
C.C. 66.783.790 de Palmira Valle
TP-141563 CSJ
notificaciones@clarkemodet.com.co

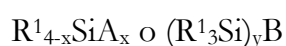
REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto para tratar un pozo caracterizado porque el material compuesto comprende un agente de tratamiento modificador de superficie parcialmente recubierto sobre un material particulado sólido en donde el agente de tratamiento modificador de superficie comprende un anclaje metálico y una cola hidrófoba y en donde el anclaje metálico del agente de tratamiento modificador de superficie se enlaza al material particulado sólido y en donde, además:

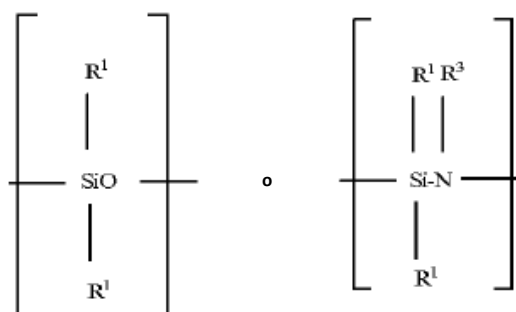
(I) el metal del anclaje metálico es un metal del Grupo 3, 4, 5, o 6;

(II) la cola hidrófoba es o bien:

(A) un organosilicio de la fórmula:



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



en donde:

R^1 son idénticos o diferentes y son un radical hidrocarburo o hidrocarburo sustituido que contiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono;

A es hidrógeno, halógeno, OH, OR^2 u $O-C-R^2$;

||

O

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

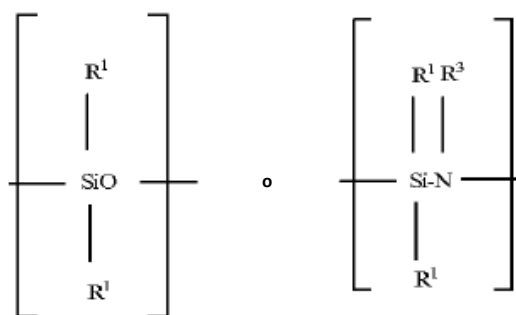
R^2 es un radical hidrocarburo o hidrocarburo sustituido que contiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono;

R^3 es hidrógeno o R^1 ;

x es 1, 2 o 3; e

y es 1 o 2;

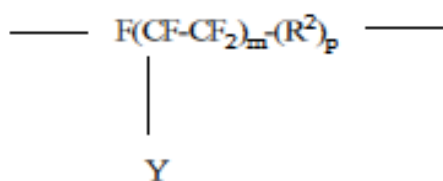
(B) un organo(poli)siloxano u organo(poli)silazano de la fórmula:



en donde:

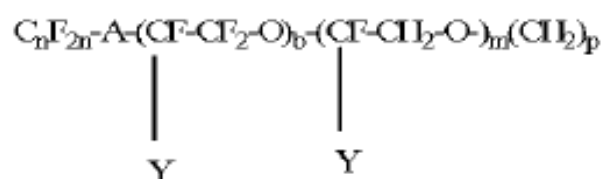
R^1 son idénticos o diferentes y son un radical hidrocarburo o hidrocarburo sustituido que contiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono; y R^3 es hidrógeno o R^1 ;

(C) un hidrocarburo fluorado contiene la estructura:



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

(D) un hidrocarburo fluorado 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; y

(III) el material particulado sólido es seleccionado del grupo que consiste de:

(A) arena;

(B) grava;

(C) perlas o pellets de poliestireno, nylon, poliestireno divinilbenceno, o tereftalato de polietileno;

(D) materiales cerámicos basados en óxido seleccionados de sílice (SiO_2), titania (TiO_2), óxido de aluminio, óxido de boro, óxido de potasio, óxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de litio, óxido de fósforo y óxido de titanio;

(E) un elastómero seleccionado de caucho natural, polímeros de etileno-propileno- dieno (EPDM), cauchos de nitrilo, copolímeros de acrilonitrilo butadieno carboxilado, mezclas de cloruro de polivinilo- nitrilo butadieno, polietileno clorado, polietileno cloro sulfonado, poliésteres alifáticos que tienen cadenas secundarias cloradas, cauchos de poliacrilato, terpolímeros de etileno-acrilato, copolímeros de etileno y propileno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, polímeros y copolímeros de fluorocarbono, polivinil metil éter, caucho de butadieno, caucho de policloropreno, caucho de poliisopreno, polinorbornenos, cauchos de polisulfuro, poliuretanos, cauchos de silicona, cauchos de vinil silicona, caucho de fluorometil silicona, cauchos de fluorovinil silicona, cauchos de fenilmetil silicona, cauchos de estireno- butadieno, cauchos de copolímeros de isobutileno e isopreno o butilo, copolímeros bromados de isobutileno e isopreno y copolímeros clorados de isobutileno e isopreno y mezclas de los mismos;

(F) cerámicas basadas en nitruro seleccionadas entre nitruro de silicio, nitruro de titanio, nitruro de aluminio, nitruro de circonio, oxinitruro de aluminio, oxinitruro de aluminio y silicio, y nitruro de tungsteno;

(G) cerámicas basadas en carburo seleccionadas de carburo de silicio, carburo de titanio, carburo de aluminio, carburo de circonio, carburo de hierro y carburo de tungsteno;

(H) un mineral seleccionado de esteatita;

(I) óxido de boro;

(J) una cerámica de siliciuro;

(K) cáscaras de nueces seleccionadas de nuez de nogal, coco, pecana, almendra, nuez de tagua y nuez del Brasil o una combinación de las mismas.

2. El material compuesto de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque el metal del anclaje metálico se selecciona del grupo que consiste de Ti, Zr, La, Hf, Ta, W y Nb.

3. El material compuesto de acuerdo con la Reivindicación 1, que comprende además un adherente entre el material particulado sólido y el anclaje metálico del agente modificador de superficie, en donde el adherente es un compuesto organometálico que comprende un metal de transición seleccionado del grupo que consiste de titanio, circonio, lantano, hafnio, tántalo y tungsteno y mezclas de los mismos.

4. El material compuesto de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque el material particulado sólido tiene además un recubrimiento resinoso seleccionado de resinas epoxi, resinas fenólicas, resinas fenólicas modificadas con epoxi, poliuretanos, policarbodiimidas, poliamidas, poliamidas imidas, resinas de furano, polietileno, acrilonitrilo-butadieno estireno, poliestireno, cloruro de polivinilo, fluoroplásticos, polisulfuro, polipropileno, estireno acrilonitrilo, nylon, óxido de fenileno, resina de poliéster o una combinación de los mismos.

5. El material compuesto de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado porque el elastómero es caucho natural o un polímero de uno de los monómeros seleccionados del grupo que consiste de fluoruro de vinilideno, hexafluoropropileno, tetrafluoroetileno, clorotrifluoroetileno, perfluoro(alquil vinyl éter).

SOLICITUD PARA PATENTE

INVENTORES: **TERRY D. MONROE;**

BRIAN B. BEALL;

NAIMA BESTAOUI-SPURR;

SUMIT BHADURI;

KIMBERLY LANT;

HOANG LE;

QI QU

TÍTULO: **COMPUESTOS PARA SU USO EN LAS OPERACIONES DE**
ESTIMULACIÓN Y CONTROL DE ARENA

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente E.U.A. inscripción No. 61/880.841, presentada el 20 de Septiembre de 2013; la solicitud de patente E.U.A. inscripción No. 61/880.758, 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 y la solicitud de patente E.U.A. inscripción No. 61/989.267, presentada el 6 de Mayo 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 compuesto para el tratamiento de pozos y con los métodos para utilizar el compuesto. El compuesto es preparado de un material particulado sólido y un agente de tratamiento modificador de superficie que tiene un anclaje y por lo menos una cola

hidrófoba. La cola hidrófoba se enlaza al material particulado sólido a través del anclaje.

Antecedentes de la Divulgación

[0002] Los procedimientos de estimulación a menudo requieren el uso de materiales particulados sólidos que tienen elevada resistencia a la compresión. En el fracturamiento hidráulico, dichos materiales particulados deben tener además la capacidad de incrementar la producción de los fluidos y el gas natural desde las formaciones de baja permeabilidad.

[0003] En un tratamiento de fracturamiento hidráulico típico, un fluido de tratamiento que contiene un material particulado sólido o agente de sostén es inyectado en la perforación de pozo a elevadas presiones. Una vez que las presiones naturales del yacimiento son excedidas, el fluido induce las fracturas en la formación y el agente de sostén es depositado en la fractura en donde el mismo permanece después de que el tratamiento es completado. El agente de sostén sirve para mantener la fractura abierta, incrementando de esta forma la habilidad de los fluidos para migrar desde la formación hasta la perforación de pozo. Debido a que la productividad del pozo fracturado depende de la habilidad de una fractura para conducir los fluidos desde una formación hasta una perforación de pozo, la conductividad de la fractura es un parámetro importante en la determinación el grado de éxito de un tratamiento de fracturamiento hidráulico.

[0004] Ya que el grado de estimulación suministrado por el tratamiento de fracturamiento es dependiente del ancho

apuntalado, es importante que el agente de sostén exhiba resistencia al aplastamiento contra los elevados esfuerzos en el pozo. Cuando el agente de sostén no tiene la capacidad para soportar los esfuerzos de cierre impuestos por la formación, los materiales particulados sólidos son comprimidos juntos en tal forma que ellos se aplastan y se generan finos y/o polvo. Los finos y/o polvo generados del agente de sostén obstruyen los accesos a los poros en la matriz del yacimiento, reduciendo de esta forma la permeabilidad del yacimiento.

[0005] Continuamente se han buscado mejoras para controlar y prevenir el aplastamiento de los agentes de sostén en las condiciones *in-situ* del yacimiento. Por ejemplo, los materiales de agente de sostén recubiertos con resina han sido diseñados para ayudar a formar un empaquetamiento de fractura consolidado y permeable cuando se coloca en la formación en donde el recubrimiento de resina incrementa la resistencia al aplastamiento del agente de sostén.

[0006] Además es necesario, cuando se produce petróleo y/o gas desde una formación subterránea no consolidada, prevenir que los granos de arena y/u otros finos de la formación migren hacia la perforación de pozo y sean producidos desde el pozo. La creación y/o movilización de los finos del yacimiento durante el fracturamiento y producción también ha sido instrumental en reducir la conductividad de la fractura y en reducir permeabilidad del yacimiento debido a la obstrucción de los accesos a los poros por parte de los finos.

[0007] Un método común para controlar la migración de la arena es el empaquetamiento de grava que se diseña para prevenir

la producción de la arena de la formación y reducir la migración de los materiales particulados de la formación no consolidada hacia la perforación de pozo. Por lo general, las operaciones de empaquetamiento de grava involucran colocar un tamiz para empaquetamiento de grava en la perforación de pozo. Un fluido portador que lleva los materiales particulados sólidos o "grava" se filtra hacia la zona subterránea y/o es retornado a la superficie mientras que los materiales particulados se quedan en la zona y son empaquetados en el espacio anular circundante entre el tamiz y la perforación de pozo. Los materiales particulados operan para atrapar, y de esta manera prevenir la migración adicional de la arena de la formación y los finos que de otra manera serían producidos junto con el fluido de la formación. Tal como los agentes de sostén, los materiales particulados de control de arena deben exhibir elevada resistencia y tener la capacidad de funcionar en las formaciones de baja permeabilidad.

[0008] En algunas situaciones, los procesos de fracturamiento hidráulico y de empaquetamiento de grava se combinan en un único tratamiento para proveer una producción estimulada y reducir la producción de la arena de la formación. Dichos tratamientos son a menudo referidos como operaciones de "fracturamiento y empaque". En algunos casos, los tratamientos son completados con un montaje de tamiz para empaquetamiento de grava en el lugar y el fluido de fracturamiento hidráulico es bombeado a través del espacio anular entre la tubería de revestimiento y el tamiz. En dicha situación, el tratamiento de fracturamiento hidráulico por lo general termina en una condición de pérdida de arena creando un empaquetamiento de grava

anular entre el tamiz y la tubería de revestimiento. Esto permite que tanto el tratamiento de fracturamiento hidráulico como de empaquetamiento de grava sean colocados en una única operación.

[0009] Los materiales particulados recubiertos y/o no recubiertos han sido además utilizados en el empaquetamiento de grava para minimizar la migración de los finos y/o polvo generados. Mientras que el uso de agentes de sostén recubiertos con resina ha sido exitoso para minimizar la generación de finos durante el fracturamiento hidráulico así como la migración de los finos durante el empaquetamiento de grava, dichos materiales son conocidos por erosionar a menudo el equipo de producción de petróleo y gas. Existe una continua necesidad para desarrollar materiales particulados que exhiban resistencia al aplastamiento que puedan ser utilizados como agentes de sostén y grava para minimizar la generación de finos así como la migración de finos, reducir el empaquetamiento del agente de sostén y el daño al empaquetamiento de grava, y que erosionen menos el equipo de producción de petróleo y gas a la vez que exhiban tolerancia a las condiciones de esfuerzo *in-situ*.

[00010] En adición a las preocupaciones que surgen a partir de la creación de los finos y polvo barreno abajo, la liberación del polvo durante el transporte del agente de sostén y los materiales particulados de control de arena ha puesta recientemente bajo cercano escrutinio conforme han surgido preocupaciones acerca de la salud de los trabajadores en el campo y aquéllos dentro de las áreas residenciales en la cercanía del fracturamiento en tierra. No se ha desarrollado un método

aceptable hasta la fecha diseñado específicamente para reducir la liberación de polvo desde los agentes de sostén y los materiales particulados de control de arena. Mientras que se ha observado que el recubrimiento de resina de la arena de fracturamiento reduce la producción de polvo, la adición de un recubrimiento de resina duplica el costo de la arena de fracturamiento. En adición, los químicos utilizados para preparar las resinas no son amigables desde el punto de vista del medio ambiente. Por último, la aplicación del recubrimiento de resina a la arena de fracturamiento requiere que la arena sea calentada ya sea mediante electricidad o la combustión de gas natural, los cuales son costosos. De esta manera se han buscado métodos alternativos para reducir la generación de polvo desde los materiales particulados así como también controlar la migración de los materiales particulados en las formaciones productoras.

