

33
30

**HUMBERTO RUBIO & CIA.
ABOGADOS**

Carrera 7 No. 74-64 Oficina 506
Teléfonos 313 24 08 - 313 24 10 - 313 24 23 - 313 17 59
Fax: (571) 313 16 - 47 - (571) 313 23 67
Email: rubiolaw@unete.com
Apartado Aéreo 21848
Bogotá, D.C. - Colombia

Señor

**SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES**

E. S. D.

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 02001133 00000001

Folios: 74

Fecha (AND): 2002-02-06 15:02:23

Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 329 COMPLEMEN

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

REF. Expediente:

02-001.133

Patente de Invención:

FLUIDOS DE SERVICIO Y
PERFORACIÓN DE POZO Y LOS
METODOS DE SEPARAR LA
TORTA DE FILTRO DEPOSITADA
POR LOS MISMOS.

Titular:

HALLIBURTON ENERGY
SERVICES, INC.

DESTINO: 09

HUMBERTO RUBIO CAMACHO, mayor de edad, vecino de Bogotá, D.C., identificado con la cédula de ciudadanía número 17'192.062 de Bogotá, abogado en ejercicio portador de la Tarjeta Profesional No. 50.007, expedida por el Consejo Superior de la Judicatura, en carácter de apoderado de la Sociedad **HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC.**; encontrándome dentro del término legal establecido por los Artículos 10 y 39 de la Decisión 486 de la Comunidad Andina, me permito anexar los siguientes documentos:

- 1.- Copia certificada de la Solicitud No. 09/756,961 del 9 de Enero de 2.001 de Estados Unidos de América, expedida por la Autoridad Competente, debidamente legalizada por Apostille, junto con su respectiva traducción al Castellano; base de la prioridad reivindicada en la solicitud de registro de la Patente de Invención citada en la referencia; todo de conformidad con el Artículo 4º del Convenio de la Unión de París y el Concepto 5 de enero de 1.999 de la SIC.
- 2.- Original de Documento de Cesión del Inventor al Solicitante, debidamente traducido por traductor oficial y legalizado por Apostille.

Teniendo en cuenta lo anterior, solicito se continúe con su respectivo trámite.

Atentamente,


HUMBERTO RUBIO CAMACHO
C.C. 17'192.062 de Bogotá
T.P. 50.007 Consejo Superior
de la Judicatura
COD 4134

02/448-07/PI

2 34
31

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by E. Bornett

3. acting in the capacity of Certifying Officer

4. bears the seal/stamp of Patent and Trademark Office

Certified

5. at Washington, D.C.

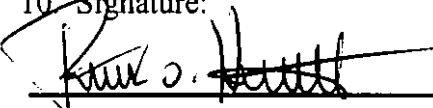
6. the fifteenth of January, 2002

7. by Assistant Authentication Officer, United States Department of State

8. No. 02006494-3

9. Seal/Stamp:

10. Signature:


Patrick O. Hatchett

35
32

APOSTILLA

(Convenio de la Haya del 5 de octubre de 1961)

1. País : Estados Unidos de América

Este Documento Publico

2. Firmado por E. BORNETT

3. Actuando en calidad de Oficial Certificador

4. Sello y Firma Oficina de Patentes y Marca Registrada

Certifica

5. En Washington D.C

6. El Enero 15 de 2002

7. Por ☐ Asistente Oficial de Autenticación, Departamento de Estado de los Estados Unidos

8. No. 02006494-3

9. Sello: 10. Firma:

Patrick O. Hatchett

Clemencia Paredes Tejada
TRADUCTORA OFICIAL INGLÉS - FRANCÉS - ESPAÑOL
RES. MIN. JUSTICIA 6694 de 1978

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

Clemencia
203532

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2002 JAN 29 A 11:16

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

76
33

TRADUCCIÓN DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLES, HOY 04 DE FEBRERO DE 2002 EN LA CIUDAD DE BOGOTÁ D. C., REPÚBLICA DE COLOMBIA.

NOTA DEL TRADUCTOR: DE LOS DOCUMENTOS QUE SE TRADUCEN A CONTINUACIÓN FORMA PARTE DE UN PAQUETE DE DOCUMENTOS PERTINENTES A UNA PATENTE SOLICITADA EN ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA, TODOS LOS CITADOS DOCUMENTOS ESTÁN UNIDOS MEDIANTE UN GANCHO.

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

A TODOS A QUIENES ESTE DOCUMENTO LES INTERESE:

EL DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA
Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos.

Diciembre 27, 2001

CERTIFICA QUE LO ANEXO AQUÍ ES UNA COPIA VERDADERA DE LOS ARCHIVOS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA DE AQUELLOS PAPELES DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA ABAJO Y QUE CUMPLEN LOS REQUERIMIENTOS PARA CONCEDERLE UNA FECHA DE PRESENTACIÓN BAJO 35 USC 111.

SOLICITUD NUMERO 09/756,961
FECHA PRESENTACIÓN: Enero 09, 2001

Mediante la autoridad otorgada por
EL COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS

(fdo)
E. BORNETT
Funcionario Certificador

NOTA DEL TRADUCTOR: EN LA PARTE INFERIOR IZQUIERDA DEL DOCUMENTO HAY UN SELLO DORADO Y EN ALTO RELIEVE DE LA OFICINA DE MARCAS Y PATENTES DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA.

PA 505243

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

December 27, 2001

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 09/756,961

FILING DATE: January 09, 2001

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS



E. Bornett
E. BORNETT
Certifying Officer

10/60/01
JC974 U.S. PAT. FORM 10/60/01

01-10-01

A x 35

Please type a plus sign (+) inside this box —▶ ☒

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

Approved for use through 10/31/2002 OMB 0851-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

UTILITY PATENT APPLICATION TRANSMITTAL

(Only for new nonprovisional applications under 37 CFR 1.53(b))

Attorney Docket No. HES 99.0371U1P1
First Inventor Bradley L. Todd
Title Well Drilling And Servicing ...
Express Mail Label No. EJ261445352US

APPLICATION ELEMENTS

See MPEP chapter 600 concerning utility patent application contents.

- ☒ Fee Transmittal Form (e.g., PTO/SB/17)
(Submit as original and a duplicate for fee processing)
 - ☐ Applicant claims small entity status.
See 37 CFR 1.27.
 - ☒ Specification [Total Pages (preferred arrangement set forth below)
 - Descriptive title of the invention
 - Cross Reference to Related Applications
 - Statement Regarding Fed sponsored R & D
 - Reference to sequence listing, a table, or a computer program listing appendix
 - Background of the Invention
 - Brief Summary of the Invention
 - Brief Description of the Drawings (if filed)
 - Detailed Description
 - Claim(s)
 - Abstract of the Disclosure
 - ☐ Drawing(s) (35 U.S.C. 113) [Total Sheets - Oath or Declaration [Total Pages - ☒ Newly executed (original or copy)
Copy from a prior application (37 CFR 1.63 (d))
(for continuation/divisional with Box 17 completed)
 - ☐ **DELETION OF INVENTOR(S)**
Signed statement attached deleting inventor(s)
named in the prior application, see 37 CFR 1.63(d)(2) and 1.33(b).
- ☐ Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76

ADDRESS TO:

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, DC 20231

ACCOMPANYING APPLICATION PARTS

- ☒ Assignment Papers (cover sheet & document(s))
- ☐ 37 CFR 3.73(b) Statement (when there is an assignee) ☐ Power of Attorney
- ☐ English Translation Document (if applicable)
- ☒ Information Disclosure Statement (IDS)/PTO-1449 ☒ Copies of IDS Citations
- ☐ Preliminary Amendment
- ☒ Return Receipt Postcard (MPEP 503)
(Should be specifically itemized)
- ☐ Certified Copy of Priority Document(s)
(if foreign priority is claimed)
- ☒ Other: Express Mail Certificate

17. If a CONTINUING APPLICATION, check appropriate box, and supply the requisite information below and in a preliminary amendment, or in an Application Data Sheet under 37 CFR 1.76:

☐ Continuation ☐ Divisional ☒ Continuation-in-part (CIP)

of prior application No. 09 629,959

Prior application information: Examiner unknown

Group / Art Unit: 3672

For CONTINUATION OR DIVISIONAL APPS only: The entire disclosure of the prior application, from which an oath or declaration is supplied under Box 5b, is considered a part of the disclosure of the accompanying continuation or divisional application and is hereby incorporated by reference. The incorporation can only be relied upon when a portion has been inadvertently omitted from the submitted application parts.

