

REPÚBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Oficio N° 872 de 23 de enero de 2025

Ref. Expediente N° NC2020/0012390

Señores
ECOPETROL S.A.

TÍTULO DE LA SOLICITUD: “SÍNTESIS Y FORMULACIÓN DE UN FLUIDO PARA MODIFICACIÓN DE PERMEABILIDAD RELATIVA BASADO EN NANOPARTÍCULAS DE SIO2-HPAM”

Como resultado del examen de patentabilidad realizado a la solicitud indicada en la referencia, atendiendo a lo consagrado en el artículo 45 de la Decisión 486 de 2000, se le comunica que esta Dirección ha encontrado que la materia objeto de solicitud no cumple con algunos requisitos establecidos en la Decisión, con fundamento en los siguientes aspectos:

1. Modificaciones presentadas

Revisada la modificación a la solicitud objeto de estudio, la cual fue radicada el 19 de diciembre de 2023 bajo el número NC2023/0017890, y teniendo en cuenta lo señalado en el artículo 34 de la Decisión 486 de 2000 de la Comisión de la Comunidad Andina, esta oficina acepta las modificaciones presentadas por ajustarse a los requisitos legales.

2. Objeto de la invención

El problema planteado consiste en la necesidad de desarrollar un fluido modificador de permeabilidad relativa (RPM) que cambie las tendencias de flujo de la fase acuosa en el yacimiento, aumente la recuperación de hidrocarburos y disminuya la producción de agua en la fuente.

Para resolver dicho problema técnico, la solicitud en estudio plantea un proceso para la obtención de un fluido modificador de permeabilidad relativa que comprende las siguientes etapas: Síntesis de nanopartículas de Oxido de silicio (SiO_2), modificación superficial de las nanopartículas de SiO_2 con grupos amino y polimerización *in situ* con poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM).

3. Reivindicaciones estudiadas

El presente estudio se basa en el capítulo reivindicatorio presentado el 19 de diciembre de 2023 bajo el número NC2023/0017890.

4. De la solicitud de patente

4.1. Reivindicaciones

Teniendo en cuenta lo establecido en el artículo 30 de la Decisión 486 de 2000 de la Comisión de la Comunidad Andina:

Oficio N° 872 de 23 de enero de 2025

Ref. Expediente N° NC2020/0012390

"Las reivindicaciones definirán la materia que se desea proteger mediante la patente. Deben ser claras y concisas y estar enteramente sustentadas por la descripción. (...) "

Esta oficina informa que, en la reivindicación 1, el término: "el resto de agua", es impreciso, por lo cual, no permite distinguir la invención del estado de la técnica. Se sugiere sustituirlo por términos precisos o rangos concretos.

La reivindicación 1 no es concisa porque las expresiones "óxido metálico (OM)" y "surfactante no iónico" comprenden un número muy extenso de alternativas, lo que impide establecer claramente el alcance de la protección. Se sugiere agrupar dichas alternativas teniendo en cuenta que exista una razonable generalización y que cada una de dichas alternativas tenga soporte en la descripción.

La reivindicación 1 no está debidamente sustentada en la descripción porque las definiciones de "óxido metálico (OM)" y "surfactante no iónico" son muy amplias y no existe evidencia de que todos ellos conserven la misma actividad, se sugiere restringir a una razonable generalización del tipo de compuestos que han sido sintetizados, es decir, que se encuentren debidamente sustentados.

Se sugiere reemplazar en la reivindicación 1, EtOH/H₂O por EtOH/H₂O.

Se sugiere mejorar la redacción el capítulo reivindicatorio, de manera que cada etapa comience con un verbo en infinitivo: realizar, agregar, enfriar (...) y la redacción se haga en tiempo presente.

La expresión *"inclusión de globo con N₂"* no es clara. Se sugiere aclarar si se refiere a una válvula de globo.

Se sugiere mejorar la redacción de las expresiones: *"mediante un recipiente de 500 mL"*, *"Al montaje se adicionó un condensador y recirculación de agua fría."* (Reivindicación 1).

Se sugiere corregir el error tipográfico o de redacción en la expresión *"para ello dos compuestos"* (Reivindicación 1).

En la reivindicación 1, se sugiere incluir la definición de la sigla EDC; teniendo en cuenta que el compuesto conocido como EDC es 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida¹, o realizar las aclaraciones respectivas.

La reivindicación 2 no es clara porque se refiere a una *"Una formulación de un fluido para modificación de permeabilidad relativa basado en nanopartículas de SiO₂-poliacrilamida parcialmente hidrolizada"*, y la caracteriza citando las bandas de los espectros obtenidos como resultado de las etapas a) y b) que son productos intermediarios de las síntesis y no definen el producto terminado. Además incorpora las expresiones:

"(...) revela la presencia de marcadas bandas de absorción que son características de los enlaces químicos de los óxidos de silicio que componen las nanopartículas (...)

(...) que viene de los grupos silanol ubicados en la superficie de las nanopartículas. Se aprecian bandas características de humedad en la muestra a 1635 y 3400 cm⁻¹ las cuales presentan una absorción muy leve. (...) se observan las bandas de los enlaces tipo siloxano y silanol. (...) que se deben a la flexión de tijera del grupo amino.