[00011] Además, se han buscado materiales alternativos para su uso en las operaciones de estimulación selectiva. Por lo general, una formación subterránea penetrada por un pozo tiene una pluralidad de distintas zonas o formaciones de interés. Durante la producción de los fluidos desde el pozo, por lo general es deseable establecer comunicación solamente con las zonas o formaciones de interés de modo que los tratamientos de estimulación no fluyan de manera inadvertida hacia una zona no productiva o una zona de interés reducido. La estimulación selectiva (tal como por medio del fracturamiento hidráulico y la estimulación con ácido) se ha pronunciado conforme la vida útil del pozo declina y disminuye la productividad del pozo.

[00012] Por lo general, la estimulación selectiva conlleva perforar la zona y/o formación con un cañón de perforación colocado adyacente a la zona y/o formación de interés. El procedimiento es repetido hasta que todas las zonas y/o formaciones de interés han sido perforadas. El cañón de perforación es luego recuperado hacia la superficie por medio de un cable metálico. Cuando se desea fracturar, el fluido de fracturamiento es bombeado en el pozo bajo una presión que excede la presión a la cual la zona y/o formaciones podrían fracturarse. Con el fin de prevenir que el fluido de fracturamiento fluya hacia las zonas que tienen mayor porosidad y/o menor presión, un dispositivo mecánico, tal como una herramienta de aislamiento de intervalo, u obturador o relleno de arena puede ser fijado en el pozo entre una zona fracturada y la zona que se va a fracturar para aislar la zona estimulada del contacto adicional con el fluido de fracturamiento. Este procedimiento es luego repetido hasta que todas las zonas de interés sean perforadas y fracturadas. Una vez que la operación de completación es terminada, cada obturador es perforado para salir de o de otra manera ser removido del pozo a fin de permitir que el fluido sea producido hacia la superficie.

[00013] Recientemente, se han desarrollado métodos y montajes para efectuar el aislamiento zonal entre intervalos de la perforación de pozo que no dependan de la remoción del equipo de perforación hacia y desde el pozo. Por ejemplo, se ha focalizado la atención en el uso de montajes de aislamiento que permitan el tratamiento seleccionado de intervalos productivos (o intervalos previamente de producción) en perforaciones de

pozo de múltiples intervalos. Los montajes de aislamiento zonales son costosos y se han buscado alternativas.

[00014] Recientemente el foco se ha centrado en el uso de materiales elastoméricos hinchables tales como obturadores y perfiladores de aislamiento. Sin embargo, el uso de polímeros elastoméricos hinchables en los pozos es un menudo limitado debido a los químicos orgánicos e inorgánicos evasivos, temperaturas, presiones así como otros factores del medio ambiente subterráneo que reducen la vida útil y la confiabilidad del elastómero. Dichos factores también presentan problemas a los otros componentes que se utilizan en la recuperación de los hidrocarburos desde los pozos. Por ejemplo, las enzimas comúnmente utilizadas como rompedores en los fluidos de fracturamiento son por lo general inactivados a elevadas temperaturas. Su uso a elevadas temperaturas, por ejemplo, a temperaturas mayores que 338.7 K (150 °F), hace que ellas se desnaturalicen y pierdan actividad.

[00015] El fracturamiento inefectivo de una formación también puede resultar de la pérdida de fricción entre el elemento tubular y otros sustratos metálicos en el interior del pozo. La reducción en la fricción entre los fluidos de tratamiento y las superficies contactadas por el fluido también ha presentado continuos problemas. En muchos casos, los tipos de agentes viscosificantes que pueden ser utilizados en los fluidos de fracturamiento están limitados ya que la reducción en la fricción se iguala a una reducción más rápida en la viscosidad del agente viscosificante luego del contacto con los hidrocarburos. Se han buscado alternativas para tratar la

reducción en la fricción a las condiciones *in-situ* barreno abajo.

[00016] También se han dedicado recursos en técnicas tanto químicas como físicas para reducir de manera efectiva la resistencia de rozamiento creada durante el flujo de los hidrocarburos en el interior de un yacimiento productor de hidrocarburos. Las alternativas para reducir la fricción se han enfocado en los agentes de reducción del rozamiento. Por lo general, los agentes de reducción de la fricción son grandes polímeros con cadenas largas que tienden a construir estructuras de gel no Newtonianas. Los geles de reducción del rozamiento son sensibles al esfuerzo cortante y a menudo requieren equipo de inyección especializado (tal como sistemas de administración presurizados). Además, ya que los agentes de reducción de la fricción son por lo general altamente viscosos, en general no más de 10 por ciento en peso de agentes de reducción de la fricción poliméricos están presentes en el fluido portador. Se ha enfocado algo de atención en el 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 ellos sean colocados en los hidrocarburos líquidos en donde es necesario el rozamiento reducido. Se han buscado alternativas adicionales para reducir 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.

[00017] En adición, se han buscado alternativas para controlar o inhibir la formación y/o precipitación de escamas de

óxido, parafinas y asfaltenos durante la producción de los hidrocarburos en las formaciones subterráneas. Mientras que los agentes de tratamiento de pozo han sido empleados de manera exitosa para controlar y/o inhibir la formación de escamas de óxido, parafinas y asfaltenos, dichos agentes son por lo general mezclados en el momento con otros componentes, tales como agentes de sostén y materiales particulados de control de arena. Se desean medios alternativos para controlar la formación y/o inhibición de las escamas de óxido, parafinas y asfaltenos que simplifiquen la preparación de los fluidos de tratamiento de pozo en el emplazamiento.

[00018] Se debe entender que la discusión descrita en líneas previas se provee por 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 reivindicaciones de cualquier solicitud de patente o patente relacionada debe estar limitada por la discusión presentada en líneas previas o interpretada para tratar, 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

[00019] En una de las realizaciones de la presente divulgación, se provee un compuesto para tratar un pozo. El compuesto comprende un agente de tratamiento modificador de

superficie por lo menos parcialmente recubierto sobre un material particulado sólido. El agente de tratamiento modificador de superficie tiene un anclaje metálico y una cola hidrófoba. La cola hidrófoba es un material de organosilicio, un hidrocarburo fluorado o tanto un material de organosilicio hidrófobo como un hidrocarburo fluorado. El anclaje metálico del agente de tratamiento modificador de superficie se enlaza al material particulado sólido.

[00020] En otra de las realizaciones de la presente divulgación, se provee un compuesto para tratar un pozo. El compuesto contiene un material particulado sólido y un agente de tratamiento modificador de superficie. El agente de tratamiento modificador de superficie está compuesto de un anclaje metálico y por lo menos una cola hidrófoba enlazada al metal del anclaje metálico. El anclaje metálico se enlaza al material particulado sólido.

[00021] En otra de las realizaciones de la presente divulgación, se provee un compuesto para su uso en una operación de tratamiento de pozo tal como el fracturamiento hidráulico o una operación de control de arena. El compuesto tiene un agente de tratamiento modificador de superficie que se enlaza a por lo menos una porción de la superficie de un material particulado sólido. El tratamiento modificador de superficie tiene una cola hidrófoba y un sitio de anclaje. El anclaje enlaza la cola hidrófoba al material particulado sólido.

[00022] En otra de las realizaciones, se provee un compuesto para tratar una perforación de pozo que comprende (i) un material particulado sólido que tiene la capacidad de soportar

esfuerzos mayores que aproximadamente $1,03 \times 10^7$ Pa (1500 psi) a una temperatura mayor que 338.7 K (150 °F) y (ii) un agente de tratamiento modificador de superficie enlazado a por lo menos una porción de la superficie del material particulado sólido. El agente de tratamiento modificador de superficie comprende un anclaje y una cola hidrófoba. La cola hidrófoba está indirectamente enlazada al material particulado sólido a través del anclaje.

[00023] En otra de las realizaciones de la presente divulgación, se provee un compuesto para tratar una perforación de pozo, en donde el compuesto comprende un agente de tratamiento modificador de superficie y un material particulado sólido que tiene la capacidad de soportar esfuerzos mayores que aproximadamente $1,03 \times 10^7$ Pa (1500 psi) a una temperatura mayor que 338.7 K (150 °F). El agente de tratamiento modificador de superficie comprende un anclaje metálico y una cola hidrófoba. La cola hidrófoba se enlaza al metal del anclaje metálico, el anclaje metálico estando enlazado al material particulado sólido.

[00024] En otra de las realizaciones, se divulga un compuesto para tratar una perforación de pozo, en donde el compuesto comprende un material particulado sólido y un agente de tratamiento modificador de superficie de la fórmula X-M, en donde M es el metal del ligando orgánico que contiene metal y X es una cola hidrófoba. El agente de tratamiento modificador de superficie se enlaza al material particulado sólido por medio del ligando orgánico que contiene metal.

[00025] En otra de las realizaciones, se provee un

compuesto para tratar una perforación de pozo en donde el compuesto comprende (i) un material particulado sólido y (ii) un agente de tratamiento modificador de superficie que comprende el producto de un ligando orgánico que contiene metal y un organosilicio que contiene material hidrófobo. El metal del ligando orgánico que contiene metal es un metal del Grupo 3, 4, 5 o 6 y el ligando orgánico es un alcóxido, haluro, ceto ácido, amina o acrilato.

[00026] En otra de las realizaciones, se provee un método para tratar un pozo que penetra una formación subterránea. En este método, un compuesto de un material particulado sólido y un agente de tratamiento modificador de superficie se introduce en el pozo. El agente de tratamiento modificador de superficie tiene un anclaje metálico y una cola hidrófoba. Por lo menos una porción de la superficie del material particulado sólido es recubierta con el agente de tratamiento modificador de superficie. La cola hidrófoba es un material de organosilicio, un hidrocarburo fluorado o tanto un material de organosilicio hidrófobo como un hidrocarburo fluorado. El anclaje metálico del agente de tratamiento modificador de superficie se enlaza al material particulado sólido.

[00027] En otra de las realizaciones, se provee un método para tratar un pozo que penetra una formación subterránea. En este método, un compuesto que tiene un agente de tratamiento modificador de superficie y una cola hidrófoba es formado *in-situ* en el interior del pozo. En esta realización un material particulado sólido puede ser introducido en el pozo. Luego, se introduce un agente de tratamiento modificador de superficie.

El agente de tratamiento modificador de superficie tiene un anclaje metálico y una cola hidrófoba. El anclaje metálico del agente de tratamiento modificador de superficie se enlaza a por lo menos una porción de la superficie del material particulado sólido. La cola hidrófoba del agente de tratamiento modificador de superficie es un material de organosilicio, un hidrocarburo fluorado o tanto un material de organosilicio hidrófobo como un hidrocarburo fluorado.

[00028] En otra de las realizaciones de la presente divulgación, se provee un método para tratar un pozo que penetra una formación subterránea en donde un compuesto se introduce en el pozo. El compuesto tiene un material particulado sólido y un agente de tratamiento modificador de superficie sobre por lo menos una porción de la superficie del material particulado sólido. El agente de tratamiento modificador de superficie tiene un anclaje metálico y por lo menos una cola hidrófoba enlazada al metal del anclaje metálico. El anclaje metálico se enlaza al material particulado sólido.

[00029] En otra de las realizaciones, se provee un método para tratar un pozo que penetra una formación subterránea. En este método, un material particulado sólido se introduce en el pozo. Un agente de tratamiento modificador de superficie es luego bombeado en el pozo. El agente de tratamiento modificador de superficie contiene un anclaje metálico y una cola hidrófoba. El anclaje metálico del agente de tratamiento modificador de superficie se enlaza a por lo menos una porción de la superficie del material particulado sólido *in-situ*.

[00030] En otra de las realizaciones de la presente

divulgación, se provee un método para reducir la cantidad de finos generados durante una operación de fracturamiento hidráulico o una operación de control de arena. En el método, un material particulado sólido es bombeado en un pozo que penetra una formación subterránea. Un agente de tratamiento modificador de superficie se enlaza sobre por lo menos una porción de la superficie del material particulado sólido. El tratamiento modificador de superficie tiene una cola hidrófoba y un anclaje. El anclaje asegura la cola hidrófoba al material particulado sólido.

[00031] En otra de las realizaciones de la presente divulgación, un compuesto de un agente de tratamiento modificador de superficie y un material particulado sólido es bombeado en un pozo. El pozo penetra una formación que tiene múltiples zonas productivas. El agente de tratamiento modificador de superficie tiene un anclaje y una cola hidrófoba. El agente de tratamiento modificador de superficie se enlaza al material particulado sólido por medio de su anclaje. El compuesto aísla una pre-determinada zona productiva de otras zonas del pozo.

[00032] En otra de las realizaciones de la presente divulgación, un compuesto de un agente de tratamiento modificador de superficie y un material particulado sólido es bombeado en un pozo. El compuesto tiene un anclaje y una cola hidrófoba. El agente de tratamiento modificador de superficie se enlaza al material particulado sólido por medio del anclaje. El compuesto minimiza las presiones de fricción tubular en el interior del pozo.

[00033] En otra de las realizaciones de la presente divulgación, un compuesto de un agente de tratamiento modificador de superficie y un material particulado sólido es formado *in-situ* en un pozo. El pozo penetra una formación que tiene múltiples zonas productivas. El compuesto es formado al introducir primero en un pozo un material particulado sólido. El agente de tratamiento modificador de superficie es luego introducido en el pozo y forma un recubrimiento sobre por lo menos una porción de la superficie del material particulado sólido. El agente de tratamiento modificador de superficie tiene un anclaje y una cola hidrófoba. El compuesto aísla una zona productiva pre-determinada de otras zonas del pozo.

[00034] En otra de las realizaciones de la presente divulgación, un compuesto de un agente de tratamiento modificador de superficie y un material particulado sólido es formado *in-situ* en un pozo. El compuesto tiene un anclaje y una cola hidrófoba. El compuesto es formado al introducir primero en un pozo un material particulado sólido. El agente de tratamiento modificador de superficie es luego introducido en el pozo y forma un recubrimiento sobre por lo menos una porción de la superficie del material particulado sólido. El agente de tratamiento modificador de superficie tiene un anclaje y una cola hidrófoba. El compuesto minimiza las presiones de fricción tubular en el interior del pozo.

[00035] En otra de las realizaciones de la presente divulgación, se provee un método para tratar un pozo que penetra una formación subterránea en donde un compuesto es bombeado en el pozo en donde el compuesto comprende un material particulado

sólido y un agente de tratamiento modificador de superficie sobre el material particulado sólido. El agente de tratamiento modificador de superficie comprende un metal enlazado a un material de organosilicio hidrófobo, un hidrocarburo fluorado o tanto a un material de organosilicio hidrófobo como a un hidrocarburo fluorado. El metal se enlaza al material particulado sólido.