18. CORRESPONDENCE ADDRESS

☐ Customer Number or Bar Code Label



or ☒ Correspondence address below

Name	Robert A. Kent				
Address	Halliburton Energy Services				
	P.O. Box 1431				
City	Duncan	State	OK	Zip Code	73536
Country	U.S.	Telephone	580-251-3125	Fax	580-251-3917

Name (Print/Type)	Robert A. Kent	Registration No. (Attorney/Agent)	28,626
Signature	<i>Robert A. Kent</i>	Date	1-9-2001

Burden Hour Statement: This form is estimated to take 0.2 hours to complete. Time will vary depending upon the needs of the individual case. Any comments on the amount of time you are required to complete this form should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Assistant Commissioner for Patents, Box Patent Application, Washington, DC 20231.

836

FEE TRANSMITTAL for FY 2001

Patent fees are subject to annual revision.

TOTAL AMOUNT OF PAYMENT (\$)
1128.00

Complete if Known

Application Number
Filing Date
First Named Inventor
Bradley L. Todd
Examiner Name
Group Art Unit
Attorney Docket No.
HES 99.0371U1P1

METHOD OF PAYMENT

1. ☒ The Commissioner is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayments to:
- Deposit Account Number
08-0300
- Deposit Account Name
- ☐ Charge Any Additional Fee Required Under 37 CFR 1.16 and 1.17
- ☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27
2. ☐ Payment Enclosed:
- ☐ Check ☐ Credit card ☐ Money Order ☐ Other

FEE CALCULATION

1. BASIC FILING FEE

Large Entity		Small Entity		Fee Description	Fee Paid
Fee Code (\$)	Fee Code (\$)	Fee Code (\$)	Fee Code (\$)		
101	710	201	355	Utility filing fee	710
106	320	206	160	Design filing fee	
107	490	207	245	Plant filing fee	
108	710	208	355	Reissue filing fee	
114	150	214	75	Provisional filing fee	

SUBTOTAL (1) (\$)
710

2. EXTRA CLAIM FEES

Total Claims
Independent Claims
Multiple Dependent

Extra Claims
-20** = 21 x 18 = 378

Fee from below
-3** = 0 x 80 = 0

Fee Paid
378

Large Entity		Small Entity		Fee Description
Fee Code (\$)	Fee Code (\$)	Fee Code (\$)	Fee Code (\$)	
103	18	203	9	Claims in excess of 20
102	80	202	40	Independent claims in excess of 3
104	270	204	135	Multiple dependent claim, if not paid
109	80	209	40	** Reissue independent claims over original patent
110	18	210	9	** Reissue claims in excess of 20 and over original patent

SUBTOTAL (2) (\$)
378

**or number previously paid, if greater; For Reissues, see above

FEE CALCULATION (continued)

Large Entity		Small Entity		Fee Description	Fee Paid
Fee Code (\$)	Fee Code (\$)	Fee Code (\$)	Fee Code (\$)		
105	130	205	65	Surcharge - late filing fee or oath	
127	50	227	25	Surcharge - late provisional filing fee or cover sheet	
139	130	139	130	Non-English specification	
147	2,520	147	2,520	For filing a request for ex parte reexamination	
112	920*	112	920*	Requesting publication of SIR prior to Examiner action	
113	1,840*	113	1,840*	Requesting publication of SIR after Examiner action	
115	110	215	55	Extension for reply within first month	
116	390	216	195	Extension for reply within second month	
117	690	217	445	Extension for reply within third month	
118	1,390	218	695	Extension for reply within fourth month	
128	1,690	228	945	Extension for reply within fifth month	
119	310	219	155	Notice of Appeal	
120	310	220	155	Filing a brief in support of an appeal	
121	270	221	135	Request for oral hearing	
138	1,510	138	1,510	Petition to institute a public use proceeding	
140	110	240	55	Petition to revive - unavoidable	
141	1,240	241	620	Petition to revive - unintentional	
142	1,240	242	620	Utility issue fee (or reissue)	
143	440	243	220	Design issue fee	
144	600	244	300	Plant issue fee	
122	130	122	130	Petitions to the Commissioner	
123	50	123	50	Processing fee under 37 CFR 1.17(q)	
126	180	126	180	Submission of Information Disclosure Stmt	
581	40	581	40	Recording each patent assignment per property (times number of properties)	40
146	710	246	355	Filing a submission after final rejection (37 CFR § 1.129(a))	
149	710	249	355	For each additional invention to be examined (37 CFR § 1.129(b))	
179	710	279	355	Request for Continued Examination (RCE)	
169	900	169	900	Request for expedited examination of a design application	

Other fee (specify)

*Reduced by Basic Filing Fee Paid

SUBTOTAL (3) (\$)
40

SUBMITTED BY

Name (Print/Type)
Robert A. Kent

Registration No.
(Attorney/Agent)
28,626

Telephone
580-251-3125

Signature
Robert A. Kent

Date
1-9-2001

WARNING: Information on this form may become public. Credit card information should not be included on this form. Provide credit card information and authorization on PTO-2038.

Burden Hour Statement: This form is estimated to take 0.2 hours to complete. Time will vary depending upon the needs of the individual case. Any comments on the amount of time you are required to complete this form should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231

WELL DRILLING AND SERVICING FLUIDS AND
METHODS OF REMOVING FILTER CAKE DEPOSITED THEREBY

*This Application is a Continuation-In-Part of
Application Serial Number 09/629,959 filed on August 1, 2000.*

Background of the Invention

1. Field of the Invention.

The present invention relates to well drilling and servicing fluids utilized in producing formations and the removal of filter cake deposited by the fluids in the formations.

2. Description of the Prior Art.

The use of special fluids for drilling or servicing hydrocarbon producing formations penetrated by well bores is well known. The drilling fluids are utilized when well bores are drilled into producing formations to minimize damage to the permeability of the formations and their ability to produce hydrocarbons. Servicing fluids are utilized when completion operations are conducted in producing formations and when conducting work-over operations in the formations. The drilling and servicing fluids deposit filter cake on the walls of the well bores within the producing formations which prevents the drilling and servicing fluids from being lost into the formations and prevents solids from entering the porosities of the producing formations. After the drilling or servicing of a producing formation has been completed, the filter cake is removed prior to placing the formation on production.

The removal of the filter cake from a producing formation has been accomplished in the past by including an acid soluble particulate solid bridging agent in the drilling or

41 38

servicing fluid for bridging over the formation pores. The filter cake formed by the drilling or servicing fluid including the acid soluble bridging agent and a polymeric suspending agent has heretofore been contacted with a strongly acidic solution, and the acidic solution has been allowed to remain in contact with the filter cake for a period of

5 time sufficient to dissolve the bridging particles and polymer. In spite of efforts to avoid it, the strongly acidic solution has often corroded metallic surfaces and completion equipment such as sand screens and caused their early failure. The acidic solution may have also been incompatible with the producing formation and caused damage thereto.

Water soluble particulate solid bridging agent has also been utilized in drilling or

10 servicing fluids, and the filter cake containing the water soluble bridging agent has been contacted with an aqueous salt solution which is undersaturated with respect to the water soluble bridging particles. However, such undersaturated aqueous solutions require a relatively long period of time to dissolve the particles primarily due to the polymeric suspending agents included in the drilling or servicing fluids. That is, the polymer or

15 polymers present in the filter cake shield the water soluble bridging particles from the aqueous solution.