¹[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Ethyl-3-\(3-dimethylaminopropyl\)-carbodiimide#section=MeSH-Entry-Terms](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide#section=MeSH-Entry-Terms)

Oficio N° 872 de 23 de enero de 2025

Ref. Expediente N° NC2020/0012390

Una vez culminado el análisis de los espectros FTIR disponibles, se concluye que las nanopartículas de óxidos de sílice fueron sintetizadas exitosamente dado que se aprecian vibraciones de los enlaces característicos O-M y en otros casos M-O-M reportados en la literatura que concuerdan con lo obtenido.”

Las cuales no se consideran como características esenciales de la formulación reclamada, puesto que se trata de definiciones y lo único que generan es una excesiva complejidad, en el momento de determinar el alcance de la invención que se busca proteger. Por lo tanto, se sugiere eliminar dichas características del capítulo reivindicatorio. Se le recuerda al solicitante que una reivindicación tipo composición se caracteriza por sus componentes y las proporciones en las que estas se encuentran, en el presente caso no se observa en la descripción sustento para definirlo de esta manera por lo que se sugiere definir la formulación de acuerdo con el método de preparación teniendo en cuenta que el producto obtenido es un polímero de SiO₂-HPAM y se puede presentar como una reivindicación de producto por proceso.

En consecuencia, es necesario que allegue las aclaraciones o modificaciones correspondientes para dar cumplimiento a lo establecido en el citado artículo.

4.2. Descripción

Revisado el capítulo descriptivo de la solicitud, este no divulga la invención de manera suficientemente clara y completa, para que una persona capacitada en la materia pueda ejecutarla, incumpliendo de esta forma lo establecido en el artículo 28 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, particularmente los literales (c) y (e).

c) incluye una descripción de la invención en términos que permitan la comprensión del problema técnico y de la solución aportada, exponiendo diferencias y eventuales ventajas con respecto a la tecnología anterior

La abreviatura “TEOS” se define como trietoxisilano (Pág. 7, Línea 31), no obstante de acuerdo con la FIGURA 1, TEOS es tetraetoxisilano. Se sugiere realizar la respectiva aclaración y corregir según corresponda.

Se sugiere definir las abreviaturas “RPM” (Pág. 1, Línea 37), “PEI” (Pág. 12, Tabla 1) y “SDS” (Pág. 13, Tabla 2).

Los componentes de la invención no pueden estar referenciados únicamente mediante sus marcas comerciales como ocurre con las marcas “Twen 80” (Pág. 12, Tabla 1); “Alfoterra 4S” (Pág. 13, Tabla 2), porque su composición puede cambiar con el paso del tiempo, aunque conserve el mismo nombre. Se solicita definir la composición de las marcas comerciales.

Se sugiere definir la abreviatura “PHPAM” (Pág. 6, Línea 17, 21, Pág. 8, Línea 33, 35) y unificar la forma en que se denomina la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM), ya que a lo largo de la descripción se designa como HPAM y PHPAM; o aclarar si se está haciendo referencia a dos compuestos diferentes.

El compuesto “dimetilaminopropil-carbodiimida” (Pág. 8, Línea 32) se designa con las siglas EDC; no obstante en la literatura el compuesto conocido como EDC es 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida², Se sugiere realizar la aclaración respectiva.

²[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Ethyl-3-\(3-dimethylaminopropyl\)-carbodiimide#section=MeSH-Entry-Terms](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide#section=MeSH-Entry-Terms)



Oficio N° 872 de 23 de enero de 2025

Ref. Expediente N° NC2020/0012390

En general se sugiere al mencionar por primera vez una abreviatura definirla y después citarla solo con las siglas y no usar varias denominaciones para un mismo producto.

Se debe tener en cuenta que, de acuerdo con el artículo 34 de la citada Decisión, dicha modificación no podrá ampliar la divulgación inicial; por lo que, en caso de agregar nuevos elementos en la solicitud, la descripción modificada no será aceptada.

5. Determinación del Estado de la Técnica

La fecha para determinar el estado de la técnica es el 1 de octubre de 2020, que corresponde a la fecha de presentación.

Consultadas las fuentes de información con que se cuenta, se encontraron los siguientes documentos que anticipan el objeto de esta solicitud:

Ítem	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	Ruiz-Cañas, M. C. et al. <i>Polymers</i>	“New nanohybrid based on hydrolyzed polyacrylamide and silica nanoparticles: Morphological, structural and thermal properties”	18 de mayo de 2020
D2	WO2019120771	“Method for exploiting an underground formation by injecting a fluid comprising an additive provided with magnetic nanoparticles”	27 de junio de 2019

D1³ divulga un híbrido molecular basado en nanopartículas de sílice/poliacrilamida hidrolizada (CSNH-PC1), obtenido mediante una vía sintética de dos pasos. La morfología del nanohíbrido CSNH-PC1 se determinó mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), dispersión dinámica de luz (DLS) y análisis de nanotracking (NTA) (Resumen).

D2⁴ divulga un método para explotar una formación subterránea, en el que se inyecta un fluido que comprende un aditivo constituido por un adyuvante unido a una nanopartícula magnética. De esta forma, mediante la aplicación de un campo magnético, se puede separar el aditivo del efluente producido (Resumen).