[00036] En otra de las realizaciones de la presente divulgación, se provee un método para tratar un pozo que penetra una formación subterránea en donde un compuesto es bombeado en el pozo en donde el compuesto comprende un material particulado sólido y un agente de tratamiento modificador de superficie sobre por lo menos una porción de la superficie del material particulado sólido. El agente de tratamiento modificador de superficie es un producto de la reacción de un compuesto organometálico que tiene un ligando de oxígeno y un material que contiene organosilicio.

[00037] En otra de las realizaciones de la presente divulgación, se provee un método para tratar un pozo que penetra una formación subterránea en donde un compuesto es bombeado en el pozo en donde el compuesto comprende un material particulado sólido y un agente de tratamiento modificador de superficie de la fórmula X-M, en donde M es el metal del ligando orgánico que contiene metal y X es una cola hidrófoba.

[00038] En otra de las realizaciones de la presente divulgación, se provee un método para estimular una formación subterránea. En el método, un compuesto es bombeado en un pozo que penetra la formación subterránea a una presión por encima de

la presión de fracturamiento de la formación subterránea. El compuesto puede estar caracterizado por un material particulado sólido que tiene recubierto sobre por lo menos una porción de su superficie un agente de tratamiento modificador de superficie. El agente de tratamiento modificador de superficie contiene una cola hidrófoba y un anclaje para asegurar la cola hidrófoba a la superficie del material particulado sólido. La generación de finos o polvo desde el material particulado sólido se minimiza durante la estimulación y el daño a un empaquetamiento del agente de sostén en el interior de la formación se minimiza por la presencia del agente de tratamiento modificador de superficie sobre el material particulado sólido.

[00039] En otra de las realizaciones de la presente divulgación, se provee un método para reducir la generación de finos y/o polvo desde un agente de sostén o material particulado de control de arena durante una operación de tratamiento de pozo. En esta realización, un compuesto es formado por medio del auto-ensamblaje sobre por lo menos una porción de la superficie del agente de sostén o material particulado de control de arena, de un agente de tratamiento modificador de superficie. El agente de tratamiento modificador de superficie está caracterizado por una cola hidrófoba y un anclaje para asegurar la cola hidrófoba al agente de sostén o material particulado de control de arena. La cantidad de finos y/o polvo generado desde el agente de sostén o material particulado de control de arena es reducida por medio del auto-ensamblaje del agente de tratamiento modificador de superficie sobre el agente de sostén o material particulado de control de arena.

[00040] En otra de las realizaciones, se provee un método para reducir la generación de finos durante la producción de los hidrocarburos desde una formación subterránea. En el método, un agente de sostén o material particulado de control de arena es bombeado en el pozo. El agente de sostén o material particulado de control de arena es recubierto con un tratamiento modificador de superficie caracterizado por una cola hidrófoba y un anclaje para adherir la cola hidrófoba al agente de sostén o material particulado de control de arena. La cantidad de finos generados durante el bombeo del agente de sostén o material particulado de control de arena en el pozo es menor que la cantidad de finos generados durante el bombeo del agente de sostén o material particulado de control de arena original en el pozo.

[00041] En otra de las realizaciones, se provee un método para reducir la cantidad de finos generados durante el bombeo de un agente de sostén o de un material particulado de control de arena en un pozo. En el método, por lo menos una porción de la superficie del agente de sostén o material particulado de control de arena es recubierta con un agente de tratamiento modificador de superficie antes de bombear el agente de sostén o material particulado de control de arena en el pozo. El agente de tratamiento modificador de superficie contiene una cola hidrófoba y un anclaje para asegurar la cola hidrófoba al agente de sostén o material particulado de control de arena. La cantidad de finos generados durante el bombeo del agente de sostén o material particulado de control de arena en el pozo es menor que la cantidad de finos generados durante el bombeo de un agente de sostén o material particulado de control de arena

original en el pozo.

[00042] En otra de las realizaciones, se provee un método para prevenir la liberación de polvo desde un agente de sostén o material particulado de control de arena durante una operación de tratamiento de pozo. En el método, por lo menos una porción de la superficie del agente de sostén o material particulado de control de arena es recubierta con un agente de tratamiento modificador de superficie. El agente de tratamiento modificador de superficie comprende una cola hidrófoba y un anclaje para asegurar la cola hidrófoba al agente de sostén o material particulado de control de arena. El agente de sostén recubierto o material particulado de control de arena recubierto es luego bombeado en un pozo que penetra un yacimiento productor de hidrocarburos. La cantidad de polvo liberado desde el agente de sostén o material particulado de control de arena es reducida por la presencia del agente de tratamiento modificador de superficie sobre la superficie del agente de sostén o material particulado de control de arena.

[00043] En otra de las realizaciones de la presente divulgación, se provee un método para incrementar la resistencia al aplastamiento de un agente de sostén bombeado en un pozo que penetra una formación subterránea durante una operación de fracturamiento hidráulico. En este método un agente de sostén es tratado con un agente de tratamiento modificador de superficie. El agente de tratamiento modificador de superficie está caracterizado por una cola hidrófoba y un anclaje para asegurar la cola hidrófoba a la superficie del agente de sostén. La resistencia al aplastamiento del agente de sostén a una

tensión de cierre de $1,03 \times 10^7$ Pa (1.500 psi), API RP 5856 o API RP 60, es mayor que la resistencia al aplastamiento de un agente de sostén original a una temperatura mayor que 338.7 K (150 °F).

[00044] En otra de las realizaciones de la presente divulgación, se provee un método para prevenir la migración de la arena durante una operación de control de arena en el interior de un pozo. En el método, un material particulado de control de arena agente es bombeado en un pozo. Por lo menos una porción de la superficie del material particulado de control de arena es tratada con un tratamiento modificador de superficie que comprende una cola hidrófoba y un anclaje. El anclaje asegura la cola hidrófoba a la superficie del material particulado de control de arena.

[00045] En otra de las realizaciones de la presente divulgación, se provee un método para prevenir la migración de la arena durante una operación de control de arena. En el método, un material particulado de control de arena es bombeado en un pozo. Un agente de tratamiento modificador de superficie que comprende una cola hidrófoba y un anclaje es asegurado a por lo menos una porción de la superficie del material particulado de control de arena *in-situ* a través del anclaje.

[00046] En otra de las realizaciones de la presente divulgación, se provee un método para reducir la cantidad de finos generados durante una operación de fracturamiento hidráulico o una operación de control de arena en el interior de una formación subterránea. En el método, un material particulado sólido es bombeado en un pozo que penetra la formación subterránea. Un tratamiento modificador de superficie que

comprende una cola hidrófoba y un anclaje es luego asegurado sobre por lo menos una porción de la superficie del material particulado sólido *in-situ* a través del anclaje del agente de tratamiento modificador de superficie.

[00047] Incluso en otra realización de la presente divulgación, se provee un método para estimular una formación subterránea en donde un fluido de fracturamiento que contiene un material particulado sólido es bombeado en un pozo que penetra la formación subterránea a una presión por encima de la presión de fracturamiento de la formación subterránea. Un agente de tratamiento modificador de superficie es asegurado *in-situ* sobre por lo menos una porción de la superficie del material particulado sólido. El agente de tratamiento modificador de superficie comprende una cola hidrófoba y un anclaje para asegurar la cola hidrófoba al material particulado sólido. La generación de finos o polvo desde el material particulado sólido se minimiza y el daño a un empaquetamiento del agente de sostén en el interior de la formación se minimiza por la presencia del agente de tratamiento modificador de superficie sobre el material particulado sólido.

[00048] Incluso en otra realización de la presente divulgación, se provee un método para reducir la generación de finos y/o polvo desde un agente de sostén o material particulado de control de arena durante una operación de tratamiento de pozo. En este método, un agente de sostén o material particulado de control de arena es bombeado en el pozo. Un agente de tratamiento modificador de superficie que comprende una cola hidrófoba y un anclaje es luego bombeado en el pozo. El agente

de tratamiento modificador de superficie a través de su anclaje es asegurado sobre por lo menos una porción del agente de sostén o material particulado de control de arena *in-situ*. La cantidad de finos y/o polvo generado desde el agente de sostén o material particulado de control de arena es reducida por la presencia del agente de tratamiento modificador de superficie sobre la superficie del agente de sostén o material particulado de control de arena.

[00049] En una realización adicional de la presente divulgación, se provee un método para prevenir la liberación de polvo desde un agente de sostén o material particulado de control de arena durante una operación de tratamiento de pozo. En este método, un agente de sostén o material particulado de control de arena es bombeado en un pozo que penetra una formación subterránea. Un agente de tratamiento modificador de superficie es asegurado *in-situ* sobre por lo menos una porción de la superficie del agente de sostén o material particulado de control de arena. El agente de tratamiento modificador de superficie tiene una cola hidrófoba y un anclaje. El agente de tratamiento modificador de superficie es asegurado sobre la superficie del agente de sostén o material particulado de control de arena a través del anclaje. La cantidad de polvo liberado desde el agente de sostén o material particulado de control de arena durante la operación de tratamiento de pozo es reducida por la presencia del agente de tratamiento modificador de superficie sobre la superficie del agente de sostén o material particulado de control de arena.

[00050] Incluso en otra realización de la presente

divulgación, se provee un método para incrementar la resistencia al aplastamiento de un agente de sostén bombeado en un pozo que penetra una formación subterránea durante una operación de fracturamiento hidráulico. En este método, un agente de tratamiento modificador de superficie que comprende una cola hidrófoba y un anclaje es asegurado sobre por lo menos una porción de la superficie del agente de sostén después de que el agente de sostén es colocado en el pozo. El agente de tratamiento modificador de superficie es asegurado sobre la superficie del agente de sostén a través de su anclaje. La resistencia al aplastamiento del agente de sostén a una tensión de cierre de 1.500 psi, AAPI 56 o API RP 60, es mayor que la resistencia al aplastamiento de un agente de sostén original.

[00051] En otra de las realizaciones de la presente divulgación, se provee un método para tratar un pozo que penetra una formación subterránea en donde un compuesto es bombeado en el pozo en donde el compuesto comprende (i) un material particulado sólido y (ii) un agente de tratamiento modificador de superficie que comprende el producto de un ligando orgánico que contiene metal y un organosilicio que contiene material hidrófobo. El metal del ligando orgánico que contiene metal es un metal del Grupo 3, 4, 5 o 6 y el ligando orgánico es un alcóxido, haluro, ceto ácido, amina o acrilato.

[00052] En otra de las realizaciones, se divulga un método para incrementar la productividad de una formación subterránea en donde un compuesto se introduce en el pozo. El compuesto comprende un núcleo elastomérico y un agente de tratamiento modificador de superficie por lo menos parcialmente recubierto

sobre el núcleo elastomérico. El agente de tratamiento modificador de superficie está compuesto de un metal enlazado a un material de organosilicio hidrófobo, un hidrocarburo fluorado o tanto a un material de organosilicio hidrófobo como a un hidrocarburo fluorado y en donde el metal se enlaza al núcleo elastomérico.

[00053] En otra de las realizaciones, se divulga un compuesto que comprende un núcleo elastomérico y un agente de tratamiento modificador de superficie para aislar una zona productiva de otras zonas del pozo. El compuesto comprende un núcleo elastomérico y un agente de tratamiento modificador de superficie por lo menos parcialmente recubierto sobre el núcleo elastomérico. El agente de tratamiento modificador de superficie está compuesto de un metal enlazado a un material de organosilicio hidrófobo, un hidrocarburo fluorado o tanto a un material de organosilicio hidrófobo y un hidrocarburo fluorado y en donde el metal se enlaza al núcleo elastomérico.

[00054] En otra de las realizaciones, se divulga un compuesto que comprende un núcleo elastomérico y un agente de tratamiento modificador de superficie para incrementar la efectividad de un rompedor durante una operación de fracturamiento hidráulico. El compuesto comprende un núcleo elastomérico y un agente de tratamiento modificador de superficie por lo menos parcialmente recubierto sobre el núcleo elastomérico. El agente de tratamiento modificador de superficie tiene una cola hidrófoba y un anclaje para adherir la cola hidrófoba al núcleo elastomérico. El anclaje es un metal.

[00055] En otra de las realizaciones, se divulga un

compuesto que comprende un núcleo elastomérico y un agente de tratamiento modificador de superficie para minimizar las presiones de fricción sobre los elementos tubulares en el interior de un pozo. El compuesto comprende un núcleo elastomérico y un agente de tratamiento modificador de superficie por lo menos parcialmente recubierto sobre el núcleo elastomérico. El agente de tratamiento modificador de superficie tiene una cola hidrófoba y un anclaje para adherir la cola hidrófoba al núcleo elastomérico. El anclaje es un metal.

[00056] En otra de las realizaciones de la presente divulgación, se provee un método para producir hidrocarburos desde un yacimiento subterráneo en donde un compuesto que tiene un núcleo elastomérico y un agente de tratamiento modificador de superficie por lo menos parcialmente recubierto sobre el núcleo elastomérico es bombeado en un yacimiento subterráneo. El agente de tratamiento modificador de superficie contiene una cola hidrófoba y un anclaje para adherir la cola hidrófoba al núcleo elastomérico. El anclaje es un metal. La cola hidrófoba no está directamente enlazada al núcleo elastomérico sino que está solamente enlazada de manera indirecta a través del anclaje.

[00057] En otra de las realizaciones, se divulga un método para tratar una formación subterránea penetrada por un pozo en donde un compuesto que tiene un núcleo elastomérico y un agente de tratamiento modificador de superficie por lo menos parcialmente recubierto sobre el núcleo elastomérico es bombeado en la formación subterránea a través de una perforación de pozo. El agente de tratamiento modificador de superficie comprende, como cola hidrófoba, un material de organosilicio, un

hidrocarburo fluorado o tanto un material de organosilicio hidrófobo como un hidrocarburo fluorado. El anclaje es un metal.

[00058] Las características y ventajas de la presente divulgación que se describen en líneas previas así como características y beneficios adicionales serán fácilmente aparentes a aquéllas 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

[00059] 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:

[00060] Las Figuras 1 y 2 ilustran representaciones esquemáticas del enlazamiento de un agente de tratamiento modificador de superficie que contiene un anclaje metálico sobre la superficie de un material particulado sólido.