In order to remove the polymeric materials in the filter cake and thereby allow the bridging agent in the filter cake to be dissolved by aqueous solutions, a metal peroxide such as an alkaline earth metal peroxide, zinc peroxide or the like has been included in

20 the drilling and servicing fluid. The metal peroxide is deposited in the filter cake along with the bridging agent. During the filter cake removal process, a mineral acid solution is placed in contact with the filter cake which activates the metal peroxide whereby it causes polymeric materials in the filter cake to be decomposed. Thereafter, the filter cake

is contacted with an under saturated aqueous solution to dissolve the filter cake. Generally, the time required for the metal peroxide and mineral acid solution to break up polymers and for the under saturated aqueous solution to dissolve the bridging agent has been relatively long making the process expensive and subjecting metal tools and parts in
5 contact with the mineral acid solution to acid corrosion.

Thus, there are continuing needs for improved drilling and servicing fluids and methods of removing filter cake deposited by the fluids from producing formations.

Summary of the Invention

The present invention provides improved well drilling and servicing fluids for use
10 in producing formations which meet the needs described above and overcome the deficiencies of the prior art. More specifically, the present invention provides drilling and servicing fluids which include improved bridging agents having desired properties and which can be readily removed without the use of clean-up solutions containing strong mineral acids.

15 The drilling and servicing fluids of this invention are basically comprised of water, a water soluble salt and a particulate solid bridging agent. The particulate solid bridging agent is a synthesized inorganic compound which is dissolvable by an aqueous clean-up solution containing a mild organic acid, a hydrolyzable ester, an ammonium salt, a chelating agent, or a mixture of an ammonium salt and a chelating agent. The
20 inorganic bridging agent is synthesized from a class of materials generally referred to as chemically bonded ceramic compounds. The synthesized inorganic bridging agent can include weighting materials to increase or decrease the density of the bridging agent as required by the well conditions and/or certain filler materials to decrease the amount of

43
40

clean-up solution required. The well drilling and servicing fluid or the bridging agent therein or the clean-up solution can also include a metal peroxide or other oxidizer or breaker which functions to oxidize and break-up polymer in the filter cake deposited by the fluid.

5 The present invention also provides methods of removing filter cake from the walls of well bores penetrating producing formations deposited therein by drilling or servicing fluids. The methods include utilizing, as the particulate solid bridging agent in the drilling or servicing fluid, a synthesized inorganic compound which is dissolvable in an aqueous clean-up solution containing a mild organic acid, a hydrolyzable ester, an
10 ammonium salt, a chelating agent, or a mixture of an ammonium salt and a chelating agent. The filter cake formed by the drilling or servicing fluid is contacted with the clean-up solution for a period of time such that the bridging agent is dissolved thereby. In a preferred method, the bridging agent is a chemically bonded ceramic selected from magnesium oxychloride cement, magnesium oxysulfate cement, magnesium potassium
15 phosphate hexahydrate, magnesium hydrogen phosphate trihydrate or magnesium ammonium phosphate hexahydrate. As mentioned, the bridging agent can include weighting materials and/or certain filler materials. The drilling and servicing fluid, the bridging agent therein or the aqueous clean-up solution can also include an oxidizer or other breaker which breaks up polymer in the filter cake.

20 It is, therefore, a general object of the present invention to provide improved well drilling and servicing fluids for use in producing formations and methods of removing filter cake therefrom.

Other and further objects, features and advantages of the present invention will be readily apparent to those skilled in the art upon a reading of the description of preferred embodiments which follows.

Description of Preferred Embodiments

5 The present invention provides improved well drilling and servicing fluids for use in producing formations which deposit filter cake that can be readily removed without the use of strong mineral acids or other hazardous chemicals. The well drilling and servicing fluids of this invention are basically comprised of water, a water soluble salt and a particulate solid bridging agent. The particulate solid bridging agent is a synthesized
10 inorganic compound of the type generally referred to as a chemically bonded ceramic. The particulate solid bridging agent is soluble in an aqueous clean-up solution containing a mild organic acid, a hydrolyzable ester, an ammonium salt, a chelating agent or a mixture of an ammonium salt and a chelating agent. When required, a fluid loss control agent and/or a hydratable polymer solids suspending agent can optionally be included in
15 the well drilling and servicing fluids.

 The water soluble salt in the drilling and servicing fluids of this invention can be one or more of sodium chloride, sodium bromide, sodium acetate, sodium formate, sodium citrate, potassium chloride, potassium formate, cesium formate, calcium chloride, calcium bromide and mixtures thereof. Common oilfield brines can be utilized in the
20 drilling and servicing fluids in place of water and a water soluble salt. Oilfield brines are often preferred due to their ready availability in the oilfield.

 A variety of fluid loss control agents can be utilized in the well drilling or servicing fluids, including, but not limited to, starch, starch ether derivatives,

44 45
42

hydroxyethylcellulose, cross-linked hydroxyethylcellulose and mixtures thereof. Of these, starch is the most preferred. When used, the fluid loss control agent is generally included in the salt solution or brine in an amount in the range of from about 0.1% to about 2% by weight of the salt solution or brine, more preferably in the range of from about 1% to about 1.3% and most preferably about 1.3%.

A variety of hydratable polymer solid suspending agents can also be utilized, including, but not limited to, biopolymers such as xanthan and succinoglycon, cellulose derivatives such as hydroxyethylcellulose and guar and its derivatives such as hydroxypropyl guar. Of these, xanthan is preferred. When used, the hydratable polymer is generally included in the drilling or servicing fluid in an amount in the range of from about 0.1% to about 0.6% by weight of the salt solution or brine, more preferably in the range of from about 0.13% to about 0.16% and most preferably about 0.13%.

In accordance with this invention, the particulate solid bridging agents are synthesized inorganic compounds of the type generally referred to as chemically bounded ceramics that are substantially insoluble in water, but are substantially soluble in the aqueous clean-up solution used. Examples of such chemically bounded ceramics include, but are not limited to, magnesium oxychloride cement, magnesium oxysulfate cement, magnesium hydrogen phosphate trihydrate, magnesium potassium phosphate hexahydrate and magnesium ammonium phosphate hexahydrate.

Magnesium oxychloride cement is prepared by mixing magnesium oxide, magnesium chloride and water. Magnesium oxysulfate is prepared by mixing magnesium oxide, magnesium sulfate and water. Magnesium hydrogen phosphate trihydrate is prepared by mixing magnesium oxide, phosphoric acid and water.

46
43

Magnesium potassium phosphate hexahydrate is prepared by mixing magnesium oxide, monopotassium phosphate and water. Magnesium ammonium phosphate is prepared by mixing magnesium oxide, monoammonium phosphate and water.

5 Other materials can be added to the ceramic compounds described above to achieve desired results or properties. For example, particulate weighting materials such as barite, iron oxide and manganese oxide can be included therein. As mentioned above, oxidizers and other polymer breakers can also be included. Many other useful additives will suggest themselves to those skilled in the art.

10 The bridging agent utilized in the drilling or servicing fluid is generally included therein in the amount of from about 5% to about 60% by weight of the aqueous salt solution or brine, more preferably in the range of from about 10% to about 27% and most preferably about 14%.

15 As will be understood by those skilled in the art, the particulate solid bridging agent is deposited by the drilling or servicing fluid on the walls of the well bore in the producing zone being drilled or serviced along with other solid particles and gelled fluid loss control polymers, suspending agent polymers and the like. Upon completion of the drilling or servicing operation, an aqueous clean-up solution containing a mild organic acid, a hydrolyzable ester, an ammonium salt, a chelating agent or a mixture of an ammonium salt and a chelating agent is introduced into the well bore whereby the
20 particulate solid bridging agent in the filter cake is dissolved.

The well drilling and servicing fluid or the bridging agent therein or the clean-up solution can contain an oxidizer or other breaker which functions to oxidize and break up gelled polymeric fluid loss control additives, suspending agents and the like in the filter

44
44

cake. The breaking up of the polymeric materials allows the particulate solid bridging agent to be dissolved by the clean-up solution in a shorter period of time. Generally, any oxidizer or other breaker that can be deposited with the filter cake and is substantially inactive until contacted with an aqueous clean-up solution can be utilized in the well
5 drilling and servicing fluid or in the bridging agent. For example, oxidizers that are substantially insoluble in water but are soluble in the clean-up solution can be utilized. Oxidizers or other breakers that can be encapsulated with a material that is insoluble in water but soluble in the clean-up solution or that can be encapsulated in the bridging agent can also be used.