6. Examen de Patentabilidad

De acuerdo con lo establecido en el artículo 14 de la Decisión 486 de 2000 de la Comisión de la Comunidad Andina, en el cual se establecen los requisitos de patentabilidad objeto de la solicitud en estudio, esta Oficina presenta a continuación el análisis de los requisitos de patentabilidad.

6.1. Nivel Inventivo

Teniendo en cuenta lo señalado en el artículo 18 de la Decisión 486 de 2000 de la Comisión de la Comunidad Andina, la reivindicación independiente 1 (NC2023/0017890 del 19 de diciembre de 2023) refiere a: “Una síntesis de un fluido para modificación de permeabilidad relativa basado en nanopartículas de SiO₂-poliacrilamida parcialmente hidrolizada, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:”. A continuación, se

³Ruiz-Cañas, M. C. et al. (2020). New nanohybrid based on hydrolyzed polyacrylamide and silica nanoparticles: Morphological, structural and thermal properties. *Polymers*, 12(5), 1152. <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/5/1152>
⁴<https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/061599396/publication/WO2019120771A1?q=WO2019120771>



Oficio N° 872 de 23 de enero de 2025

Ref. Expediente N° NC2020/0012390

presenta la tabla comparativa entre el objeto reivindicado y los documentos encontrados en el estado de la técnica:

CARACTERÍSTICAS ESENCIALES	D1	D2
Síntesis de un fluido para modificación de permeabilidad relativa basado en nanopartículas de SiO ₂ -poliacrilamida parcialmente hidrolizada	Síntesis de híbrido molecular basado en nanopartículas de sílice/poliacrilamida hidrolizada (Pág. 3, Sección 2.2)	Síntesis de un aditivo para tratamiento de una formación subterránea (Reivindicación 1)
a. La Síntesis de nanopartículas de óxido de sílice	Preparación de nanopartículas de SiO ₂ (Pág. 3, Sección 2.2)	Proporcionar nanopartículas magnéticas recubiertas de sílice o alúmina. (Reivindicación 1, 6)
• Sonicación en un baño ultrasonido, 200 mL y 400 mL de agua destilada y entre 2 y 4 g de tensoactivo Polietilenglicol (PEG) 400	-----	-----
• Agregar NH ₄ OH hasta pH 9 y adicionar entre 15 y 20 mL de tetraetoxisilano (TEOS).	Se añadió 1 mL (4,48 mmol) de tetraetilortosilicato (TEOS) a una solución de hidróxido de amonio en etanol (relación 1:5).	
La temperatura se eleva hasta un rango de 40°C a 65°C y se deja reaccionar por una hora con sonicación constante con equipo de ultrasonido	La dispersión obtenida se agitó durante tres horas a 90°C, (Pág. 3, Sección 2.2)	-----
• Enfriar a temperatura ambiente (20-25°C) y centrifugar de 10000 a 12000 rpm durante 30 o 50 min (10 °C) con tres lavados de una solución EtOH/H ₂ O, para remover el tensoactivo y recuperar las nanopartículas sólidas,	-----	-----
• Secar a temperatura de 80 a 105 °C durante un tiempo de 8 a 14 horas.	Las NP correspondientes se recuperaron por centrifugación y se secaron en un horno convencional durante 24 h a 90°C. (Pág. 3, Sección 2.2)	-----
• Realizar la activación superficial de las nanopartículas de SiO ₂ , mediante la inmersión de los productos sólidos en una solución de HCl 1M en una proporción de 5 % p/v en un recipiente, luego esta solución se somete a agitación magnética en un rango de 120 a 150 min.	-----	-----
• Separar el precipitado de la solución por centrifugación de 9000 a 12000 rpm por 30 a 50 minutos a 10 °C	Las NP correspondientes se recuperaron por centrifugación	-----
b. Aminación de las nanopartículas de sílice con aminopropil – trietoxisilano (APTES).	Aminación con APTES (Pág. 3, Sección 2.2)	Funcionalización de las nanopartículas con 3-aminopropiltriethoxisilano (Pág. 10, Esquema 4)