[00061] La Figura 3 ilustra la retención de la permeabilidad en un núcleo sintético que contiene el agente de sostén Carbolita malla 20-40 y arena de sílice malla 80-100 cuando se utiliza el agente de tratamiento modificador de superficie que se describe en el presente documento

[00062] La Figura 4 ilustra la recuperación de la permeabilidad en un agente de sostén/grava (tratado y no tratado) después de exponer el empaquetamiento al agua, gel lineal y luego

agua.

Descripción Detallada de las Realizaciones Preferidas

[00063] Las características y ventajas de la presente divulgación así como características y beneficios adicionales serán fácilmente aparentes a aquéllas personas expertas en el arte luego de la consideración de la siguiente descripción detallada de las realizaciones ejemplares de la presente divulgación. Se debe entender que la descripción en el presente documento, siendo de realizaciones ejemplares, no está dirigida a limitar las reivindicaciones de esta patente o cualquier patente o solicitud de patente que reivindica la prioridad del presente documento. Por el contrario, la intención es cubrir todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que se encuentren dentro del espíritu y alcance de las reivindicaciones. Muchos cambios pueden ser realizados a las realizaciones particulares y los detalles divulgados en el presente documento sin alejarse de dicho espíritu y alcance.

[00064] Ciertos términos que son utilizados en el presente documento y en las reivindicaciones anexas pueden hacer referencia a componentes, etapas de proceso u operaciones de tratamiento de pozo particulares. Tal 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 diferentes nombres. Este documento no tiene intención de distinguir entre componentes, etapas de proceso u operaciones de tratamiento de pozo que difieran en nombre pero no en función u operación. También, los

términos "que incluye" y "que comprende" son utilizados en el presente documento y en las reivindicaciones anexas en una forma abierta, y de esta manera deben ser interpretados que significan "que incluye, pero no limitados a". El término "introducir" con respecto a la introducción de un material o fluido en un pozo o formación subterránea incluirá bombear o inyectar el material o fluido en el pozo o formación. Además, la referencia en el presente documento y en las reivindicaciones anexas a los componentes y aspectos en una forma singular no limita necesariamente la presente divulgación ni las reivindicaciones anexas a solamente uno de dichos componentes o aspectos, sino que debe ser interpretado en general para significar uno o más, conforme puede ser adecuado y deseable en cada caso particular.

[00065] El compuesto está formado de un material particulado sólido y un agente de tratamiento modificador de superficie que exhibe hidrofobicidad. El agente de tratamiento modificador de superficie puede comprender una cola hidrófoba y un anclaje para enlazar la cola hidrófoba al material particulado sólido. [Tal como se utiliza en el presente documento, los términos "enlazar" o "asegurar" incluirán, pero no están limitados a, adherir, injertar, unir (que incluye unir en forma covalente), recubrir o acoplar de otra manera la cola hidrófoba al material particulado sólido. También, tal como se utiliza en el presente documento, el término "cola hidrófoba" se referirá al sustituyente hidrófobo del agente de tratamiento modificador de superficie]. La naturaleza hidrófoba de la cola puede además alterar la humectabilidad de la superficie del material

particulado sólido. Mientras que la cola del agente de tratamiento modificador de superficie exhibe características hidrófobas, la misma también puede exhibir propiedades oleófobas. El agente de tratamiento modificador de superficie puede por lo tanto ser considerado que es omnífobo.

[00066] El anclaje sirve para conectar (de manera preferible mediante enlace covalente) el agente de tratamiento modificador de superficie a la superficie del material particulado sólido. No se cree que la cola hidrófoba enlazada al anclaje del agente de tratamiento modificador de superficie se enlace a la superficie del material particulado sólido. De esta manera, la cola del agente de tratamiento modificador de superficie es solamente enlazada de manera indirecta al material particulado, a través del anclaje.

[00067] La hidrofobicidad provista al material particulado sólido por medio del agente de tratamiento modificador de superficie puede extender la vida útil del material particulado en comparación cuando el material particulado sólido está en su estado original. [El término "original" tal como se utiliza en el presente documento se refiere a un material particulado sólido no recubierto con un agente de tratamiento modificador de superficie. Cuando se compara un material particulado sólido original con un material particulado sólido que tiene un agente de tratamiento modificador de superficie enlazado, se debe entender que el material particulado sólido del compuesto es el mismo material particulado que el material particulado (no recubierto u) original].

[00068] El compuesto en general tiene la habilidad de soportar un esfuerzo mayor que 137895 Pa (20 psi) a una temperatura mayor que 338.7 K (150 °F) sin romperse. Cuando se utiliza en una operación de fracturamiento hidráulico, el compuesto por lo general tiene la habilidad de soportar un esfuerzo mayor que aproximadamente $1,03 \times 10^7$ Pa (1500 psi) a una temperatura mayor que 338.7 K (150 °F) 400, API RP 56 o API RP 60, sin descomponerse. Los materiales particulados pueden deformarse con el esfuerzo e inclusive ser suficientemente fuertes para ser utilizados por si solos a elevadas presiones en exceso de 2.76×10^7 Pa (4.000 psi). Los compuestos previenen que los granos de arena y/u otros finos de la formación migren hacia la perforación de pozo.

[00069] Cuando se utiliza en una operación de fracturamiento hidráulico, el material particulado sólido del compuesto puede ser un agente de sostén. Cuando se utiliza en una operación de control de arena, el agente de tratamiento modificador de superficie puede ser un material particulado de control de arena.

[00070] El agente de tratamiento modificador de superficie puede circundar completamente el material particulado sólido. De manera alternativa, el agente de tratamiento modificador de superficie puede ser aplicado solamente a una porción del material particulado sólido. En una realización preferida, el agente de tratamiento modificador de superficie puede ser aplicado sobre desde aproximadamente 10 hasta 100% del área de superficie del material particulado sólido y de manera preferible aproximadamente 75% del área de superficie del

material particulado sólido. En una realización mucho más preferida, el agente de tratamiento modificador de superficie cubre toda el área de superficie del material particulado sólido. El espesor del agente de tratamiento modificador de superficie sobre el material particulado sólido está por lo general entre desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 40 nm.

[00071] Por lo general, el compuesto es preparado antes de ser bombeado en el pozo y/o formación. Sin embargo, el agente de tratamiento modificador de superficie puede ser bombeado en el pozo y los materiales particulados sólidos pueden luego ser recubiertos *in-situ* sobre el material particulado sólido en el interior del pozo. De esta manera, una realización de la presente divulgación incluye el método de unir en forma covalente o enlazar la cola hidrófoba, oleófoba u omnífoba sobre el agente de sostén o materiales particulados de empaquetamiento de grava bajo condiciones *in-situ*. Por ejemplo, un agente de tratamiento modificador de superficie puede ser remediablemente bombeado en el pozo después de que un empaquetamiento de agente de sostén es formado en el interior del pozo y/o formación. En dichos casos, el agente de tratamiento modificador de superficie es asegurado sobre los materiales de agente de sostén particulados definiendo un empaquetamiento del agente de sostén *in-situ*.

[00072] Cuando el compuesto es formado *in-situ*, el agente de tratamiento modificador de superficie y el material particulado sólido pueden ser bombeados en la perforación de pozo utilizando el mismo (así como también uno diferente) fluido de tratamiento.

[00073] El material particulado sólido del compuesto

puede ser elastomérico. Los elastómeros pueden formar un núcleo elastomérico sobre el cual es recubierto el agente de tratamiento modificador de superficie. Los elastómeros útiles en los compuestos divulgados en el presente documento incluyen caucho natural así como las sustancias elaboradas por el hombre que emulan el caucho natural que se estira bajo tensión, exhiben una elevada resistencia a la tracción, se retraen rápidamente, y sustancialmente recuperan sus dimensiones originales. El término "elastómeros" tal como se utiliza en el presente documento incluye los elastómeros termoplásticos así como los elastómeros no termoplásticos. El término incluye mezclas (mezclas físicas) de elastómeros, así como también copolímeros, terpolímeros, y multipolímeros. Se incluyen como elastómeros adecuados el polímero etileno-propileno-dieno (EPDM), cauchos de nitrilo tales como copolímeros de butadieno y acrilonitrilo, copolímeros de acrilonitrilo butadieno carboxilado, mezclas de cloruro de polivinilo-nitrilo butadieno, polietileno clorado, polietileno cloro sulfonado, poliésteres alifáticos con cadenas secundarias cloradas (tal como homopolímero de epiclorohidrina, copolímero de epiclorohidrina, y terpolímero de epiclorohidrina, cauchos de poliacrilato tal como copolímero de etileno-acrilato, terpolímeros de etileno- acrilato, elastómeros de etileno y propileno, algunas veces con un tercer monómero, tal como copolímero de etileno- propileno (EPM), copolímeros de etileno y acetato de vinilo, polímeros de fluorocarbono, copolímeros de poli(fluoruro de vinilideno) y hexafluoropropileno, terpolímeros de poli(fluoruro de vinilideno), hexafluoropropileno, y tetrafluoroetileno, terpolímeros de poli(fluoruro de

vinilideno), polivinil metil éter y tetrafluoroetileno, terpolímeros de poli(fluoruro de vinilideno), hexafluoropropileno, y tetrafluoroetileno, terpolímeros de poli(fluoruro de vinilideno), tetrafluoroetileno, y propileno, perfluoroelastómeros tales como perfluoroelastómeros de tetrafluoroetileno, elastómeros altamente fluorados, caucho de butadieno, caucho de policloropreno), caucho de poliisopreno, polinorbornenos, cauchos de polisulfuro, poliuretanos, cauchos de silicona, cauchos de vinil silicona, caucho de fluorometil silicona, cauchos de fluorovinil silicona, cauchos de fenilmetil silicona, cauchos de estireno-butadieno, cauchos de copolímeros de isobutileno e isopreno o butilo, copolímeros bromados de isobutileno e isopreno y copolímeros clorados de isobutileno e isopreno.

[00074] Los ejemplos adecuados de fluoroelastómeros son los copolímeros de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno así como los terpolímeros de fluoruro de vinilideno, hexafluoropropileno y tetrafluoroetileno. Los fluoroelastómeros adecuados pueden comprender una o más unidades de fluoruro de vinilideno, una o más unidades de hexafluoropropileno, una o más unidades de tetrafluoroetileno, una o más unidades de clorotrifluoroetileno, y/o una o más unidades de perfluoro(alquil vinil éter) tal como perfluoro(metil vinil éter), perfluoro(etil vinil éter), y perfluoro(propil vinil éter). Estos elastómeros pueden ser homopolímeros o copolímeros. Son particularmente adecuados los fluoroelastómeros que contienen unidades de fluoruro de vinilideno, unidades de hexafluoropropileno, y, opcionalmente,

unidades de tetrafluoroetileno y fluoroelastómeros que contienen unidades de fluoruro de vinilideno, unidades de perfluoroalquil perfluorovinil éter, y unidades de tetrafluoroetileno así como también copolímeros de unidades de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno.

[00075] Los elastómeros termoplásticos comercialmente disponibles incluyen elastómeros termoplásticos de poliéster segmentado, elastómeros termoplásticos de poliuretano segmentado, elastómeros termoplásticos poliamida segmentada, mezclas de elastómeros termoplásticos y polímeros termoplásticos, y elastómeros termoplásticos ionoméricos.

[00076] Otros materiales ejemplares para el material particulado sólido del compuesto para su uso en la presente divulgación incluyen cerámica, arena, bauxita, alúmina, minerales, cáscaras de frutos secos, grava, vidrio, partículas resinosas, partículas poliméricas, así como también combinaciones de los mismos.

[00077] Los ejemplos de cerámicas incluyen cerámica basada en óxido, cerámica basada en nitruro, cerámica basada en carburo, cerámica basada en boruro, cerámica basada en siliciuro, o una combinación de las mismas. En una de las realizaciones, la cerámica basada en óxido es sílice (SiO_2), titania (TiO_2), óxido de aluminio, óxido de boro, óxido de potasio, óxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de litio, óxido de fósforo, y/u óxido de titanio, o una combinación de los mismos. La cerámica basada en óxido, cerámica basada en nitruro, cerámica basada en carburo, cerámica basada en boruro, o cerámica basada en siliciuro contienen un no metal

(por ejemplo, oxígeno, nitrógeno, boro, carbono, o silicio, y similares), metal (por ejemplo, aluminio, plomo, bismuto, y similares), metal de transición (por ejemplo, niobio, tungsteno, titanio, circonio, hafnio, ytrio, y similares), metal alcali (por ejemplo, litio, potasio, y similares), metal de tierra alcalina (por ejemplo, calcio, magnesio, estroncio, y similares), tierra rara (por ejemplo, lantano, cerio, y similares), o halógeno (por ejemplo, flúor, cloro, y similares). Las cerámicas ejemplares incluyen circonia, circonia estabilizada, mullita, alúmina endurecida con circonia, espinela, aluminosilicatos (por ejemplo, mullita, cordierita), perovskita, carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de titanio, nitruro de titanio, carburo de aluminio, nitruro de aluminio, carburo de circonio, nitruro de circonio, carburo de hierro, oxinitruro de aluminio, oxinitruro de silicio y aluminio, titanato de aluminio, carburo de tungsteno, nitruro de tungsteno, esteatita, y similares, o una combinación de los mismos.

[00078] Los ejemplos de arenas adecuadas para el material particulado sólido incluyen, pero no están limitados a, arena Arizona, arena Wisconsin, arena Badger, arena Brady, y arena Ottawa. En una de las realizaciones, el material particulado sólido es preparado de un mineral tal como bauxita y es sinterizado para obtener un material duro. En una de las realizaciones, la bauxita o bauxita sinterizada tiene una permeabilidad relativamente elevada tal como el material de bauxita divulgado en la Patente E.U.A. No. 4.713.203, el contenido de la misma se incorpora como referencia en el presente

documento en su integridad.

[00079] En otra de las realizaciones, el material particulado sólido es un material particulado de peso relativamente liviano o sustancialmente de forma neutral flotante o una mezcla de los mismos. Dichos materiales pueden ser picados, molidos, triturados, o procesados de otra manera. Por "peso relativamente liviano" se quiere decir que el material particulado sólido tiene una gravedad específica aparente (ASG) que es menor que o igual a 2,45, que incluye aquellos materiales de peso ultraliviano que tienen una ASG menor que o igual a 2,25, más preferiblemente menor que o igual a 2,0, incluso más preferiblemente menor que o igual a 1,75, de manera mucho más preferible menor que o igual a 1,25 y a menudo menor que o igual a 1,05.