10 Various oxidizers and breakers that can be incorporated into the particulate solid bridging agent when it is prepared include, but are not limited to, hydrogen peroxide, ammonium persulfate, sodium persulfate, potassium permanganate, sodium bromate, sodium perfluorate, potassium iodate, potassium periodate, sodium chlorite, sodium hypochlorite, lithium hypochlorite, calcium hypochlorite, xanthanase enzymes and
15 amylase enzymes.

Various substantially insoluble oxidizers and breakers that can be utilized in the drilling or servicing fluid, include, but are not limited to, magnesium peroxide, magnesium peroxydiphosphate, strontium peroxide, barium peroxide, calcium peroxide, magnesium perborate, barium bromate and mixtures thereof.

20 The oxidizer or breaker utilized is generally included in the drilling or servicing fluid in an amount in the range of from about 0.1% to about 6% by weight of the aqueous salt solution or brine, more preferably in the range of from about 0.3% to about 3% and most preferably about 0.3%.

48
45

As mentioned above, the aqueous clean-up solution can contain a mild organic acid. Examples of suitable such acids include, but are not limited to, acetic acid, citric acid, adipic acid, succinic acid and glutaric acid. When used, the mild organic acid is generally included in the aqueous clean-up solution in an amount in the range of from
5 about 0.1% to about 5% by weight of the solution, more preferably from about 0.5% to about 2% and most preferably from about 1% to about 1.5%.

Examples of hydrolyzable esters that can be used include, but are not limited to, triethyl citrate, dimethyl glutarate, dimethyl succinate and dimethyl adipate. When used, the hydrolyzable ester is generally included in the aqueous clean-up solution in an
10 amount in the range of from about 0.1% to about 20% by weight of the solution, more preferably from about 0.5% to about 5% and most preferably from about 1% to about 3%.

The ammonium salt utilized in the aqueous clean-up solution can be one or more ammonium salts having the following formula:



wherein R is an alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms, n is an integer from 0 to 3 and X is an anionic radical selected from halogens, nitrate, citrate, acetate, sulfate, phosphate and hydrogen sulfate.

Examples of suitable such ammonium salts include, but are not limited to,
20 ammonium chloride, ammonium bromide, ammonium nitrate, dibasic ammonium citrate, ammonium acetate and mixtures thereof. The ammonium salt utilized is generally included in the clean-up solution in an amount in the range of from about 3% to about

25% by weight of water therein, more preferably in the range of from about 5% to about 14% and most preferably about 5%.

A variety of chelating agents can be utilized in the aqueous clean-up solution to dissolve the bridging agents described above. The term "chelating agent" is used herein to mean a chemical that will form a water-soluble complex with the cationic portion of the bridging agent to be dissolved. Various chelating agents can be utilized including, but not limited to, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and salts thereof, nitrilotriacetic acid (NTA) and salts thereof, diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) and salts thereof, trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid (DCTA) and salts thereof, citric acid and salts thereof, diglycolic acid and salts thereof, phosphonic acid and salts thereof, aspartic acid and its polymers and mixtures thereof. The chelating agent utilized is generally included in the aqueous clean-up solution in an amount in the range of from about 0.1% to about 40% by weight of the solution, more preferably in the range of from about 5% to about 20% and most preferably about 20%. The clean-up solution can also optionally include one or more of the oxidizers or other breakers described above for oxidizing and breaking up polymeric materials in the filter cake.

As mentioned above, the ammonium salts and chelating agents can be utilized alone or together depending on the particular bridging agent used. As also mentioned above, after the drilling or servicing of a producing formation has been completed, the clean-up solution is introduced into the producing formation into contact with the filter cake deposited therein. The clean-up solution is allowed to remain in contact with the filter cake for a period of time sufficient for gelled polymer in the filter cake to be broken

47

up and the bridging agent to be dissolved. Thereafter, the formation can be produced to remove the remaining filter cake.

If necessary, a suitable wash solution can be circulated through the well bore in the producing formation to wash remaining filter cake from the walls of the well bore.

- 5 Generally, the wash solution utilized should be an aqueous solution which does not adversely affect the permeability of the hydrocarbon containing producing formation. Thus, the wash solution can be an aqueous solution containing one or more salts which inhibit the swelling and/or dispersion of particles within the formation such as potassium chloride, sodium chloride, ammonium chloride and tetramethyl ammonium chloride. Of
- 10 the above salts, ammonium chloride is preferred.

- The ammonium salt, chelating agent or mixture of ammonium salt and chelating agent utilized in the clean-up solution can be delivered in solution as described above or they can be encapsulated to delay the dissolution of the bridging solids until the clean-up of the filter cake is desired. Another similar technique is to generate the salt and/or agent
- 15 in-situ.

- A delayed break of the filter cake can also be achieved by utilizing a chelating agent that does not dissolve the bridging agent particles out of the presence of an ammonium salt or salts. The chelating agent can be included in the drilling or servicing fluid and the ammonium salt utilized can be delivered in encapsulated form or generated
- 20 in-situ. Various other techniques known to those skilled in the art for providing delays can also be utilized such as delivering the chelating agent as an ester that slowly hydrolyzes to the acid chelating form, utilizing a chelating agent that is not effective at a

28 48

particular pH and introducing a second agent to change the pH to a level where the chelating solution dissolves bridging particles, and other similar variations.

In accordance with the methods of this invention, filter cake is removed from the walls of a well bore penetrating a producing formation. The filter cake is deposited in the well bore by a drilling or servicing fluid of this invention basically comprised of water, a water soluble salt and a particulate solid bridging agent. The methods are basically comprised of the following steps. The particulate solid bridging agent utilized in the drilling or servicing fluid is a synthetic inorganic compound which dissolves in an aqueous clean-up solution containing a mild organic acid, a hydrolyzable ester, an ammonium salt, a chelating agent, or a mixture of an ammonium salt and a chelating agent. After the drilling or servicing fluid is removed from the well bore, the filter cake remaining on the walls of the well bore including the bridging agent is contacted with the clean-up solution used for a period of time such that the bridging agent is dissolved thereby. As mentioned above, the drilling or servicing fluid can include a fluid loss control agent and a polymeric solids suspension agent. As also mentioned above, the drilling or servicing fluid, the bridging agent therein or the aqueous clean-up solution can include an oxidizer or other breaker which oxidizes and breaks up gelled polymer in the filter cake. Also, as mentioned above, after the clean-up solution breaks up gelled polymer in the filter cake and dissolves the bridging agent therein, a wash solution can be utilized to remove the remaining filter cake from the walls of the well bore or the remaining filter cake can be removed by producing the formation.

A particularly suitable method of this invention for removing filter cake from the walls of a well bore penetrating a producing formation deposited therein by a drilling or

21 49

servicing fluid is comprised of the following steps. A drilling or servicing fluid is utilized comprised of water, a water soluble salt selected from the group consisting of sodium chloride, sodium bromide, sodium acetate, sodium formate, sodium citrate, potassium chloride, potassium formate, cesium formate, calcium chloride, calcium bromide and mixtures thereof or one or more brines containing such salts, a fluid loss control agent comprised of starch, a xanthan polymer solids suspending agent and a particulate solid chemically bonded ceramic bridging agent selected from magnesium oxychloride cement, magnesium oxysulfate cement, magnesium potassium phosphate hexahydrate, magnesium hydrogen phosphate trihydrate or magnesium ammonium phosphate hexahydrate, and a particulate solid magnesium peroxide oxidizing agent which is activated by contact with an ammonium salt to oxidize and break up gelled polymer in the filter cake. Thereafter, the filter cake produced by the drilling or servicing fluid is contacted with an aqueous clean-up solution containing ammonium chloride, a chelating agent or ammonium chloride and a chelating agent for a time period such that gelled polymer in the filter cake is oxidized and broken up by the magnesium peroxide and the bridging agent is dissolved by the clean-up solution. If required, a wash solution can next be utilized to contact the walls of the well bore and wash away any remaining filter cake thereon or the remaining filter cake can be removed by producing the formation. As mentioned above, various components of the drilling or servicing fluid and/or the cleaning solution can be delivered to the producing formation in encapsulated form or generated in-situ.