Oficio N° 872 de 23 de enero de 2025

Ref. Expediente N° NC2020/0012390

• Inicialmente se emplea una proporción molar entre 1:1.3 y 1:1.7 eq-mol del óxido metálico (OM) con respecto al precursor silano APTES. De este modo, se tomó el sólido producto de la calcinación junto con tolueno en un recipiente. El tolueno empleado en este paso es previamente deshidratado por tratamiento con carbonato de sodio. La mezcla del OM/Tolueno entre 1:20p/v y 1:50 p/v fue puesta bajo agitación magnética a 300 rpm y a burbujeo con N₂ durante 20 min adicionando a la mezcla, entre 1% y 3% v/v de surfactante PEG 400. Al montaje se adicionó un condensador y recirculación de agua fría.	Las NP de SiO ₂ previamente obtenidas se modificaron eficientemente utilizando APTES siguiendo el procedimiento para amino-funcionalización propuesto por Chen et al.	
	-----	-----
• Adicionar el APTES gota a gota y se mezcla el sistema entre 5 y 10 minutos.	(Pág. 3, Sección 2.2) Adicionar APTES	Se adiciona APTES
	(Pág. 3, Sección 2.2)	(Pág. 10, Línea 19-20)
• Asegurar el sistema de atmósfera inerte con nitrógeno gaseoso, se cierra con la inclusión de globo con N₂ en la parte superior del condensador.	-----	-----
• La configuración de la reacción es sometida a temperatura de reflujo y se permite la reacción por tiempo de 10h a 16 h.	-----	-----
<i>c. Polimerización de las nanopartículas aminadas.</i>	<i>Polimerización con HPAM</i> (Pág. 3, Sección 2.2)	<i>Polimerización con HPAM</i> (Pág. 8, Esquema 1)
• De manera inicial, se llevó a cabo la activación de los grupos carboxilos de la HPAM con (EDC), para ello dos compuestos se disuelve en buffer fosfato pH 4.75 en una proporción molar entre 1:1.2 eq-mol y 1:2 eq-mol de COO-/EDC. La concentración de HPAM en solución está entre 3% y 8% p/v. Esta solución se mantuvo bajo agitación constante a 120 rpm y temperatura entre 20°C y 30°C durante 30 a 50 minutos controlando el pH de modo tal que se mantenga invariable.	-----	Reacción de una función ácido carboxílico con una carbodiimida tal como hidrocloreuro de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida seguida de la reacción con sal sódica N - hidroxisulfosuccinimida
	El polvo de HPAM se agregó lentamente a la mezcla	-----
	-----	-----
	(Pág. 3, Sección 2.2)	(Pág. 7, Línea 19-27)
• Adicionar un surfactante no iónico entre 1% y 4% p/v	-----	-----
• Adicionar lentamente las nanopartículas de óxido de silicio en una proporción de 0.1 y 1.3 % p/v en la mezcla de reacción. Esta reacción se mantuvo bajo	Una vez purificado y caracterizado el nSiO ₂ -APTES, 2 g de este material se dispersaron con agitación vigorosa en una solución de THF/agua.	reacción con una función amina llevada por la nanopartícula.



Oficio N° 872 de 23 de enero de 2025

Ref. Expediente N° NC2020/0012390

agitación constante a 250 rpm durante 12h a 18 h a temperatura entre 20°C a 30°C.	El pH de la solución se ajustó a 5-6 utilizando una solución de ácido sulfúrico (0,1 M) (Pág. 3, Sección 2.2)	(Pág. 7, Línea 19-27)
• Posteriormente se llevó a cabo la separación del sólido por centrifugación (8000 rpm a 12000 rpm, 20min a 40 min, 10 °C a 18°C) y secado (80 °C a 35 120 °C, 5h 10 h).	Una vez finalizada la reacción, el nanohíbrido correspondiente se recuperó mediante centrifugación y se lavó tres veces con 20 mL de 2-propanol y se secó a 60 C en un horno convencional durante 24 h. (Pág. 3, Sección 2.2)	-----

D1 es considerado como el estado de la técnica más cercano a la invención definida en la reivindicación 1, ya que divulga un proceso de síntesis de un nanohibrido que comprende las siguientes etapas: Primero: La síntesis de nanopartículas de SiO₂ realizada por el método clásico descrito por Stöber⁵ y Fink⁶; donde se añadió 1 mL (4,48 mmol) de tetraetilortosilicato (TEOS) a una solución de hidróxido de amonio en etanol (relación 1:5). La dispersión obtenida se agitó durante tres horas a 90°C, y las nanopartículas correspondientes se recuperaron por centrifugación y se secaron en un horno convencional durante 24 h a 90°C. Segundo: Las nanopartículas de SiO₂ previamente obtenidas se modificaron eficientemente utilizando APTES siguiendo el procedimiento de funcionalización amino propuesto por Chen et al⁷. Tercero: Una vez purificado y caracterizado el nSiO₂-APTES, 2 g de este material se dispersaron con agitación vigorosa en una solución de THF/agua. El pH de la solución se ajustó a 5-6 utilizando una solución de ácido sulfúrico (0,1 M). A continuación, se añadió lentamente el polvo de HPAM a la mezcla. Cuando la reacción terminó, se recuperó el nanohíbrido correspondiente CSNH-PC1 (Core-Shell Nanohybrid Hydrolyzed Polyacrylamide - Nanosilica) por centrifugación y se lavó tres veces con 20 mL de 2-propanol y se secó a 60°C en un horno convencional durante 24 h (Pág. 3, Sección 2.3).

La diferencia entre la invención definida en la reivindicación 1 y el método divulgado en D1, consiste en incluir la etapa de sonicación en un baño ultrasonido, 200 mL y 400 mL de agua destilada y entre 2 y 4 g de tensoactivo Polietilenglicol (PEG) 400, enfriar a temperatura ambiente (20-25°C) y centrifugar de 10000 a 12000 rpm durante 30 o 50 min (10 °C) con tres lavados de una solución EtOH/H₂O, para remover el tensoactivo y recuperar las nanopartículas sólidas; en realizar la activación superficial de las nanopartículas de SiO₂, mediante la inmersión de los productos sólidos en una solución de HCl 1M en una proporción de 5 % p/v en un recipiente, luego esta solución se somete a agitación magnética en un rango de 120 a 150 min y en realizar la activación de los grupos carboxilos de la HPAM con (EDC), para ello dos compuestos se disuelve en buffer fosfato pH 4.75 en una proporción molar entre 1:1.2 eq-mol y 1:2 eq-mol de COO-/EDC y en especificar las condiciones de temperatura, rpm y los solventes empleados y concentraciones de reactivos en cada una de las subetapas.