[00080] Los materiales particulados sólidos que se producen de manera natural incluyen cáscaras de frutos secos tal como nuez de nogal, coco, pecana, almendra, nuez de tagua, nuez del Brasil, y similares; cáscaras de semillas de frutas tal como ciruela, aceituna, durazno, cereza, albaricoque, y similares; cáscaras de semillas de otras plantas tal como maíz dulce (por ejemplo, corontas de maíz o granos de maíz); materiales de madera procesada tales como aquéllos derivados de madera tal como roble, nogal, nogal americano, álamo, caoba, y similares. Dichos materiales son partículas formadas mediante trituración, molienda, troceado, picado, y similares.

[00081] Los materiales particulados sólidos de peso relativamente liviano adecuados son aquéllos que se divulgan en las Patentes E.U.A. Nos. 6.364.018, 6.330.916 y 6.059.034, todas

las cuales se incorporan en el presente documento como referencia.

[00082] Otros materiales particulados sólidos para su uso en el presente documento incluyen plásticos recubiertos con resina, cerámicas recubiertas con resina o partículas orgánicas sintéticas tales como cuentas o pellets de nailon, cerámica, poliestireno, poliestireno divinil benceno o tereftalato de polietileno tales como aquéllos enunciados en la Patente E.U.A. No. 7.931.087, que se incorpora en el presente documento como referencia.

[00083] El término "material particulado sólido" tal como se utiliza en el presente documento incluye materiales particulados recubiertos así como también materiales particulados no recubiertos. En una de las realizaciones, el material particulado sólido puede ser tratado con un recubrimiento (antes de la aplicación del agente de tratamiento modificador de superficie). El recubrimiento por lo general no es fluorado y no es un derivado de un ácido que contiene fosforo. Por ejemplo, el material particulado sólido puede ser una cerámica porosa que tiene un recubrimiento, tal como aquélla enunciada en la Patente E.U.A. No. 7.426.961, que se incorpora en el presente documento como referencia.

[00084] En una de las realizaciones, cualquiera de los materiales particulados sólidos divulgados en el presente documento puede ser recubierto, por ejemplo, con una resina, antes de la aplicación del agente de tratamiento modificador de superficie. En algunos casos, el recubrimiento puede impartir resistencia al material particulado sólido y de esta manera

minimizar la desfragmentación del material particulado sólido durante las operaciones barreno abajo que utilizan el compuesto que se divulga en el presente documento. Dichos recubrimientos incluyen recubrimientos curados, parcialmente curados, o no curados de, por ejemplo, una resina termofraguada o termoplástica.

[00085] El recubrimiento del material particulado sólido puede ser un compuesto orgánico que incluye resinas epoxi, fenólica, poliuretano, polycarbodiimida, poliamida, poliamida imida, furano, o una combinación de los mismos. La resina fenólica es, por ejemplo, una resina de fenol formaldehído obtenida mediante la reacción de fenol, bisfenol, o derivados de los mismos con formaldehído. Las resinas termoplásticas ejemplares incluyen polietileno, acrilonitrilo-butadieno estireno, poliestireno, cloruro de polivinilo, fluoroplásticos, polisulfuro, polipropileno, estireno acrilonitrilo, nailon, y óxido de fenileno. Las resinas termofraguadas ejemplares incluyen epoxi, fenólica (una verdadera resina de termofraguado tal como resol o una resina termoplástica que es sometida a termofraguado mediante un agente de endurecimiento), resina de poliéster, poliuretanos, resina fenólica modificada con epoxi, así como los derivados de los mismos.

[00086] En otra de las realizaciones, el material particulado sólido, antes de la aplicación del agente de tratamiento modificador de superficie, es un agente de sostén plástico recubierto con resina, agente de sostén cerámico recubierto con resina.

[00087] En una de las realizaciones, el recubrimiento del

material particulado sólido es una resina de enlazamiento cruzado. El recubrimiento de enlazamiento cruzado por lo general provee resistencia al aplastamiento, o resistencia a los materiales particulados sólidos.

[00088] Los materiales particulados sólidos preferidos son aquéllos que tienen grupos sobre sus superficies que son reactivos con los grupos funcionales asociados con el anclaje. Por ejemplo, cuando el agente de tratamiento modificador de superficie contiene un anclaje metálico, el agente de tratamiento modificador de superficie puede ser enlazado a la superficie del material particulado al enlazar el metal del anclaje metálico a la superficie. La superficie puede contener un óxido de sílice o aluminio o tener otro sitio reactivo para la interacción con el anclaje del agente de tratamiento modificador de superficie. Por ejemplo, el material particulado puede ser arena de sílice o una cerámica.

[00089] El tamaño de partícula de los materiales particulados sólidos puede ser seleccionado sobre la base de las condiciones barreno abajo anticipadas. En este sentido, tamaños de partícula más grandes pueden ser más deseables en situaciones en donde se emplea un material particulado con una resistencia relativamente menor. Los materiales particulados sólidos por lo general tienen un tamaño en el rango desde aproximadamente malla 4 hasta aproximadamente malla 100, de manera alternativa desde aproximadamente malla 20 hasta aproximadamente malla 40.

[00090] El agente de tratamiento modificador de superficie tal como se divulga en el presente documento es estable a las condiciones de temperatura y presión *in-situ* en el

interior del pozo. El agente de tratamiento modificador de superficie incrementa además la vida útil del material particulado sólido.

[00091] En una realización preferida, el anclaje comprende un metal y la cola hidrófoba comprende un material de organosilicio, un hidrocarburo fluorado o tanto un material de organosilicio como un hidrocarburo fluorado.

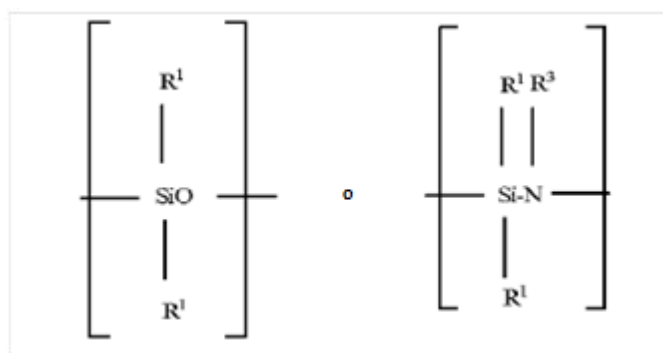
[00092] El anclaje del agente de tratamiento modificador de superficie puede ser un metal y de manera preferible es un metal del Grupo 3, 4, 5, o 6. En una realización preferida, el metal es un metal del Grupo 4, tal como Ti, Zr o Hf, un metal del Grupo 5, tal como Ta o Nb, un metal del Grupo 6, tal como W, o un metal de la serie de los lantánidos, tal como La.

[00093] Mientras que no se está ligado a ninguna teoría, se cree que el metal del agente de tratamiento modificador de superficie es el anclaje y se enlaza en forma covalente a la superficie del material particulado sólido. Los ejemplos son enunciados en la Figura 1 y la Figura 2 en donde J representa la cola hidrófoba y Z representa el metal del anclaje. En la Figura 1, la superficie del material particulado sólido 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 enlazamiento silicio-oxo o el enlazamiento aluminio-oxo del sustrato por medio de la reacción con el grupo -OH. En la Figura 2, la superficie del material particulado sólido se muestra conteniendo un grupo silicio-oxo sin un -OH libre. El mecanismo de reacción del agente de

tratamiento modificador de superficie se ilustra siendo diferente de aquél enunciado en la Figura 1. No se cree que la cola hidrófoba se enlace al material particulado sólido *per se*. De esta manera, la cola hidrófoba del agente de tratamiento modificador de superficie es solamente enlazada de manera indirecta al material particulado sólido a través del sitio de enlazamiento.

[00094] En una de las realizaciones, el material que contiene organosilicio puede ser un silano, polisiloxano o un polisilazano.

[00095] Los ejemplos de los materiales que contienen organosilicio son aquéllos que tienen la fórmula $R^1_{4-x}SiA_x$ o $(R^1_3Si)_yB$ así como también organo(poli)siloxanos y organo(poli)silazanos que contienen unidades de la fórmula:

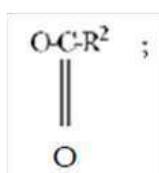


en donde R^1 puede ser el mismo o diferente y es un radical hidrocarburo que contiene desde 1 hasta 100, tal como de 1 hasta 20 átomos de carbono y de 1 hasta 12, de manera preferible de 1 hasta 6 átomos de carbono y R^3 puede ser hidrógeno o un hidrocarburo o hidrocarburo sustituido que tiene de 1 hasta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

flúor. El organo(poli)siloxano puede además contener unidades adicionales de la fórmula: R^5SiO_2 en donde R^5 es un halógeno tal como un sustituyente cloro o flúor.

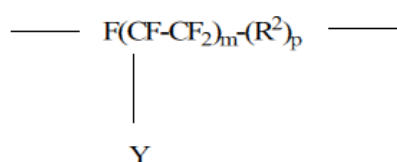
[00096] En una de las realizaciones, el compuesto que contiene organosilicio puede ser un organo(poli)siloxano u organo(poli)silazano de un peso molecular promedio en número de por lo menos 400, por lo general entre 1000 y 5.000.000.

[00097] El sustituyente A en $R^{1}_{4-x}SiA_x$ puede ser hidrógeno, un halógeno tal como cloruro, OH, OR^2 o

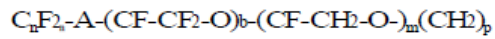


en donde B en la fórmula estructural mencionada en líneas previas puede ser NR^{3}_{3-y} , R^2 un radical hidrocarburo o hidrocarburo sustituido que contiene desde 1 hasta 12, por lo general de 1 hasta 4 átomos de carbono. R^3 es hidrógeno o tiene el mismo significado que R^1 . x es 1, 2 o 3, y es 1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

[00098] De manera preferible, R^1 es un hidrocarburo sustituido con flúor. Los hidrocarburos sustituidos con flúor preferidos son aquéllos de la estructura:



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



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

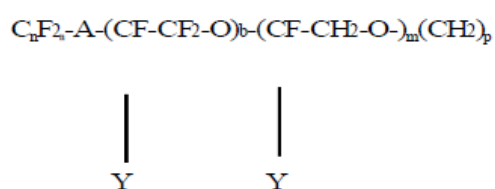
[00099] Los materiales de organosilicio preferidos incluyen siloxanos halogenados, alcoxisiloxanos halogenados tal como perfluoroalcoxisiloxano (PFOSi), alcoxi alcoxisilanos halogenados, tal como alcoxi-perfluoroalcoxisilano; alcoxiacetilacetato polisiloxanos halogenados, tal como alcoxiacetilacetato-perfluoroalcoxisiloxano, alcoxi-alquilsililhaluros; polialquilsiloxanos, tales como polidimetilsiloxanos, y alcoxiacetilacetato-polialquilsiloxanos, tal como alcoxiacetilacetato (acac) polidimetilsiloxanos. Los agentes de tratamiento modificadores de superficie ejemplares incluyen haluro de tántalo - perfluoroalcoxisiloxano, tal como TaCl₅:PFOSi; alcoxi tántalo - perfluoroalcoxisilano; alcoxiacetilacetato de tántalo - perfluoroalcoxisiloxano, tal como Ta(EtO)₄acac:PFOSi; alcoxi tántalo -alquilsililhaluro; haluro de tántalo - polialquilsiloxano, tal como TaCl₅:PDMS; alcóxido de niobio - perfluoroalcoxisiloxano, tal como Nb(EtO)₅:PFOSi y Ta(EtO)₅:PFOSi; alcóxido de titanio -perfluoroalcoxisiloxano, tal como Ti(n-BuO)₄:PFOSi; alcóxido de circonio - perfluoroalcoxisiloxano; alcóxido de lantano - perfluoroalcoxisilano, tal como La(iPrO)₃:PFOSi; cloruro de

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

[000100] En una de las realizaciones, el hidrocarburo fluorado es $\text{R}_f-(\text{CH}_2)_p-\text{X}$ en donde R_f es un grupo hidrocarburo perfluorado que incluye 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, 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.

[000101] 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.

[000102] Los ejemplos de grupos éter de perfluoroalquilenos son aquéllos de la estructura:



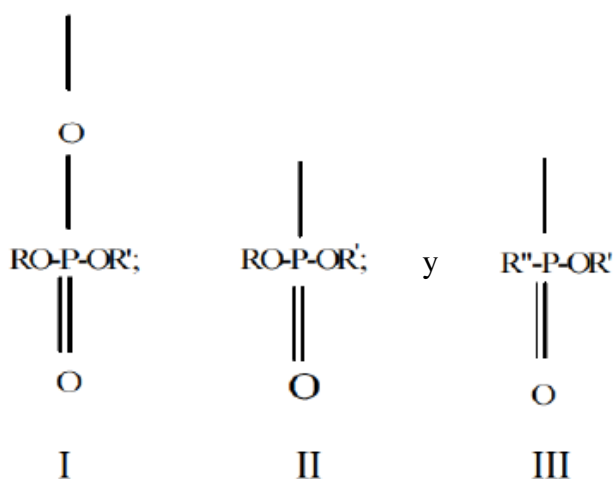
en donde A es un radical oxígeno o un enlace químico; n es de 1 hasta 6, Y es F o C_nF_{2n} ; b es de 2 hasta 20, m es de 0 hasta 6, y p es de 0 hasta 18, de manera preferible de 2 hasta 4 y más preferiblemente 2.

[000103] 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.

[000104] 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 perfluoroalquilenos o un grupo alquilo perfluorado tales como aquéllos que se describen 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.

[000105] 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 definen en líneas previas, de manera preferible R_f es un grupo éter de perfluoroalquilenos tal como aquéllos que se describen en líneas previas, y p es desde 2 hasta 4, y Z es un grupo ácido de fosforo. Los ejemplos de los grupos ácido de fosforo 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 incluye 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 que incluye arilo sustituido que tiene de 6 hasta 50 átomos de carbono.

[000106] De manera preferible, el ácido de fosforo es de la fórmula II en donde R y R' son H.