In order to further illustrate the drilling and servicing fluids and methods of this invention, the following examples are given.

53
50

Example 1

- Horizontal wells are often completed utilizing servicing fluids which include particulate solid bridging agents that are deposited as a part of the filter cake on the walls of the well bores. The wells are completed by placing gravel packs in the producing zones and clean-up solutions are placed in the gravel packs and left to soak so that the filter cake is dissolved and removed. In a typical horizontal well completed with a gravel pack in an 8 1/2" diameter well bore with 5 1/2" diameter screens, the solubility of the bridging particles in the filter cake should be in the range of from about 0.5 to about 1.25 cubic centimeters of bridging particles per 100 cubic centimeters of clean-up solution.
- 10 For bridging particles with specific gravities of greater than about 0.6, this means that about 1.5 to about 3 grams of bridging agent will be dissolved per 100 cubic centimeters of clean-up solution.

- A procedure for testing clean-up solutions for dissolving various particulate bridging agent was developed as follows: 0.5 cubic centimeters of the particulate bridging agent tested are added to a 50 milliliter vial. The vial is then filled with clean-up solution, capped and placed in a 150° water bath for 24 hours. Thereafter, the solids in the vial are filtered using a preweighed filter. The filter with the solids thereon is dried and weighed to determine the weight of the undissolved solids. The solubility of the particulate bridging agent is then calculated in percent of solids dissolved.

- 20 Several bridging agents and clean-up solutions were tested using the above described procedure, and the results of the testing are given in Table I below.

23 51

TABLE I
Dissolution Of Particulate Solid
Bridging Agents With Ammonium Salt Solutions

Particulate Bridging Agent	Aqueous Ammonium Salt Clean-Up Solution	Solubility, % Dissolved
Magnesium Oxychloride	4 M Ammonium Chloride	99.2
Magnesium Oxysulfate	4 M Ammonium Chloride	99.6

Example 2

5 Wells are often cleaned up using a post-gravel pack treatment under dynamic conditions. A variety of clean-up solutions were prepared in the laboratory containing water and ammonium chloride or a chelating agent or both ammonium chloride and a chelating agent. The clean-up solutions were neutralized to a pH of 7 with a 50% by weight sodium hydroxide solution. 50 milliliters of each clean-up solution were
10 combined with 1 gram amounts of particulate magnesium potassium phosphate and the resulting mixtures were observed while being stirred with heat to determine if the magnesium potassium phosphate was dissolved. The clean-up solution components and their quantities as well as the results of the tests are given in Table II below.

24 52

TABLE II
Solubility Of Magnesium Potassium Phosphate In Various Clean-Up Solutions

No.	Water, ml	Clean-Up Solution		Observations
		Ammonium Chloride, grams	Chelating Agent Used/grams	
1	50	8	DTPA ¹ /3.1	Dissolved in 45 minutes
2	50	8	DCTA ² /2.6	Dissolved in 10 minutes
3	50	none	DTPA ¹ /3.1	Dissolved in 30 minutes
4	50	none	DCTA ² /2.6	Dissolved in 30 minutes
5	50	8	EDTA Salt ³ /2.5	Dissolved in 3 minutes
6	50	none	EDTA Salt ⁴ /2.8	Dissolved in 3 minutes
7	50	none	NTA ⁵ /1.5	Dissolved in 3 minutes
8	50	none	NTA Salt ⁶ /2.1	Dissolved in 20 minutes

¹ Diethylenetriaminepentaacetic acid
² Trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid
³ Diammonium ethylenediaminetetraacetate
⁴ Disodium ethylenediaminetetraacetate
⁵ Nitrilotriacetic acid
⁶ Trisodium nitrilotriacetate

10 From Table II it can be seen that the various clean-up solutions readily dissolve particulate magnesium potassium phosphate.

Example 3

15 A number of aqueous clean-up solutions containing various hydrolyzable esters and a chelating agent were prepared. 50 milliliter portions of the clean-up solutions were placed in contact with 1 gram of magnesium potassium phosphate (MgKPO₄·H₂O) and the times required for the magnesium potassium phosphate to dissolve were determined. The clean-up solution components and their quantities as well as the results of the tests are given in Table III below.

85 53

TABLE III
Solubility Of Magnesium Potassium Phosphate In Additional Clean-Up Solutions

No.	Water, m/s	Clean-Up Solution		Observation
		Ester	Chelating Agent	
1	50	2g triethyl citrate	4.4 g sodium citrate	Dissolved in 24 hrs
2	50	3 g dimethyl phthalate	4.4 g sodium citrate	Dissolved in 48 hrs
3	50	2.6 g dimethyl glutarate	4.4 g sodium citrate	Dissolved in 48 hrs
4	50	3 g DBE ¹	4.4 g sodium citrate	Dissolved in 72 hrs

¹DBE (dibasic esters) is a mixture of dimethylglutarate, dimethyl succinate and dimethyl adipate.

From Table III, it can be seen that the clean-up solutions dissolved the magnesium
5 potassium phosphate.

Thus, the present invention is well adapted to carry out the objects and attain the
ends and advantages mentioned as well as those which are inherent therein. While
numerous changes can be made by those skilled in the art, such changes are encompassed
within the spirit of this invention as defined by the appended claims.

10 What is claimed is:

26 54

1. In a well drilling or servicing fluid for use in producing formations and
5 which deposits filter cake therein containing water, a water soluble salt and a particulate
solid bridging agent, the improvement wherein said particulate solid bridging agent
comprises a chemically bonded ceramic oxychloride cement, magnesium oxysulfide
cement, magnesium potassium phosphate hexahydrate, magnesium hydrogen phosphate
trihydrate and magnesium ammonium phosphate hexahydrate which is dissolvable by an
10 aqueous clean-up solution containing a mild organic acid, a hydrolyzable ester, an
ammonium salt, a chelating agent or a mixture of an ammonium salt and a chelating
agent.

2. The fluid of claim 1 wherein said particulate solid bridging agent is
15 comprised of magnesium oxychloride cement.

3. The fluid of claim 2 wherein said bridging agent includes an oxidizer or
other breaker encapsulated therein for breaking up polymer in said filter cake deposited
by said fluid.

4. The fluid of claim 3 wherein said oxidizer or other breaker is selected
from the group consisting of magnesium peroxide, magnesium peroxydiphosphate,
strontium peroxide, barium peroxide, calcium peroxide, magnesium perborate, barium
bromate and mixtures thereof.

27 55

5. The fluid of claim 1 which further comprises an oxidizer or other breaker for breaking up polymer in said filter cake deposited by said fluid which is activated by said clean-up solution.

5 6. The fluid of claim 5 wherein said oxidizer or other breaker is selected from the group consisting of magnesium peroxide, magnesium peroxydiphosphate, strontium peroxide, barium peroxide, calcium peroxide, magnesium perborate, barium bromate and mixtures thereof.

10 7. The fluid of claim 5 wherein said oxidizer or other breaker is magnesium peroxide.

8. The fluid of claim 1 wherein said water soluble salt is selected from the group consisting of sodium chloride, sodium bromide, sodium acetate, sodium formate,
15 sodium citrate, potassium chloride, potassium formate, cesium formate, calcium chloride, calcium bromide and mixtures thereof.

9. The fluid of claim 1 which further comprises a fluid loss control agent selected from the group consisting of starch, starch ether derivatives,
20 hydroxyethylcellulose, cross-linked hydroxyethylcellulose and mixtures thereof.

57

15. The fluid of claim 1 wherein said clean-up solution contains an ammonium salt and said ammonium salt is ammonium chloride.

16. The fluid of claim 1 wherein said clean-up solution contains a chelating agent and said chelating agent is selected from the group consisting of ethylenediaminetetraacetic acid and salts thereof, nitrilotriacetic acid and salts thereof, diethylenetriaminepentaacetic acid and salts thereof, trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid and salts thereof, citric acid and salts thereof, diglycolic acid and salts thereof, phosphoric acid and salts thereof, aspartic acid and its polymers and mixtures thereof.