No hay evidencia de que el incluir específicamente la etapa de sonicación en un baño ultrasonido, 200 mL y 400 mL de agua destilada y entre 2 y 4 g de tensoactivo Polietilenglicol (PEG) 400, enfriar a temperatura ambiente (20-25°C) y centrifugar de 10000 a 12000 rpm durante 30 o 50 min (10 °C) con tres lavados de una solución EtOH/H₂O, para remover el tensoactivo y recuperar las nanopartículas sólidas, en

⁵Stöber, W.et al (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci*, 26, 62–69. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0021979768902725>
⁶Rahman, I.A. (2012). Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—A review. *J. Nanomater.* 1–15. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2012/132424>
⁷Chen, S. et al. (2009). Sol-gel synthesis and microstructure analysis of amino-modified hybrid silica nanoparticles from aminopropyltriethoxysilane and tetraethoxysilane. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 2074–2082. <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.2009.03135.x>



Oficio N° 872 de 23 de enero de 2025

Ref. Expediente N° NC2020/0012390

realizar la activación superficial de las nanopartículas de SiO₂, mediante la inmersión de los productos sólidos en una solución de HCl 1M en una proporción de 5 % p/v en un recipiente, luego esta solución se somete a agitación magnética en un rango de 120 a 150 min y en realizar la activación de los grupos carboxilos de la HPAM con (EDC), para ello dos compuestos se disuelve en buffer fosfato pH 4.75 en una proporción molar entre 1:1.2 eq-mol y 1:2 eq-mol de COO-/EDC y en especificar las condiciones de temperatura, rpm, los solventes empleados y la concentración de reactivos en cada una de las subetapas proporcione un método con algún efecto técnico diferente al que ya proporcionaba el objeto de D1.

Por lo tanto, el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así: ¿Cómo modificar el método conocido en D1 con el fin de proporcionar otro método alternativo?

Sin embargo, el incluir la etapa de realizar la activación de los grupos carboxilos de la HPAM con (EDC), ya está divulgado en D2 que se refiere a un método de síntesis de un aditivo mediante la unión de una nanopartícula magnética a un adyuvante donde dicho adyuvante es un compuesto orgánico tal como un polímero, un copolímero o un tensioactivo (Pág. 2). La nanopartícula magnética comprende un núcleo de hierro, recubierto con una capa de sílice y se injerta sobre polímeros de tipo poliacrilamida parcialmente hidrolizados (HPAM). El injerto de la nanopartícula magnética, cuya superficie porta funciones amina, sobre un polímero de tipo poliacrilamida parcialmente hidrolizada puede realizarse por reacción de amidación directa de una función carboxílica en su forma ácida y la función amina de la nanopartícula. Esta reacción también se puede llevar a cabo mediante la reacción de una función ácido carboxílico con una carbodiimida tal como hidrocloreuro de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida seguida de la reacción con sal sódica N-hidroxisulfosuccinimida con la función amina de la nanopartícula (Pág. 7).

De igual manera es necesario señalar que ajustar las condiciones de tiempo, temperatura, velocidad de agitación, seleccionar solventes específicos y la concentración de los reactivos, en las diferentes subetapas son modificaciones rutinarias que realiza la persona del oficio versada en la materia y no se observa con base en los ejemplos presentados en la descripción ningún efecto técnico asociado a las condiciones especificadas y los rangos reclamados. Adicionalmente también es importante mencionar que D1 ya había dado a conocer un método de síntesis de nanohíbridos que comprende tres etapas principales: Preparación de nanopartículas de SiO₂, aminación de las nanopartículas de sílice con aminopropil – trietoxisilano (APTES) y polimerización de las nanopartículas aminadas y los métodos empleados en cada una de estas subetapas son ampliamente conocidos, así como las condiciones y técnicas utilizadas en cada caso.^{8, 9, 10}

Es importante resaltar que el método reivindicado es solamente una adición, yuxtaposición o asociación de etapas conocidas y los efectos técnicos son la suma de los de cada parte sin ninguna interrelación funcional entre las características técnicas combinadas, es decir, la invención reivindicada solo es una adición de características, y la invención por combinación no tiene nivel inventivo.

⁸Stöber, W. et al (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci*, 26, 62–69. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0021979768902725>.

⁹Rahman, I.A. (2012). Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—A review. *J. Nanomater.* 1–15. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2012/132424>

¹⁰Chen, S. et al. (2009). Sol-gel synthesis and microstructure analysis of amino-modified hybrid silica nanoparticles from aminopropyltriethoxysilane and tetraethoxysilane. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 2074–2082. <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.2009.03135.x>

Oficio N° 872 de 23 de enero de 2025

Ref. Expediente N° NC2020/0012390

En consecuencia, la persona normalmente versada en la materia estaría motivada a incluir la etapa de realizar la activación de los grupos carboxilos de la HPAM con (EDC) del D2 junto con modificaciones rutinarias y su conocimiento general en el método de D1, para así llegar al objeto de la reivindicación 1. Por lo cual se considera obvia.