[000107] El agente de tratamiento modificador de superficie puede ser representado mediante la fórmula X-M, en donde M es el metal del ligando orgánico que contiene metal y X es la cola hidrófoba representada por el material que contiene organosilicio, el hidrocarburo fluorado o una combinación del material que contiene organosilicio y el hidrocarburo fluorado. El compuesto puede ser formado al hacer reaccionar M con un grupo reactivo, tal como un átomo de silicio o un átomo de aluminio, sobre la superficie del material particulado.

[000108] La cola del agente de tratamiento modificador de superficie puede ser alineada de modo que el carácter de hidrofobicidad del agente de tratamiento es impartido lejos del anclaje. El agua y de esta manera los fluidos acuosos en el interior del pozo pueden fácilmente deslizarse a través de la superficie de los hidrocarburos que llevan el material particulado con la misma ya que la adhesión lateral del fluido es reducida.

[000109] En una realización preferida, la cola puede auto-

alinearse con la superficie del material particulado sólido de modo que la cola hidrófoba está opuesta a la superficie. De esta manera, durante una operación de tratamiento de pozo, la cola del agente de tratamiento modificador de superficie puede alinearse en sí misma de modo que el grupo hidrófobo del agente de tratamiento modificador de superficie está lejos de la superficie del agente de sostén o empaquetamiento de grava.

[000110] En una de las realizaciones, la cola del agente de tratamiento modificador de superficie se auto-alinea sobre la superficie del material particulado para formar un montaje de múltiples capas. Se cree que la formación de una o más capas de agentes de tratamiento modificadores de superficie sobre la superficie del material particulado se produce mediante la organización espontánea de la cola inducida por el enlazamiento químico.

[000111] El agente de tratamiento modificador de superficie puede ser formado al hacer reaccionar un ligando orgánico que contiene metal, tal como un alcóxido derivatizado, con un material que contiene organosilicio y/o grupo hidrocarburo fluorado. El metal del ligando orgánico que contiene metal puede ser en forma covalente enlazado al compuesto de organosilicio para formar el anclaje y la cola hidrófoba.

[000112] El ligando orgánico que contiene metal puede ser formado al hacer 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 de ligando orgánico.

[000113] En una de las realizaciones, el ligando del ligando orgánico que contiene 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 tetra-alcóxido de metal de transición, tal como tetra terc-butóxido de circonio.

[000114] Los alcóxidos pueden estar en la forma de ésteres simples y formas poliméricas de 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 por medio de la condensación de un éster de alquilo y pueden tener la estructura $RO--[Ta(OR)_3-O]_x--R$ en donde R se define en líneas previas y x es un entero positivo.

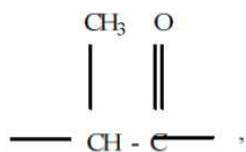
[000115] Además, el compuesto organometálico puede incluir, por ejemplo, cuando el metal es titanio o circonio:

(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;

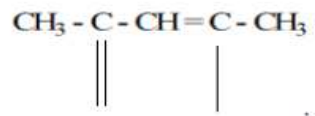
(b) titanatos y circonatos de alquilo poliméricos que se pueden obtener mediante la condensación de los alcoxilatos de (a), es decir, alcoxilatos parcialmente hidrolizados de la fórmula general $RO[-M(OR)_2O-]_{x-1}R$, en donde M y R son tal como se indica en líneas previas y x es un entero positivo;

(c) quelatos de titanio, derivados de ácido orto titánico y alcoholes polifuncionales que contienen uno o más grupos hidroxilo, halo, ceto, carboxilo o amino adicionales 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 tal como se indica en líneas previas o $X-Y$, en donde X es un grupo donador de 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:

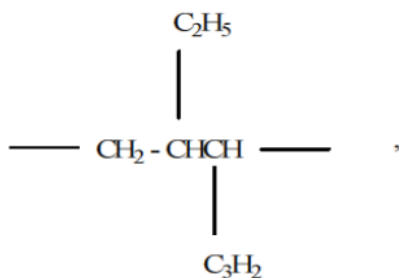
(i) $-CH_2CH_2-$, por ejemplo, de etanolamina, dietanolamina y trietanolamina, o



(i) ácido láctico



(ii) forma acetil acetona enol, y



(iii) 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 indica en líneas previas y n es un entero desde 1 hasta 3, así

como las formas poliméricas de los mismos, o

(e) las mezclas de los mismos.

Acetil acetatos, alcanolaminas, lactatos y haluros, tal como cloruro, también pueden ser utilizados como el ligando del ligando orgánico que contiene oxígeno. En adición, el ligando que contiene oxígeno puede contener una mezcla de ligandos seleccionados de alcóxidos, acetil acetatos, alcanolaminas, lactatos y haluros.

[000116] 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 la Patente E.U.A. No. 7.879.437 y 8.067.103, las que se incorporan en el presente documento como referencia. En una de las realizaciones, por ejemplo, la porción organo del compuesto organometálico puede ser seleccionada de aquellos grupos que pueden ser reactivos con los ácidos (o sus derivados) de un éter de perfluoroalquileo.

[000117] 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. Puede ser utilizado calor para iniciar y completar la reacción. El solvente puede ser removido mediante evaporación y el producto de la reacción puede ser disuelto nuevamente 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 del compuesto de organosilicio a Ta(V) es por lo general de 5 a 1.

[000118] En una de las realizaciones, el agente de tratamiento modificador de superficie puede ser representado por medio de la fórmula $X_a(OR)_bM$, en donde OR es un alcóxido 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 $a + b$ se iguala a la valencia de M y además en donde ni a ni b son cero.

[000119] Los compuestos divulgados en el presente documento pueden ser preparados al mezclar el material particulado sólido y el agente de tratamiento modificador de superficie en un recipiente a temperatura ambiente por un cierto periodo de tiempo, de manera preferible desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 5 minutos. El sólido puede ser luego filtrado y secado a temperatura ambiente, bajo vacío o en un horno a una temperatura entre desde aproximadamente 310.9 K (100) hasta aproximadamente 477.6 K (400 °F), pero de manera preferible entre desde aproximadamente 310.9 K (100) hasta aproximadamente 366.5 K (200 °F), de modo mucho más preferible aproximadamente 338.7 K (150 °F). De manera alternativa el líquido puede ser dejado con el sólido y la mezcla puesta en el horno a una

temperatura entre desde aproximadamente 310.9 K (100) hasta aproximadamente 477.6 K (400 °F), de manera preferible entre desde aproximadamente 310.9 K (100) hasta aproximadamente 366.5 K (200 °F), de modo mucho más preferible aproximadamente 338.7 K (150 °F). El producto es luego enfriado a temperatura ambiente. De manera alternativa, los compuestos pueden ser preparados mediante el uso de las técnicas de lecho fluidizado o de recubrimiento por pulverización o inmersión.

[000120] El agente de tratamiento modificador de superficie puede ser disuelto o dispersado en un diluyente para formar una solución. La solución puede luego ser aplicada sobre el material particulado sólido. 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 éter dietílico. Los diluyentes para los materiales fluorados pueden incluir compuestos perfluorados tal como tetrahidrofurano perfluorado.

[000121] El agente de tratamiento modificador de superficie de los compuestos tiene la capacidad de formar una superficie oleófila sobre el material particulado sólido. Se cree que la superficie oleófila facilita el movimiento del fluido de tratamiento acuoso ya que el agua será repelida por la superficie oleófila.

[000122] Un adherente puede ser aplicado sobre el material particulado sólido antes de la aplicación del agente de tratamiento modificador de superficie. El adherente puede ser un adhesivo o resina de fijación y sirve para ayudar a la

adhesión del agente de tratamiento modificador de superficie sobre el material particulado sólido. El adherente puede ser además una capa que provee un grupo reactivo funcional al material particulado sólido.

[000123] En una realización preferida, un material organometálico es utilizado como adherente. Dichos compuestos organometálicos incluyen aquéllos derivados de un metal de transición, tal como un metal del Grupo IIIB o un metal de transición seleccionado del Grupo IVB, VB y VIB. Los metales de transición preferidos son titanio, circonio, lantano, hafnio, tántalo y tungsteno.

[000124] La porción organo del material organometálico puede contener un alcóxido y/o haluros. Los ejemplos de grupos alcóxido adecuados son aquéllos que contienen desde 1 hasta 18 átomos de carbono, de manera preferible de 2 hasta 8 átomos de carbono, tal como etóxido, propóxido, isopropóxido, butóxido, isobutóxido y butóxido terciario. Los ejemplos de haluros adecuados son fluoruro y cloruro. Otros ligandos que también pueden estar presentes son los acetyl acetatos.

[000125] Los compuestos organometálicos adecuados pueden ser ésteres y formas poliméricas de los ésteres que incluyen:

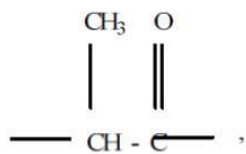
i. alcoxilatos de titanio y circonio que tienen la fórmula general $M(OR)_4$, en donde M es seleccionado de Ti y Zr y R es alquilo C1-18;

ii. alquil ésteres de titanio y circonio que tienen la fórmula general $(X)_{4-y}-M(OR)_y$, en donde M es seleccionado de Ti y Zr; X es seleccionado de flúor y cloro; R es alquilo C1-18 e $y=2$ hasta 3;

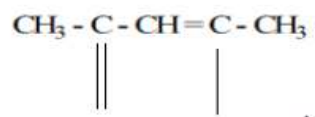
iii. titanatos y circonatos de alquilo poliméricos que se pueden obtener mediante la condensación de los ésteres de alquilo de (a), es decir, ésteres de alquilo parcialmente hidrolizados de la fórmula general $RO[-M(OR)(X)O-]_yR$, en donde M, R y X son tal como se indica en líneas previas e y es un entero positivo,

iv. quelatos de titanio, derivados de ácido orto titánico y alcoholes polifuncionales que contienen uno o más grupos hidroxilo, halo, ceto, carboxilo o amino adicionales 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 tal como se indica en líneas previas o X-Y, en donde X es un grupo donador de 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:

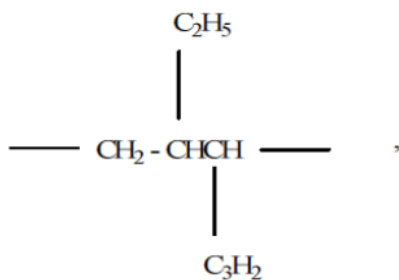
(a) $-CH_2CH_2-$, por ejemplo, de etanolamina, dietanolamina y trietanolamina, o



(b) ácido láctico



(c) forma acetil acetona enol, y



(d) 1,3-octilenglicol,

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

[000126] El compuesto organometálico es por lo general disuelto o dispersado en un diluyente. Los ejemplos de diluyentes adecuados son alcoholes tal como metanol, etanol y propanol, hidrocarburos alifáticos, tal como hexano, isooctano y decano, éteres, por ejemplo, tetrahidrofurano y éteres de dialquilo tal como éter de dietilo. De manera alternativa, el compuesto organometálico puede ser aplicado al material particulado sólido por medio de las técnicas de deposición mediante vapor.

[000127] La concentración del compuesto organometálico en la composición no es en particular crítica pero por lo general es de por lo menos 0,001 milimolar, por lo general desde 0,01 hasta 100 milimolar, y más generalmente desde 0,1 hasta 50 milimolar.

[000128] El adherente puede ser aplicado al material particulado sólido al mezclar todos los componentes al mismo tiempo con mezcla a bajo esfuerzo cortante o mediante la

combinación de los ingredientes en varias etapas. La composición organometálica puede ser aplicada al material particulado sólido por medios convencionales tal como mediante recubrimiento por baño tal como inmersión, laminación, pulverización o frotamiento para formar una película. El diluyente es dejado evaporar. Esto puede ser llevado a cabo mediante calentamiento a una temperatura de 50 a 200 °C.

[000129] El compuesto es especialmente útil en el tratamiento de las formaciones de roca arenosa, formaciones de carbonato y las de lutitas.

[000130] El compuesto puede ser bombeado en un fluido portador o de tratamiento con el fin de facilitar la colocación del compuesto en una ubicación deseada en el interior de la formación. Cualquier fluido portador adecuado para transportar el material particulado en un pozo y/o una fractura en la formación subterránea en comunicación con el mismo puede ser empleado incluyendo, pero no limitados a, fluidos portadores que incluyen una salmuera, agua salada, agua no viscosificada, agua dulce, solución de cloruro de potasio, una solución saturada de cloruro de sodio, hidrocarburos líquidos, y/o un gas tal como nitrógeno o dióxido de carbono. El compuesto puede ser bombeado en el yacimiento como un componente de un fluido. El fluido puede ser bombeado en la formación en cualquier momento. De esta manera, por ejemplo, el compuesto puede ser bombeado hacia el yacimiento como un componente de un fluido de fracturamiento, fluido de relleno, fluido de acidificación, etc.

[000131] La concentración del agente de tratamiento modificador de superficie en un fluido bombeado en el yacimiento

está por lo general entre desde aproximadamente 0,01% hasta 100% o más generalmente entre desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 20% (v/v). En una de las realizaciones, los compuestos pueden ser utilizados en las operaciones de fracturamiento con agua oleosa en concentraciones relativamente bajas.

[000132] La cola del agente de tratamiento modificador de superficie puede alinearse en sí misma de modo que la hidrofobicidad del agente de tratamiento modificador de superficie es impartida lejos de la superficie del material particulado sólido. Ya que la cola hidrófoba del agente de tratamiento modificador de superficie se alinea lejos del material particulado sólido, el material particulado sólido puede ser utilizado de manera más efectiva.

[000133] El compuesto mejora la productividad de la perforación de pozo. Durante el fracturamiento, el compuesto provee comunicación de elevada conductividad en el interior de la formación, permitiendo de esta forma una tasa incrementada de producción de petróleo y gas. La permeabilidad de la formación es de esta manera mejorada cuando el agente de tratamiento modificador de superficie se enlaza sobre la superficie del material particulado sólido en comparación cuando el material particulado sólido original (o no tratado) es utilizado en sí mismo. Además, el uso de los compuestos divulgados resulta de manera efectiva en mayor conductividad que cuando los agentes de sostén convencionales son utilizados.