17. The fluid of claim 16 wherein said chelating agent is ethylenediaminetetraacetic acid and salts thereof.

18. A method of removing filter cake from the walls of a well bore penetrating a producing formation deposited therein by a drilling or servicing fluid comprised of water, a water soluble salt and a particulate solid bridging agent comprising the steps of:

(a) utilizing as the particulate solid bridging agent in said drilling or servicing fluid a chemically bonded ceramic selected from the group consisting of magnesium oxychloride cement, magnesium oxysulfide cement, magnesium potassium phosphate hexahydrate, magnesium hydrogen phosphate trihydrate and magnesium ammonium phosphate hexahydrate which is dissolvable in an aqueous clean-up solution

containing a mild organic acid, a hydrolyzable ester, an ammonium salt, a chelating agent or an ammonium salt and a chelating agent; and

(b) contacting said filter cake with said clean-up solution for a period of time such that said bridging agent is dissolved thereby.

5

19. The method of claim 18 wherein said bridging agent is comprised of magnesium oxychloride cement.

20. The method of claim 18 wherein said bridging agent includes an oxidizer or other breaker encapsulated therein for breaking up polymer in said filter cake deposited by said fluid.

21. The method of claim 20 wherein said oxidizer or other breaker is selected from the group consisting of magnesium peroxide, magnesium peroxydiphosphate, strontium peroxide, barium peroxide, calcium peroxide, magnesium perborate, barium bromate and mixtures thereof.

22. The method of claim 18 wherein said drilling or servicing fluid further comprises an oxidizer or other breaker for breaking up polymer in said filter cake which is activated by said clean-up solution.

8+ 59 62

23. The method of claim 22 wherein said oxidizer or other breaker is selected from the group consisting of magnesium peroxide, magnesium peroxydiphosphate, strontium peroxide, barium peroxide, calcium peroxide, magnesium perborate, barium bromate and mixtures thereof.

5

24. The method of claim 22 wherein said oxidizer or other breaker is magnesium peroxide.

25. The method of claim 18 wherein said water soluble salt in said drilling or servicing fluid is selected from the group consisting of sodium chloride, sodium bromide, sodium acetate, sodium formate, sodium citrate, potassium chloride, potassium formate, cesium formate, calcium chloride, calcium bromide and mixtures thereof.

26. The method of claim 18 wherein clean-up solution contains a mild organic acid selected from the group consisting of acetic acid, citric acid, adipic acid and glutaric acid.

27. The method of claim 18 wherein said clean-up solution contains a hydrolyzable ester selected from the group consisting of triethyl citrate, dimethyl glutarate, dimethyl succinate and dimethyl adipate.

27 63
60

28. The method of claim 18 wherein said clean-up solution contains an ammonium salt and said ammonium salt has the formula



wherein R is an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atoms, n is an integer from 0 to 3
5 and X is an anionic radical selected from halogens, nitrate, citrate, acetate, sulfate, phosphate and hydrogen sulfate.

29. The method of claim 18 wherein said clean-up solution contains an ammonium salt and said ammonium salt is selected from the group consisting of
10 ammonium chloride, ammonium bromide, ammonium nitrate, ammonium citrate, ammonium acetate and mixtures thereof.

30. The method of claim 18 wherein said clean-up solution contains an ammonium salt and said ammonium salt is ammonium chloride.
15

31. The method of claim 18 wherein said clean-up solution contains a chelating agent and said chelating agent is selected from the group consisting of ethylenediaminetetraacetic acid and salts thereof, nitrilotriacetic acid and salts thereof, diethylenetriaminepentaacetic acid and salts thereof, trans-1,2-diaminocyclohexane-
20 N,N,N',N'-tetraacetic acid and salts thereof, citric acid and salts thereof, diglycolic acid and salts thereof, phosphoric acid and salts thereof, aspartic acid and its polymers and mixtures thereof.

32. The method of claim 18 wherein said chelating agent is ethylenediaminetetraacetic acid and salts thereof.

33. A method of removing filter cake from the walls of a well bore penetrating
5 a producing formation deposited therein by a drilling or servicing fluid comprising the steps of:

(a) using as the drilling or servicing fluid, a fluid comprised of water, a water soluble salt selected from the group consisting of sodium chloride, sodium bromide, potassium chloride, calcium chloride, calcium bromide and mixtures thereof, a
10 fluid loss control agent comprised of starch, a hydratable polymer solids suspending agent comprised of xanthan and a particulate solid bridging agent selected from the group consisting of magnesium oxychloride cement, magnesium oxysulfide cement, magnesium potassium phosphate hexahydrate, magnesium hydrogen phosphate trihydrate, and magnesium ammonium phosphate hexahydrate which is soluble in an aqueous clean-up
15 solution containing a mild organic acid, a hydrolyzable ester, an ammonium salt, a chelating agent or an ammonium salt and a chelating agent; and

(b) contacting said filter cake with said clean-up solution for a period of time such that said bridging agent is dissolved thereby.

20 34. The method of claim 33 wherein said bridging agent is comprised of magnesium oxychloride cement.

34 62 65

35. The method of claim 33 wherein said bridging agent includes an oxidizer or other breaker encapsulated therein for breaking up polymer in said filter cake deposited by said fluid.

5 36. The method of claim 35 wherein said oxidizer or other breaker is selected from the group consisting of magnesium peroxide, magnesium peroxydiphosphate, strontium peroxide, barium peroxide, calcium peroxide, magnesium perborate, barium bromate and mixtures thereof.

10 37. The method of claim 33 wherein said drilling or servicing fluid further comprises an oxidizer or other breaker for breaking up polymer in said filter cake which is activated by said clean-up solution.

15 38. The method of claim 37 wherein said oxidizer or other breaker is selected from the group consisting of magnesium peroxide, magnesium peroxydiphosphate, strontium peroxide, barium peroxide, calcium peroxide, magnesium perborate, barium bromate and mixtures thereof.

20 39. The method of claim 37 wherein said oxidizer or other breaker is magnesium peroxide.

35 63 66

40. The method of claim 33 said clean-up solution contains an ammonium salt, a chelating agent or an ammonium salt and a chelating agent, and said ammonium salt is ammonium chloride.

5 41. The method of claim 40 wherein said chelating agent is ethylenediaminetetraacetic acid and salts thereof.

09/09/2004 13:55:25

36-67
64

HES 99.0371U1P1

Abstract of the Disclosure

- 5 Well drilling and servicing fluids for use in producing formations and methods of removing filter cake therefrom are provided. The methods basically comprise using a drilling or servicing fluid basically comprised of water, a water soluble salt and a particulate solid bridging agent selected from magnesium oxychloride cement, magnesium oxysulfate cement, magnesium potassium phosphate hexahydrate,
- 10 magnesium hydrogen phosphate trihydrate and magnesium ammonium phosphate hexahydrate. Thereafter, the filter cake deposited by the drilling or servicing fluid is contacted with an aqueous clean-up solution for a period of time such that the bridging agent is dissolved thereby.

Please type a plus sign (+) inside this box → ☐

PTO/SB/01 (10-00)

Approved for use through 10/31/2002. OMB 0851-0032

U.S. Patent and Trademark Office, U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number

DECLARATION FOR UTILITY OR DESIGN PATENT APPLICATION (37 CFR 1.63) ☒ Declaration Submitted with Initial Filing OR ☐ Declaration Submitted after Initial Filing (surcharge (37 CFR 1.16 (e)) required)	Attorney Docket Number	HES 99.0371U1P1
	First Named Inventor	Bradley L. Todd
	COMPLETE IF KNOWN	
	Application Number	/
	Filing Date	
	Group Art Unit	
	Examiner Name	

As a below named inventor, I hereby declare that:

My residence, mailing address, and citizenship are as stated below next to my name.

I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled:

Well Drilling And Servicing Fluids and Methods of Removing Filter
Cake Deposited Thereby

(Title of the Invention)

the specification of which

☒ is attached hereto

OR

☐ was filed on (MM/DD/YYYY)

as United States Application Number or PCT International

Application Number

and was amended on (MM/DD/YYYY)

(if applicable).