De igual manera, se señala que la formulación de un fluido para modificación de permeabilidad relativa basado en nanopartículas de SiO₂-poliacrilamida parcialmente hidrolizada reclamada en la reivindicación 2 no tiene nivel inventivo, porque sus componentes están sugeridos en el estado de la técnica D1 (Pág. 3, Sección 2.2, Página 8, Figura 7) y D2 (Reivindicación 1, 6, Pág. 10, Esquema 4, Línea 19-20) y porque no hay evidencia del efecto técnico logrado por la composición reivindicada.

7. Conclusión

Los requisitos de Patentabilidad de la presente solicitud están afectados así:

Ítem	Documento	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	Ruiz-Cañas, M. C. et al. Polymers	1 a 2	Nivel inventivo
D2	WO2019120771	1 a 2	Nivel inventivo

8. Respuesta a los argumentos del solicitante

Argumentos respecto a las reivindicaciones

En lo referente a los argumentos del solicitante con relación a la claridad del capítulo reivindicatorio de la solicitud bajo estudio en donde manifestó en las respuestas 1 a 14 que acogía las referencias y realizaba los cambios sugeridos por las Oficina:

“Respuesta 1

Compartimos lo indicado por el despacho. La expresión “el resto de agua”, se refiere a completar el volumen de la mezcla con agua, y por consiguiente, se procedió a modificar

Respuesta 2.

Compartimos lo expuesto por el despacho y por ende, se procedió a reemplazar (...)

Respuesta 3

Compartimos lo expuesto por el señor examinador y se ha procedido a realizar los ajustes en la reivindicación 1, (...)

Respuesta 4

Compartimos lo expuesto por despacho y se procedió, de acuerdo con la sugerencia del examinador, a corregir los errores (...)

Respuesta 5.

Compartimos lo manifestado por el despacho y dado que efectivamente la abreviatura TEOS corresponde a Tetra-etoxi-silano (TEOS), se procedió a corregir (...)

Respuesta 6.

Compartimos lo expuesto por el despacho, y se procedió a modificar el capítulo Reivindicatorio (...)

Respuesta 7:

Dado que la sigla “APTES” corresponde al reactivo “amino-propil-tri-etoxisilano”, se acepta la sugerencia del Despacho (...)

Oficio N° 872 de 23 de enero de 2025

Ref. Expediente N° NC2020/0012390

Respuesta 8

En efecto, dado que se trata del mismo compuesto, se procede realizar la respectiva corrección

Respuesta 9.

Respetuosamente se indica al despacho que la expresión sólido producto de la Calcinación (...) Pero, efectivamente, no corresponde a un proceso de calcinación, por lo cual, procedimos a modificar (...)

Respuesta 10.

Nos permitimos indicar que la expresión inclusión de globo con N2 no corresponde a una válvula de globo, sino conexión de un globo (...) Por tanto, se reemplaza así:

Respuesta 11.

En observancia a la sugerencia del despacho, se cambió la frase “mediante un recipiente de 500mL” (...)

Respuesta 12

Conforme a la sugerencia, se corrige el error en la redacción para ello dos compuestos se disuelve (...)

Respuesta 13

Se aclara, tal como sugiere el despacho, que el compuesto de referencia EDC referenciado en el texto es 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida . En consecuencia, se corrige (...)

Respuesta 14

Compartimos lo expuesto por el señor examinador y por ende, se retiraron los espectros de caracterización FTR de materiales intermedios, y se procedió en la presente solicitud de patente a reivindicar (...)

Esta Oficina se permite aclarar que en las reivindicaciones presentadas el 19 de diciembre de 2023 bajo el número NC2023/0017890 no evidencian los cambios a los que el Solicitante hace referencia a lo largo del memorial de respuesta, por lo que persisten las objeciones realizadas en el Oficio N° 12603 de 24 de julio de 2023, respecto al cumplimiento de los requisitos establecidos en el artículo 30 de la Decisión 486 de 2000 de la Comisión de la Comunidad Andina; por lo que se sugiere tener en cuenta las observaciones realizadas en la sección 4.1 del presente Oficio y realizar los cambios pertinentes, teniendo en cuenta que toda modificación debe estar sustentada en la divulgación inicial del de octubre de 2020 bajo radicado número NC2020/0012390.

Argumentos respecto a la descripción

El solicitante menciona que no se encuentra de acuerdo con el examinador con relación a que:

“(...) no se presentan pruebas técnicas, ni ejemplos, ni resultados concluyentes que permitan evidenciar efectivamente que el fluido propuesto basado en nanopartículas de SiO₂-HPAM modifica la permeabilidad relativa de rocas. La formulación basada en SiO₂-HPAM no solo es un nuevo compuesto, sino que tal como se referencia en la Tabla 6 de la solicitud reduce la permeabilidad efectiva un 28.5% con respecto al control, sino que, además, se comprobó que es capaz de modificar la humectabilidad de la roca. En pruebas de ángulo de contacto, las rocas tratadas con el fluido basado en nanopartículas de SiO₂-HPAM. Ver Figura 9 y figura 15. En consecuencia, consideramos que sí hay evidencias no sólo del efecto técnico del fluido propuesto sobre la humectabilidad de la roca, sino que la formulación propuesta permite generar cambios evidentes en la permeabilidad efectiva al agua de la roca (Ver Tabla 6).”