[000134] Además, la conductividad puede ser incrementada mediante el uso del método que se divulga en el presente

documento ya que la cola hidrófoba ayuda de manera efectiva en la remoción del polímero residual. La conductividad incrementada puede ser atribuible a mayores longitudes de fractura apuntalada efectiva. Mayor longitud de fractura apuntalada efectiva se traduce en eficiencia en la estimulación, productividad del pozo y drenaje del yacimiento incrementados.

[000135] Los compuestos son en particular efectivos en las operaciones de fracturamiento hidráulico con un rompedor, tal como un rompedor de enzima, para impartir omnifobicidad (características hidrófobas y oleófobas) alrededor del rompedor. Esto ayuda en la estabilidad del rompedor especialmente a elevadas temperaturas, tal como en exceso de 344.2 K (160 °F), en algunos casos en exceso de 355.3 K (180 °F) y en algunos casos en exceso de 377.6 K (220 °F).

[000136] En dichas aplicaciones, el compuesto es dirigido al incremento en la productividad de la perforación de pozo y/o al control de la producción del agente de sostén de fractura o la arena de la formación.

[000137] El agente de tratamiento modificador de superficie es también útil en el recubrimiento de un empaquetamiento del agente de sostén *in-situ*. El empaquetamiento del agente de sostén puede ser dependiente de la gravedad específica aparente del agente de sostén. Por ejemplo, el empaquetamiento puede estar entre desde aproximadamente 0,02 hasta aproximadamente 0,8 lbs por pie cuadrado para un agente de sostén con una gravedad específica aparente entre aproximadamente 1,06 hasta aproximadamente 1,5. El empaquetamiento del agente de sostén puede producir un

incremento en la porosidad de la fractura.

[000138] En adición, los compuestos son efectivos como materiales particulados en una operación de empaque de grava. Cuando se utiliza en las operaciones de control de arena, el tratamiento puede o no emplear un tamiz para empaquetamiento de grava, puede ser introducido en una perforación de pozo a presiones por debajo, iguales o por encima de la presión de fractura de la formación, tal como fracturamiento y empaque, y/o puede ser empleado en conjunto con resinas tales como las resinas de consolidación de arena si así se desea. Como alternativa a un tamiz, puede ser utilizado cualquier otro método en el cual un empaquetamiento de material particulado es formado en el interior de una perforación de pozo que es permeable a los fluidos producidos desde una perforación de pozo, tal como petróleo, gas, o agua, pero que sustancialmente impide o reduce la producción de los materiales de la formación, tal como la arena de la formación, desde la formación hasta la perforación de pozo. El carácter hidrófobo de los compuestos divulgados en el presente documento mejoran además la productividad al impedir la migración de los materiales particulados no consolidados de la formación hacia la perforación de pozo y para prevenir el flujo de retorno del agente de sostén o los materiales particulados de empaquetamiento de grava con los fluidos producidos. La reducida propensión al flujo de retorno creada por medio de los compuestos puede ser responsable de la consolidación extendida de los materiales particulados por medio del agente de tratamiento modificador de superficie.

[000139] La presencia de los agentes de tratamiento

modificadores de superficie sobre el material particulado sólido reduce además la resistencia de rozamiento de los fluidos en el interior del yacimiento productor de hidrocarburos. La resistencia de rozamiento puede ser creada durante el flujo turbulento de los fluidos en el interior del pozo. Además, la reducción en la resistencia de rozamiento se produce durante el bombeo de los hidrocarburos producidos desde el yacimiento productor de hidrocarburos. La reducción en la resistencia de rozamiento en el interior del pozo es de esta manera atribuible al enlazamiento del agente de tratamiento modificador de superficie sobre la superficie del material particulado sólido. De esta manera, la resistencia de rozamiento es reducida y el flujo del hidrocarburo (o de la fase acuosa) es mejorado por la presencia del agente de tratamiento modificador de superficie sobre el material particulado sólido.

[000140] En adición, la reducción en la fricción en el interior del pozo provista por medio del agente de tratamiento modificador de superficie disminuye la inclusión o la posibilidad de inclusión del agente de sostén en el interior de la formación. Esto es en particular pronunciado en las formaciones de lutitas.

[000141] Cuando se enlaza a la superficie del material particulado sólido, el ángulo de deslizamiento entre los fluidos en el interior del pozo y el compuesto es reducido en comparación con un material particulado sólido original que no tiene el agente de tratamiento modificador de superficie. La mejora en el flujo del fluido ha sido evidente en ambas fases, la de hidrocarburo y la acuosa. La reducción en el ángulo de

deslizamiento es además beneficiosa para el incremento en la recuperación de la carga de agua al incrementar la recuperación del flujo de retorno del agua desde el pozo después de que un fluido de fracturamiento ha sido retornado a la superficie.

[000142] 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 una gota de un fluido a la superficie de un sustrato. De esta manera, el ángulo de deslizamiento de un fluido sobre un sustrato que tiene un agente de tratamiento modificador de superficie enlazado al mismo es menor que el ángulo de deslizamiento del mismo fluido sobre el (mismo) sustrato ("sustrato original no modificado") que no tiene el agente de tratamiento modificador de superficie enlazado al mismo. Cuando el agente de tratamiento modificador de superficie es enlazado 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 enlazado al mismo es menor que el ángulo de deslizamiento del fluido sobre el sustrato que no tiene el agente de tratamiento modificador de superficie enlazado al mismo.

[000143] La reducción en la resistencia de rozamiento durante la producción de los hidrocarburos desde el pozo puede ser medida mediante una reducción en el ángulo de deslizamiento del fluido con la superficie de la formación. La reducción en la resistencia a la unión de adhesión resulta en un reducido rozamiento entre el líquido y la superficie del sólido, permitiendo un flujo más fácil del fluido a un esfuerzo dado. La disminución en el ángulo de deslizamiento acelera el flujo de

fluido desde el pozo al disminuir la cantidad de fluido atrapado en el interior de la formación.

[000144] En una de las realizaciones, el ángulo de deslizamiento de un fluido con respecto a una superficie de material particulado sólido tratada 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 ejemplo, el ángulo de deslizamiento para los hidrocarburos ha sido observado que es menor que 10° . En otro ejemplo, la reducción en la adhesión lateral de un fluido ha sido observada por una reducción en el ángulo de deslizamiento desde 80° (sustrato no tratado) a 40° (sustrato tratado).

[000145] 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 material particulado sólido. Un elevado ángulo de contacto reduce la adhesión normal de una gota de líquido a la superficie del sólido debido a una reducción en el área de contacto líquido-sólido.

[000146] El ángulo de contacto es una medida de la hidrofobicidad. Por lo general, un líquido es considerado que es "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 modificada 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.

[000147] 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° .

[000148] La cantidad de finos o polvo por lo general generada desde un material particulado sólido original bajo

condiciones *in-situ* puede ser reducida al enlazar el agente de tratamiento modificador de superficie a por lo menos una porción de la superficie del material particulado sólido. Por ejemplo, la cantidad de finos generados durante el bombeo de un agente de sostén o material particulado de control de arena hacia un pozo es menor cuando el agente de tratamiento modificador de superficie se enlaza a por lo menos una porción del material particulado sólido que la cantidad de finos generados durante el bombeo del agente de sostén o material particulado de control de arena original en el pozo.

[000149] La disminución en la generación de finos y/o polvo puede ser además atribuible a una reducción en la fricción en el interior del pozo impartida por la presencia del agente de tratamiento modificador de superficie sobre la superficie del material particulado sólido. Tal como se describe, el material particulado puede ser bombeado en el pozo primero y el agente de tratamiento modificador de superficie puede ser luego bombeado en el pozo para recubrir el material particulado *in-situ*. La cantidad de finos y/o polvo generado desde el material particulado sólido es reducida por medio del agente de tratamiento modificador de superficie.

[000150] Cuando los materiales particulados están presentes en el interior de la formación como un empaquetamiento, la cantidad de generación de finos y de esta manera el daño a la formación u operación que es normalmente atribuible al desprendimiento de los finos desde el empaquetamiento de material particulado en el interior de la formación puede ser minimizada cuando los materiales particulados del

empaquetamiento son recubiertos con el agente de tratamiento modificador de superficie que cuando los materiales particulados están en su estado original.

[000151] En adición a minimizar la generación de finos y/o polvo durante una operación de tratamiento de pozo, los compuestos pueden ser utilizados para prevenir que los granos de arena así como también los finos de la formación migren hacia la perforación de pozo.

[000152] El compuesto también puede ser utilizado en los tratamientos cercanos en naturaleza a la perforación de pozo (afectando regiones cercanas a la perforación de pozo). En una de las realizaciones, los compuestos pueden ser utilizados como obturadores o perfiladores de aislamiento así como para efectuar el aislamiento zonal en el interior de una formación. Los sellos expuestos a los compuestos que se definen en el presente documento pueden tener una reducida área de contacto con los fluidos en el interior de la perforación de pozo. Esta reducida área de contacto puede incrementar la vida útil de los sellos. En operaciones de estimulación selectiva, el material particulado sólido es de manera preferible elastomérico.

[000153] El agente de tratamiento modificador de superficie protege además el material particulado sólido de los químicos invasivos orgánicos e inorgánicos así como de otros factores del medio ambiente subterráneo que acortan la vida útil y la confiabilidad del material particulado, tales como las temperaturas y presiones.

[000154] El agente de tratamiento modificador de superficie recubierto sobre el material particulado sólido

reduce además la fricción entre el elemento tubular y otros sustratos metálicos en el interior del pozo. Cuando se utiliza en el fracturamiento, el compuesto puede minimizar la reducción en la fricción y de esta manera ayudar a mantener la viscosidad del fluido luego del contacto con los hidrocarburos y los factores adversos del medio ambiente. Además, el compuesto es sometido a menos desgaste en el interior del pozo a las condiciones *in-situ* a la luz de la reducción en la fricción.

[000155] La cola hidrófoba del agente de tratamiento modificador de superficie puede proveer una reducida energía superficial, de modo que el agua y los otros líquidos pueden ser repelidos. Como tal, dicha superficie puede ser "auto-limpiante", lo que quiere decir que el agua y los otros líquidos que se deslicen de los compuestos pueden remover los materiales no deseados. Por ejemplo, los materiales corrosivos utilizados en la perforación pueden ser removidos de las herramientas que perforan la tierra en presencia de los compuestos que aquellas herramientas expuestas a dichos compuestos. Luego de remoción desde una perforación de pozo, las herramientas expuestas a los compuestos divulgados pueden estar más limpias que las herramientas no expuestas a dichos compuestos y pueden por lo tanto requerir menos esfuerzo para limpiarlas en forma apropiada y almacenarlas.

[000156] En adición, las herramientas para la operación de la perforación de pozo pueden ser expuestas a menores fuerzas de fricción contra los materiales de la formación. De esta manera, dichas herramientas pueden requerir menores presiones de bombeo y tasas de flujo para operar que herramientas similares sin ser

expuestas a los compuestos divulgados.

[000157] La presencia de dichos compuestos en las líneas de flujo puede proveer además menos fuerzas de fricción sobre los fluidos que viajan a través de las mismas. De esta manera, las pérdidas en la presión en el interior de las líneas de flujo que contienen los compuestos pueden ser menores que las pérdidas en la presión en las líneas de flujo no expuestas a dichos compuestos. Los compuestos de esta manera ofrecen la habilidad para utilizar bombas más pequeñas, líneas de flujo más pequeñas, o perforar en las regiones que requieran una presión más elevada.

[000158] Cualquiera de los materiales particulados sólidos que se describen en el presente documento como el material particulado sólido del compuesto también puede ser utilizado como un material particulado (original) en combinación con el compuesto. Por ejemplo, un compuesto tal como se describe en el presente documento que tiene una cerámica como el material particulado sólido (sobre el cual un agente de tratamiento modificador de superficie ha sido aplicado) también puede ser utilizado en combinación con un agente de sostén de cerámica convencional o no tratado. El material particulado sólido del compuesto y el agente de sostén utilizado en mezcla con el compuesto no tiene que ser el mismo material. Cualquier combinación puede ser aceptable. Por ejemplo, un compuesto de un material particulado de cerámica y un agente de tratamiento modificador de superficie pueden ser mezclados con arena. Un compuesto de un material particulado de arena y un agente de tratamiento modificador de superficie pueden ser utilizados en combinación con un agente de sostén de nailon y así

sucesivamente.

[000159] La cola hidrófoba del compuesto que se divulga en el presente documento puede ser también efectiva para inhibir de forma pasiva, controlar, prevenir o remover la deposición de las escamas de óxido sobre o en el interior de la formación. La cola hidrófoba 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 minerales tales como las sales de calcio, bario, magnesio y similares que incluyen escamas de sulfato de bario, sulfato de calcio, y carbonato de calcio. Los compuestos pueden tener además aplicabilidad en el tratamiento de otras escamas inorgánicas, tales como las escamas de sulfuro metálico, tal como sulfuro de zinc, sulfuro de hierro, etc. Ya que dichas escamas tienden a obstruir los espacios de los poros así como a 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.

[000160] La naturaleza voluminosa de la cola hidrófoba de los compuestos puede ayudar además a prevenir o controlar la deposición de los materiales particulados orgánicos sobre el sustrato de la formación. Esto puede ayudar al retorno de los finos a la superficie con el fluido producido.

[000161] En adición, la cola hidrófoba de los compuestos que se divulgan en el presente documento minimiza los sitios de enlazamiento para los materiales particulados orgánicos en el interior del pozo. De esta manera, los compuestos pueden ser utilizados para controlar o prevenir la deposición de los

materiales orgánicos (tales como las parafinas y/o asfaltenos) en el interior de o sobre la formación. Dichos sólidos y materiales particulados son conocidos por impactar de manera negativa la eficiencia total de la completación de los pozos y, al igual que los inhibidores de las escamas de óxido, pueden precipitarse desde el 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 tubería del pozo.

[000162] El compuesto puede además brindar una función anti-microbiana pasiva con el fin de contrarrestar el desarrollo bacteriano principalmente ocasionado por el nitrógeno y/o fosforo en el agua de la formación o en el interior del fluido inyectado en la formación. La hidrofobicidad del compuesto puede repeler el fluido desde la formación y de esta manera disminuir el tiempo de contacto del fluido en la formación. Esto impide la acumulación de bacterias aeróbicas, bacterias anaeróbicas así como otros microbios.

[000163] De esta manera, al funcionar también como aditivos de tratamiento, los compuestos ofrecen ventajas a los operadores puesto que los mismos a menudo minimizan o eliminan la necesidad de dichos componentes. Esto también facilita las operaciones de mezcla en el momento. Esto es especialmente el caso en donde el espacio disponible es limitado para los operadores.