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above identified specification, including the claims, as amended by any amendment specifically referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in 37 CFR 1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT international filing date of the continuation-in-part application.

I hereby claim foreign priority benefits under 35 U.S.C. 119(a)-(d) or 365(b) of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate, or 365(a) of any PCT international application which designated at least one country other than the United States of America, listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent or inventor's certificate, or any PCT international application having a filing date before that of the application on which priority is claimed.

Prior Foreign Application Number(s)	Country	Foreign Filing Date (MM/DD/YYYY)	Priority Not Claimed	Certified Copy Attached?	
				YES	NO
none			☐ ☐ ☐ ☐	☐ ☐ ☐ ☐	☐ ☐ ☐ ☐

☐ Additional foreign application numbers are listed on a supplemental priority data sheet PTO/SB/02B attached hereto:

I hereby claim the benefit under 35 U.S.C. 119(e) of any United States provisional application(s) listed below.

Application Number(s)	Filing Date (MM/DD/YYYY)	☐ Additional provisional application numbers are listed on a supplemental priority data sheet PTO/SB/02B attached hereto.
none		

[Page 1 of 2]

Burden Hour Statement: This form is estimated to take 21 minutes to complete. Time will vary depending upon the needs of the individual case. Any comments on the amount of time you are required to complete this form should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231

Please type a plus sign (+) inside this box → ☐

PTO/SB/01 (10-00)

Approved for use through 10/31/2002. OMB 0651-0032

U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

DECLARATION — Utility or Design Patent Application

Direct all correspondence to:

☐ Customer Number
or Bar Code Label

OR ☒

Correspondence address below

Name Robert A. Kent

Address Halliburton Energy Services

Address P.O. Box 1431

City Duncan

State OK

ZIP 73536-0440

Country U.S.

Telephone 580-251-3125

Fax 580-251-3917

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under 18 U.S.C. 1001 and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

NAME OF SOLE OR FIRST INVENTOR :

☐ A petition has been filed for this unsigned inventor

Given Name

Bradley L.

Family Name

Todd

(first and middle (if any))

Inventor's
Signature

Bradley L. Todd

Date 01/08/01

Residence: City

Duncan

State OK

Country U.S.

Citizenship U.S.

Mailing Address 1810 Windsor Drive

Mailing Address

City Duncan

State OK

ZIP 73533

Country U.S.

NAME OF SECOND INVENTOR:

☐ A petition has been filed for this unsigned inventor

Given Name

(first and middle (if any))

Family Name

or Surname

Inventor's
Signature

Date

Residence: City

State

Country

Citizenship

Mailing Address

Mailing Address

City

State

ZIP

Country

☐ Additional inventors are being named on the _____ supplemental Additional Inventor(s) sheet(s) PTO/SB/02A attached hereto.

Please type a plus sign (+) inside this box → ☐

PTO/SB/02C (3-97)
Approved for use through 9/30/98. OMB 0651-0032

Patent and Trademark Office, U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a
valid OMB control number

32 67

DECLARATION

REGISTERED PRACTITIONER INFORMATION (Supplemental Sheet)

Name	Registration Number	Name	Registration Number
Halliburton Energy Services, Inc. Practitioners		McAfee & Taft Practitioners	
Paul I. Herman	37,349	C. Clark Dougherty, Jr.	24,208
William M. Imwalle	35,904	Clifford C. Dougherty, III	32,607
Robert A. Kent	28,626	E. Harrison Gilbert, III	29,256
Michael D. McCully	29,566	Neal R. Kennedy	31,383
Craig W. Roddy	36,256	Michael J. LaBrie	39,507
William E. Shull	29,438	Anthony L. Rahhal	37,562
		Wendell Pay Guffey	31,762
		Jean L. Pinkston	245,014

Burden Hour Statement: This form is estimated to take 0.4 hours to complete. Time will vary depending upon the needs of the individual case. Any comments on the amount of time you are required to complete this form should be sent to the Chief Information Officer, Patent and Trademark Office, Washington, DC 20231. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231.

19756951.010901

FLUIDOS DE SERVICIO Y PERFORACION DE POZO Y LOS METODOS DE SEPARAR LA TORTA DE FILTRO DEPOSITADA POR LOS MISMOS

RESUMEN DE LA REVELACION

Se suministran fluidos para el servicio y la perforación de pozos para utilizarse en las formaciones de producción así como los métodos de separar la torta de filtro de los mismos. Básicamente, los métodos comprenden la utilización de un fluido de servicio o perforación básicamente compuesto por agua, una sal soluble en agua y un agente de conexión sólido, en partículas, seleccionado a partir de cemento de oxiclورو magnésico, cemento de oxisulfato magnésico, hexahidrato de fosfato magnésico-potásico, trihidrato de fosfato de magnesio e hidrógeno y hexahidrato de fosfato magnésico amónico. A partir de entonces, la torta de filtro depositada por el fluido de servicio o perforación es contactada con una solución acuosa de limpieza, durante un periodo de tiempo tal que el agente de conexión se disuelve.

FLUIDOS DE SERVICIO Y PERFORACION DE POZO Y LOS METODOS DE SEPARAR LA TORTA DE FILTRO DEPOSITADA POR LOS MISMOS

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a los fluidos de servicio y perforación de pozos utilizados en las formaciones de producción y la separación de la torta de filtro depositada por los fluidos en las formaciones.

2. Descripción del Arte Precedente.

Es bien conocida la utilización de fluidos para la perforación o el servicio de las formaciones productoras de hidrocarburos penetradas por pozos de perforación. Los fluidos de perforación son utilizados cuando los pozos son perforados en formaciones de producción para minimizar el daño a la permeabilidad de las formaciones y su capacidad de producir hidrocarburos. Los fluidos de servicio son utilizados cuando las operaciones de terminación son conducidas en las formaciones de producción y cuando se conducen operaciones de alteración de las formaciones. Los fluidos de servicio y perforación depositan una torta de filtro sobre las paredes del recinto del pozo dentro de las formaciones de producción, lo cual impide que los fluidos de servicio y perforación se pierdan en las formaciones e impide que los sólidos entren en las porosidades de las formaciones de producción. Después de haberse completado la perforación o el servicio de una formación productora, la torta de filtro es separada antes de poner a producir la formación.

En el pasado, la separación de la torta de filtro de una formación de producción ha sido lograda mediante la inclusión de un agente de conexión sólido, en partículas, soluble en ácido, en el fluido de perforación o de servicio para conexión sobre los poros de la formación. La torta de filtro formada por el fluido de servicio o perforación, que incluye un agente de conexión soluble en ácido y un agente de suspensión polimérico, hasta ahora había sido contactada con una

48
70

solución fuertemente ácida y la solución ácida se había dejado en contacto con la torta de filtro por un período de tiempo suficiente para disolver las partículas de conexión y el polímero. A pesar de los esfuerzos por evitarlo, la solución fuertemente ácida con frecuencia corroía las superficies metálicas y los equipos de terminación, tales como tamices de arena, ocasionando su pronta falla. La solución ácida también muchas veces era incompatible con la formación productora, causando daños a la misma.

El agente de conexión sólido, en partículas, soluble en agua ha sido utilizado en los fluidos de servicio o perforación y la torta de filtro contentiva del agente de conexión soluble en agua ha sido contactada con una solución salina acuosa que está subsaturada con respecto a las partículas de conexión solubles en agua. Sin embargo, dichas soluciones acuosas subsaturadas requieren de un período de tiempo relativamente largo para disolver las partículas, principalmente debido a los agentes de suspensión poliméricos incluidos en los fluidos de servicio o perforación. O sea, el polímero o los polímeros presente(s) en la torta de filtro rinden partículas de conexión solubles en agua a partir de la solución acuosa.