Oficio N° 872 de 23 de enero de 2025

Ref. Expediente N° NC2020/0012390

En primer lugar se aclara que los argumentos del solicitante con respecto a la suficiencia en la descripción son de recibo por parte de esta Oficina por lo cual se da por superada la objeción.

En segundo lugar con respecto a las Figuras 9 a 15 y los resultados de la Tabla 6 es necesario tener en cuenta que los datos no son concluyentes y no permiten evidenciar un efecto técnico inesperado o un salto cualitativo en la técnica y tras realizar una nueva búsqueda se encontraron los documentos D1 y D2 con los cuales se afecta el nivel inventivo de la solicitud. Adicionalmente D1 ya enseñaba que *“la nanotecnología en la industria de petróleo y gas se ha utilizado para mejorar el rendimiento de los fluidos de fracturación, mejorar las propiedades del cemento, reducir la pérdida de fluidos de perforación y mejorar la estabilidad del pozo, prevenir la deposición de incrustaciones y mejorar la recuperación de petróleo”* (Pág. 1, Introducción).

El solicitante señala que comparte la opinión de la Oficina en cuanto a las observaciones que nombra en el memorial como 16 a 21 y que acoge las sugerencias realizadas por el examinador como lo señala en las respuestas 16 a 21:

“Respuesta 16:

Efectivamente, aclaramos que el término “TEOS” hace referencia al compuesto tetraetoxisilano, por tanto, se corrige (...)

Respuesta 17:

De acuerdo con la sugerencia del examinador, se definieron las abreviaturas en el texto del capítulo descriptivo de la siguiente forma: (...)

Respuesta 18

En efecto, para dar claridad, los surfactantes no-iónicos usados se modifican en el texto del capítulo descriptivo, referenciándose como (...)

Respuesta 19:

De acuerdo con la sugerencia del examinador se procedió a unificar la forma en que se denomina la poliacrilamida parcialmente hidrolizada como HPAM (...)

Respuesta 20

Se aclara a la solicitud del examinador que el compuesto referido como “dimetilaminopropilcarbodiimida” designado como EDC corresponde a 1-etil-3-(3-dimetil aminopropil) carbodiimida y por consiguiente se procede a realizar la modificación (...)

Respuesta 21.

Compartimos lo expuesto por el examinador y, por tanto, se procedió a ajustar en todo el capítulo descriptivo (...)

Esta Oficina aclara que las modificaciones presentadas bajo el radicado NC2020/0012390 el 19 de diciembre de 2023, no incluyen las modificaciones que el solicitante describe en el memorial de respuesta por lo que persisten las observaciones realizadas en el Oficio N° 12603 de 24 de julio de 2023 respecto a las aclaraciones de las siglas utilizadas y el uso de referencias comerciales a lo largo del texto, por lo cual se sugiere tener en cuenta las observaciones realizadas en el numeral 4.2.

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de 2000, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta (60) días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Oficio N° 872 de 23 de enero de 2025

Ref. Expediente N° NC2020/0012390

Si como respuesta a este requerimiento, el solicitante modifica el capítulo reivindicatorio, deberá observar las instrucciones contenidas en el numeral 1.2.2.1.1., del Capítulo Primero del Título X de la Circular Única de esta Superintendencia. De igual forma, deberá tener presente que de conformidad con el literal a) del numeral 1.2.2.5.1. de la norma ibidem, será necesario acreditar el pago de la tasa por concepto de modificación a solicitudes en trámites, de conformidad con el valor establecido en la resolución de tasas vigentes.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 6.2 del Capítulo Sexto del Título I de la Circular Única, informándoles que contra el mismo no procede recurso alguno en actuación administrativa.



Sandra Isabel Calderon Rodriguez
DIRECTORA DE NUEVAS CREACIONES

Oficio N° 872 de 23 de enero de 2025

Ref. Expediente N° NC2020/0012390

INFORME DE BÚSQUEDA
EXAMEN DE PATENTABILIDAD

Solicitud No.			Examen de patentabilidad							
NC2020/0012390			1°		2°	X	3°		Revoca	
Fecha de determinación estado de la técnica					Prioridad			Presentación		
1 de octubre de 2020					X					
Solicitante										
ECOPETROL S.A.										
Reivindicaciones que no son objeto de búsqueda por:										
Art. 14	-	Art. 15	-	Art. 20	-	Art. 25 (Falta de unidad de invención)			-	

CRITERIOS DE BÚSQUEDA	
Reivindicaciones objeto de búsqueda	1 a 2
Palabras clave utilizadas	SIO2-HPAM, silica, silice, silicon oxide, nanoparticles, enhanced oil recovery, hpam, relative permeability, teos, dimethylaminopropyl-carbodiimide, edc, oil wells, surfactant, hcl, (3-aminopropyl)triethoxysilane, aptes, polyethylene glycol 400, (NH4OH or ammonia)
Clasificaciones utilizadas para la búsqueda	CIP: E21B 33/138, E21B 43/32, C09K 8/88, C09K 8/00, C08F 2/20, C08F 8/12, C08F 8/34, C08F 16/02, C08F 26/02, C08F 130/08, C08F 220/54, C08F 220/58, C08F 220/60, C08F 222/38, C08F 230/08, C08F 257/02, C12Q 1/68, C07F 7/18
	CPC:

DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES (Documentos patente, Literatura no patente (LNP): Artículos, catálogos, etc.)					
Informes de búsqueda / Bases de datos consultadas	N° de solicitud de patente / N° de patente / Autor LNP ⁽¹⁾	Fecha de Publicación /Presentación (DD/MM/AAAA)	Reivindicaciones /Secuencias afectadas	Citas relevantes del estado de la técnica	Categoría del documento citado ⁽²⁾
SIPI	NC2016/0002365	26/09/2016	-	-	A
	NC2020/0015083	30/11/2020	-	-	A, P
	NC2021/0005796	30/04/2021	-	-	A, P
Patbase	US6586371	01/07/2003	-	-	A
	US2015284625	28/12/2017	-	-	A
	WO2017013182	26/01/2017	-	-	A
Orbit	WO2019120771	27/06/2019	1 a 2	(Reivindicación 1, 6, Pág. 10, Esquema 4, Línea 19-20)	Y
	US2015057196	04/10/2018	-	-	A
	US11566165	26/05/2020	-	-	A
STNext	US2016376490	29/12/2016	-	-	A
	US2015075798	19/03/2015	-	-	A
	Ruiz-Cañas, M. et al. ⁽¹⁾	2020	1 a 2	(Pág. 3, Sección 2.2, Página 8, Figura 7)	Y
	Aliabadian, E. ⁽²⁾	2018	-	-	A
Google Académico	Zhu, D. et al ⁽³⁾	2014	-	-	A
	Hu, Z. et al. ⁽⁴⁾	2017	-	-	A
	Tiwari, I. et al. ⁽⁵⁾	2019	-	-	A
	Painuli, R. ⁽⁶⁾	2018	-	-	A



Oficio N° 872 de 23 de enero de 2025

Ref. Expediente N° NC2020/0012390

(¹) Ruiz-Cañas, M. C. et al. (2020). New nanohybrid based on hydrolyzed polyacrylamide and silica nanoparticles: Morphological, structural and thermal properties. <i>Polymers</i>, 12(5), 1152. https://www.mdpi.com/2073-4360/12/5/1152 (²) Aliabadian, E. et al. (2018). Rheology of fumed silica nanoparticles/partially hydrolyzed polyacrylamide aqueous solutions under small and large amplitude oscillatory shear deformations. <i>Journal of rheology</i>, 62(5), 1197-1216. https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2018JRheo..62.1197A/abstract (³) Zhu, D. et al (2014). Aqueous hybrids of silica nanoparticles and hydrophobically associating hydrolyzed polyacrylamide used for EOR in high-temperature and high-salinity reservoirs. <i>Energies</i>, 7(6), 3858-3871. (⁴) Hu, Z. et al. (2017). Rheological properties of partially hydrolyzed polyacrylamide seeded by nanoparticles. <i>Industrial & Engineering Chemistry Research</i>, 56(12), 3456-3463. (⁵) Tiwari, I. et al. (2019). Polyacrylate/silica hybrid materials: A step towards multifunctional properties. <i>Journal of Dispersion Science and Technology</i>, 40(7), 925-957. (⁶) Painuli, R. et al. (2018). Synthesis and application of silica nanoparticles-based biohybrid sorbents. <i>Bio-and Nanosorbents from Natural Resources</i>, 161-182. (⁷) Stöber, W. et al (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. <i>J. Colloid Interface Sci</i>, 26, 62–69. https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0021979768902725 (⁸) Rahman, I.A. (2012). Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: Size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—A review. <i>J. Nanomater.</i>1–15. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2012/132424 (⁹) Chen, S. et al. (2009). Sol-gel synthesis and microstructure analysis of amino-modified hybrid silica nanoparticles from aminopropyltriethoxysilane and tetraethoxysilane. <i>J. Am. Ceram. Soc.</i>, 92, 2074–2082. https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1551-2916.2009.03135.x	
(²) Categorías de documentos citados	
“A” Documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante. “E” Solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior. “L” Documento citado para llamar la atención sobre por ejemplo, dudas acerca de una reivindicación de prioridad o para determinar la fecha de publicación de otra cita, siempre van acompañados de una explicación, por la cual se citan. “O” Documento del tipo actas de conferencia, este tipo de documentos siempre estará acompañado por otra letra que indique la pertinencia del documento, por ejemplo, O,X, O,Y o bien O,A. “P” Documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	“T” Documento publicado en fecha posterior a la de presentación o la de prioridad de la solicitud internacional y no entra en conflicto con dicha solicitud, pero puede ser útil para la mejor comprensión del principio o teoría en que se basa la invención, o para demostrar que el razonamiento o los hechos en los que se basa dicha invención son incorrectos. “X” Documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado. “Y” Documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
Fecha del reporte de búsqueda: (16/01/2025)	