[000164] Además, los compuestos de la presente divulgación pueden ser utilizados en fluidos remediales (tal como un fluido de acidificación o un fluido de inhibición de escamas de óxido, o un fluido para empaquetamiento de grava). La omnifobicidad ofrecida por la cola del agente de tratamiento modificador de superficie es beneficiosa durante la limpieza del pozo y los fluidos en el interior del pozo, tales como los fluidos de fracturamiento.

[000165] Además, la cola del agente de tratamiento modificador de superficie también puede ser utilizada en reacondicionamientos remediales de los pozos con el fin de mantener los silicatos en suspensión y para remover los depósitos de arcilla, finos y arena así como también las escamas inorgánicas de los tamices barreno abajo y del daño contra el fluido de perforación. La cola hidrófoba del compuesto minimiza la formación de fluoruro de calcio y fluoruro de magnesio o fluorosilicato o fluoroaluminato de sodio o potasio en el interior del pozo. Dicha acción provee además una solución remedial que tiene mínimo tiempo de parada a bajos costos.

[000166] Además, la naturaleza hidrófoba de la cola del compuesto altera la humectabilidad de la superficie del material particulado sólido. De esta manera, cuando se utiliza como un agente de sostén o material particulado de control de arena, la capa hidrófoba recubierta sobre el material particulado disminuye la saturación del agua e incrementa la recuperación del agua desde la formación.

[000167] En adición, la cola hidrófoba del agente de tratamiento modificador de superficie puede alterar la energía

superficial del agente de sostén o material particulado de control de arena. La reducción en la energía superficial es de manera similar la resultante de una reducida densidad de carga sobre la superficie del compuesto. La producción de los hidrocarburos desde la formación es por lo tanto mejorada mediante el uso del compuesto que se divulga en el presente documento.

[000168] El compuesto de tratamiento de pozo divulgado en el presente documento puede ser preparado en la ubicación al pulverizar o mezclar los materiales particulados sólidos y permitirles reaccionar por un periodo de tiempo de por lo menos cinco minutos para que la reacción de modificación superficial tome lugar antes de la colocación en la perforación de pozo. Un imprimador también puede ser aplicado sobre el material particulado sólido antes de la aplicación del agente de tratamiento modificador de superficie. El imprimador puede ser un adhesivo o resina de fijación y sirve para ayudar a la adhesión del agente de tratamiento modificador de superficie sobre el material particulado sólido. El imprimador puede ser un compuesto organometálico tal como aquéllos a los que se hace referencia en el presente documento. En dicho caso, la porción organo del material organometálico de manera preferible contiene un alcóxido y/o haluro.

[000169] Las realizaciones preferidas de la presente divulgación de esta manera ofrecen 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 de todos los componentes y actos que se

describen en líneas previas y de ninguna manera está limitada a las realizaciones o métodos de operación descritos en líneas previas. Cualquiera de uno o más de los componentes, características y procesos mencionados en líneas previas puede ser empleado en cualquier configuración adecuada sin inclusión de otro de dichos componentes, características y procesos. Del mismo modo, la presente divulgación incluye características, capacidades, funciones, métodos, usos y aplicaciones adicionales que no han sido tratados de manera específica en el presente documento pero que son, o se harán, aparentes a partir de la descripción del presente documento, las figuras anexas y las reivindicaciones.

[000170] Todos los porcentajes enunciados en los ejemplos son dados en términos de unidades de peso excepto que se indique de otra manera.

EJEMPLOS

[000171] Ejemplo 1. Las pruebas de permeabilidad fueron llevadas a cabo en núcleos sintéticos compuestos de agente de sostén Carbolita malla 20-40 y arena de sílice malla 80-100. Cada uno de los núcleos sintéticos que fueron de 1,0" en diámetro y 2,0" en longitud y tienen una permeabilidad al nitrógeno de 100 md fue saturado con fluido parafínico ISOPARTM. Cada uno de los núcleos fue luego instalado en un aparato de soporte de núcleo hidrostático y probado individualmente. Aproximadamente $1,38 \times 10^6$ Pa (200 psi) de presión de retorno se aplicó al extremo de salida y aproximadamente $6,89 \times 10^6$ Pa (1.000 psi) de esfuerzo de confinamiento (presión de sobrecarga) se aplicó alrededor de

todo el cilindro. La presión del esfuerzo de confinamiento simula el esfuerzo en la formación barreno abajo. Una solución acuosa de 2% cloruro de potasio (KCl) fue luego hecha fluir a través del núcleo con el fin de establecer la permeabilidad de línea base al agua a la saturación de petróleo residual. A continuación del establecimiento de la permeabilidad de línea base al agua, el fluido parafínico ISOPARTM fue hecho fluir a través del núcleo hasta que una permeabilidad de línea base al petróleo fue establecida a la saturación irreducible del agua. 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.

[000172] Cinco volúmenes de poro de un fluido sin mezcla de H1-F fue luego inyectado en el núcleo y se dejó reposar por aproximadamente una hora en la Carbolita de malla 20-40. Después del tratamiento, el fluido parafínico fue hecho fluir a través del núcleo y la permeabilidad de petróleo a la saturación irreducible del agua fue luego medida y la retención porcentual de la permeabilidad fue luego determinada. Después del petróleo, fue hecho fluir agua midiendo la permeabilidad del agua al petróleo residual después del tratamiento y comparando aquélla al agua justo antes del tratamiento. Como tal, el petróleo a la saturación irreducible del agua y el agua a la saturación de petróleo residual fueron medidas y la retención porcentual de la permeabilidad fue luego determinada.

[000173] Un segundo núcleo de arena de sílice malla 80-100 de superficie ya modificada con H1-F fue preparado. La arena de sílice y H1-F fueron mezclados juntos por

aproximadamente cinco minutos, y luego la mezcla fue puesta en el horno durante la noche hasta que la arena estuvo completamente seca. El núcleo fue elaborado después de que la arena se enfrió a la temperatura ambiente a continuación del método que se describe previamente. El núcleo fue primero saturado en fluido parafínico luego cargado en el soporte de núcleo hidrostático a las mismas condiciones que las anteriores. El agua fue hecha fluir midiendo la permeabilidad del agua al petróleo residual después del tratamiento y comparando aquélla al agua justo antes del tratamiento. Después del agua, el petróleo parafínico fue hecho fluir a través del núcleo y la permeabilidad de petróleo a la saturación irreducible del agua fue luego medida y la retención porcentual de la permeabilidad fue luego determinada. Como tal, el petróleo a la saturación irreducible del agua y el agua a la saturación del petróleo residual fueron medidas y la retención porcentual de la permeabilidad fue luego determinada.

[000174] La retención de la permeabilidad en el núcleo sintético que contiene el agente de sostén Carbolita malla 20-40 y arena de sílice malla 80-100 se ilustra en la Figura 3.

[000175] Ejemplo 2. La recuperación del gel en el agente de sostén/ empaquetamiento de grava fue determinada al pesar un kilogramo de partículas, luego empaquetándolas en una columna de 12 pulgadas en longitud y 2 pulgadas en diámetro. Tres litros de agua desionizada, seguido por dos litros de gel lineal (40 ppt, lbs por mil galones), HEC y 3 litros de agua fueron corridos a través del empaquetamiento. La presión diferencial fue registrada y utilizada para calcular la permeabilidad porcentual.

[000176] Tres muestras fueron probadas: (1) arena de sílice (arena frac de control); (2) arena de sílice modificada con E (arena Frac Mod con E) y (3) arena de sílice modificada con H1-F (arena Frac Mod con H1-F). La arena de sílice con superficie modificada fue preparada al mezclar la arena con la solución que contiene el tratamiento de superficie, mezclando por aproximadamente cinco minutos luego secada en un horno durante la noche a 338.7 K (150 °F). Las muestras fueron enfriadas antes de su uso.

[000177] La recuperación de la permeabilidad en el agente de sostén/ grava (tratado y no tratado) después de exponer el empaquetamiento al agua, gel lineal y luego agua se ilustra en la Figura 4.

[000178] Los métodos que se describen en líneas previas o se reivindican en el presente documento así como cualesquier otros métodos que pueden encontrarse dentro del alcance de las reivindicaciones anexas pueden ser llevados a cabo en cualquier orden deseado adecuado 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 que se muestran y describen en el presente documento, sino que son igualmente aplicables con cualquier otra estructura, forma y configuración de componentes adecuadas.

[000179] Ejemplo 3. Arena White Northern, comercialmente disponible de Unimin Corporation, que tiene un tamaño de malla 20/40 (agente de sostén) fue modificada utilizando tres agentes

de tratamiento modificadores de superficie. Cada uno de los agentes de tratamiento modificadores de superficie, disponible de Aculon, Inc., tuvo una cola hidrófoba y un anclaje. Los agentes de tratamiento modificadores de superficie puede ser identificados como 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 solventes orgánicos]. Aculon-E y AL-B exhiben propiedades hidrófobas y oleófobas mientras que H1-F exhibe propiedades hidrófobas solamente. 1,5 kgs de la arena fueron mezclados con el agente de tratamiento modificador de superficie por 5 minutos a temperatura ambiente. El recubrimiento del agente de tratamiento modificador de superficie sobre la superficie del agente de sostén procedió mediante el auto-ensamblaje de monocapas. Dichas monocapas auto-ensambladas (SAMs) proporcionaron montajes moleculares altamente ordenados que se formaron espontáneamente mediante quimiosorción y auto-organización de las moléculas de cadena larga que tienen grupos hidrófobos y oleófobos sobre la superficie del agente de sostén. Los grupos hidrófobos y oleófobos fueron anclados sobre la superficie del agente de sostén a través de una reacción de condensación con las especies de oxígeno sobre la superficie de la arena, suministrando de esta manera un fuerte enlace covalente. Esto además incrementó la longevidad del tiempo de vida útil de la superficie del material particulado. El auto-ensamblaje del agente de

tratamiento modificador de superficie sobre la superficie del agente de sostén produjo un recubrimiento de aproximadamente 4 hasta 20 nm de espesor. El agente de sostén que tiene las SAMs recubiertas fue luego puesto en un horno a 338.7 K (150 °F) hasta que se secó completamente. Después de que la muestra se enfrió, la misma fue dividida de acuerdo con el API RP 56, y las pruebas de aplastamiento fueron llevadas a cabo. La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos para las pruebas de aplastamiento a $4,13 \times 10^7$ Pa (6.000) y $4,82 \times 10^7$ Pa (7.000 psi) para la arena no recubierta y arena de superficie modificada.

Tabla 1

Esfuerzo (PSI)	Muestra de Control % de finos	Arena modificada con H1-F % de finos	Arena modificada con E % de finos	Arena modificada con AL-B % de finos
$4,13 \times 10^7$ Pa (6.000)	8,36	4,81	5,13	4,40
$4,82 \times 10^7$ Pa (7.000)	12,25	8,72	9,23	10,50

A partir de los datos se aprecia claramente que la arena recubierta tiene una mejor tolerancia al esfuerzo que la arena no recubierta, puesto que el porcentaje de finos disminuye de manera dramática.

[000180] Mientras que las realizaciones ejemplares de la presente divulgación han sido mostradas y descritas, muchas variaciones son posibles dentro del alcance de las

reivindicaciones anexas y pueden ser realizadas y utilizadas por una persona con los conocimientos habituales en el arte sin alejarse del espíritu o las enseñanzas de la presente invención y el alcance de las reivindicaciones anexas. De esta manera, toda la materia objeto del 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 deben estar limitadas a las realizaciones que se describen y muestran en el presente documento.

[000181] 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 de todos los componentes y actos que se describen en líneas previas y en 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 mencionados en líneas previas puede ser empleado en cualquier configuración adecuada sin inclusión de otro de dichos componentes, características y procesos. De igual modo, la presente divulgación incluye características, capacidades, funciones, métodos, usos y aplicaciones adicionales que no han sido tratados en forma específica en el presente documento pero que son, se harán, aparentes a partir de la descripción del presente documento y las reivindicaciones anexas.

[000182] Los métodos que pueden ser descritos en líneas

previas o reivindicados en el presente documento así como cualesquier otros métodos que pueden encontrarse dentro del alcance de las reivindicaciones anexas pueden ser llevado a cabo en cualquier orden deseado adecuado y no están necesariamente limitados a ninguna secuencia que se describe en el presente documento o que puede ser listada en las reivindicaciones anexas. Además, los métodos de la presente invención no necesariamente requieren el uso de las realizaciones particulares que se muestran y describen en el presente documento, sino que son igualmente aplicables con cualquier otra estructura, forma y configuración de componentes adecuadas.

[000183] Variaciones, modificaciones y/o cambios de los compuestos y métodos de la presente invención, tal como en los componentes, detalles de construcción y operación son posibles de ser realizados y utilizados por una persona con los conocimientos habituales en el arte sin alejarse del espíritu o las enseñanzas de la presente invención y el alcance de las reivindicaciones anexas. De esta manera, toda la materia objeto del presente documento enunciada debe ser interpretada como ilustrativa, y el alcance de la presente divulgación y las reivindicaciones anexas no debe estar limitada a las realizaciones que se describen y muestran en el presente documento.

COMPUESTOS PARA SU USO EN LAS OPERACIONES DE ESTIMULACIÓN Y CONTROL DE ARENA

RESUMEN DE LA DIVULGACIÓN

Un compuesto que tiene un material particulado sólido y un agente de tratamiento modificador de superficie sobre el material particulado sólido caracterizado porque el agente de tratamiento modificador de superficie tiene una cola hidrófoba y un anclaje para adherir la cola hidrófoba sobre el material particulado sólido. El anclaje puede ser un metal y la cola hidrófoba puede ser un material de organosilicio, un hidrocarburo fluorado o tanto un material de organosilicio como un hidrocarburo fluorado. El compuesto puede ser utilizado como un agente de sostén en una operación de fracturamiento hidráulico así como también un material particulado de control de arena en una operación de empaque de grava. La presencia del agente de tratamiento modificador de superficie sobre la superficie del material particulado sólido reduce la generación de finos y polvo así como también la migración de la arena durante una operación de fracturamiento hidráulico o una operación de control de arena. La presencia del agente de tratamiento modificador de superficie sobre la superficie del material particulado sólido incrementa además la resistencia al aplastamiento del material particulado sólido.