A fin de separar los materiales poliméricos en la torta de filtro y, de esta manera, permitir que el agente de conexión en la torta de filtro sea disuelto por las soluciones acuosas, un peróxido metálico, tal como un peróxido de metal alcalinotérreo, peróxido de zinc o similar, ha sido incluido en el fluido de perforación y servicio. El peróxido de metal es depositado en la torta de filtro junto con el agente de conexión. Durante el proceso de separación de la torta de filtro, una solución de ácido mineral es colocada en contacto con la torta de filtro que activa el peróxido de metal por lo cual causa que los materiales poliméricos en la torta de filtro se descompongan. Luego, la torta de filtro es contactada con una solución acuosa subsaturada para disolver la torta de filtro. En general, el tiempo requerido para que el peróxido de metal y la solución de ácido mineral desintegren los polímeros y para que la solución acuosa subsaturada disuelva el agente de conexión ha sido relativamente extenso, haciendo costoso al proceso y sometiendo a las herramientas

y sometiendo a las partes metálicas en contacto con la solución de ácido mineral a la corrosión por el ácido.

De esta manera, existen necesidades que persisten en cuanto a fluidos mejorados para el servicio y la perforación de pozos y de métodos de separar la torta de filtro depositada por los fluidos de las formaciones de producción.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente Invención proporciona fluidos de servicio y perforación de pozo para utilizarse en formaciones de producción, los cuales llenan las necesidades antes descritas y solucionan las deficiencias del arte precedente. Más específicamente, la presente Invención provee de fluidos de servicio y perforación que incluyen agentes de conexión que tienen las propiedades deseadas y que pueden ser separados fácilmente sin el empleo de soluciones de limpieza que contengan ácidos minerales fuertes.

Los fluidos de servicio y perforación de esta invención están básicamente compuestos por agua, una sal soluble en agua y un agente de conexión sólido en partículas. El agente de conexión sólido en partículas es un compuesto inorgánico sintetizado, el cual puede ser disuelto por una solución acuosa limpiadora conteniendo de un ácido orgánico suave, un éster hidrolizable, una sal de amonio, un agente quelante o una mezcla de una sal de amonio y un agente quelante. El agente de conexión inorgánico es sintetizado a partir de una clase de materiales generalmente referidos como compuestos cerámicos químicamente enlazados. El agente de conexión inorgánico sintetizado puede incluir materiales de peso para aumentar o disminuir la densidad del agente de conexión conforme requerido por las condiciones del pozo y/o algunos materiales de relleno para disminuir la cantidad de solución limpiadora requerida. El fluido de servicio y perforación o el agente de conexión o la solución limpiadora también pueden incluir un peróxido de metal u otro oxidante o agente desintegrador que funcione para oxidar y desintegrar el polímero en la torta de filtro depositada por el fluido.

La presente invención también proporciona métodos para separar la torta de filtro de las paredes de los pozos de perforación que penetran las formaciones productoras y que allí es depositada por los fluidos de servicio o perforación. Los métodos incluyen utilizar, como agente de conexión sólido en partículas en el fluido de perforación o servicio, un compuesto inorgánico sintetizado que puede ser disuelto en una solución acuosa limpiadora contentiva de un ácido orgánico suave, un éster hidrolizable, una sal de amonio, un agente quelante o una mezcla de una sal de amonio y un agente quelante. La torta de filtro formada por el fluido de servicio o perforación es contactada por una solución limpiadora por un periodo de tiempo tal que disuelve el agente de conexión. En un método preferido, el agente de conexión es una cerámica químicamente enlazada seleccionada a partir de cemento de oxiduro magnésico, cemento de oxisulfato magnésico, hexahidrato de fosfato magnésico-potásico, trihidrato de fosfato de magnesio e hidrógeno y hexahidrato de fosfato magnésico amónico. Como se mencionara, el agente de conexión puede incluir materiales de peso y/o algunos materiales de relleno. El fluido de servicio y perforación, el agente de conexión o la solución limpiadora acuosa también pueden incluir un oxidante o desintegrador que funcione para desintegrar el polímero en la torta de filtro.

Por lo tanto, un objetivo general de la presente invención es el proporcionar fluidos de servicio y perforación mejorados para utilizarse en las formaciones de producción y los métodos para separar la torta de filtro de los mismos.

Las demás características, ventajas y objetivos de la presente invención serán rápidamente aparentes para aquellos versados en el arte al considerar la descripción de las formas de ejecución que se especifican a continuación.

Descripción de las Formas de ejecución Preferidas

La presente invención proporciona fluidos mejorados para el servicio y perforación de pozos para utilizarse en formaciones de producción, los cuales depositan una torta de filtro que puede ser rápidamente separada sin el empleo de ácidos minerales fuertes u otros productos químicos peligrosos. Los fluidos de

servicio o perforación de pozo de esta invención están básicamente compuestos por agua, una sal soluble en agua y un agente de conexión sólido en partículas. El agente de conexión sólido en partículas es un compuesto inorgánico sintetizado del tipo generalmente referido como cerámica químicamente enlazada. El agente de conexión sólido en partículas es soluble en una solución limpiadora acuosa contentiva de un ácido orgánico suave, un éster hidrolizable, una sal de amonio, un agente quelante o una mezcla de una sal de amonio y un agente quelante. Cuando se requiere, opcionalmente se puede incluir en los fluidos de servicio y perforación de pozos un agente fluido de control de pérdida y/o un agente sólido de suspensión del polímero hidratable.

La sal soluble en agua en los fluidos de perforación y servicio de esta invención puede ser una o más de cloruro de sodio, bromuro de sodio, acetato de sodio, formato de sodio, citrato de sodio, cloruro de potasio, formato de potasio, formato de cesio, cloruro de calcio, bromuro de calcio y las mezclas de los mismos. Se pueden emplear las salmueras comunes de los yacimientos petrolíferos en los fluidos de perforación y servicio en lugar del agua y de la sal soluble en agua. Con frecuencia se prefieren las salmueras de los yacimientos petrolíferos debido a su rápida disponibilidad en los yacimientos petrolíferos.

Se puede emplear una variedad de agentes de control de la pérdida de fluido en los fluidos de perforación y servicio incluyendo, mas sin limitarse a ellos, almidón, derivados de éter de almidón, hidroxietilcelulosa, hidroxietilcelulosa entre cruzada y mezclas de los mismos. De éstos, el almidón es el preferido. Cuando se utiliza, el agente de control de pérdida de fluido es generalmente incluido en la solución salina o salmuera en una cantidad en el rango desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 2% en peso de solución salina o salmuera, más preferiblemente en el rango desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 1,3% y todavía más preferiblemente aproximadamente 1,3%.

También se puede emplear una variedad de agentes de suspensión de polímero sólidos hidratables incluyendo, mas sin limitarse a ellos, biopolímeros tales como xantano y succinoglicón, derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa y

74

guar y sus derivados tales como hidroxipropil guar. De ellos, el xantano es el preferido. Cuando se emplea, el polímero hidratable es generalmente incluido en el fluido de perforación y servicio en una cantidad en el rango que alcanza desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 0,6% en peso de la solución salina o salmuera, más preferiblemente en el rango desde aproximadamente 0,13% hasta aproximadamente 0,16% y todavía más preferiblemente aproximadamente 0,13%.

De acuerdo con esta invención, los agentes de conexión sólidos en partículas son compuestos inorgánicos sintetizados del tipo generalmente referido como cerámicas químicamente enlazadas que son sustancialmente insolubles en agua mas son sustancialmente solubles en la solución limpiadora acuosa utilizada. Ejemplos de dichas cerámicas químicamente enlazadas incluyen, mas sin limitarse a ellas, cemento de oxiclورو magnésico, cemento de oxisulfato magnésico, trihidrato de fosfato de magnesio e hidrógeno, hexahidrato de fosfato magnésico-potásico y hexahidrato de fosfato magnésico amónico.

El cemento de oxiclورو magnésico se prepara mezclando óxido de magnesio, cloruro de magnesio y agua. El oxisulfato magnésico se prepara mezclando óxido de magnesio, sulfato de magnesio y agua. El trihidrato de fosfato de magnesio e hidrógeno es preparado mezclando óxido de magnesio, ácido fosfórico y agua. El hexahidrato de fosfato magnésico potásico es preparado mezclando óxido de magnesio, fosfato monopotásico y agua. El fosfato magnésico amónico se prepara mezclando óxido de magnesio, fosfato monoamónico y agua.

Se pueden agregar otros materiales a los compuestos cerámicos antes descritos para lograr los resultados o las propiedades deseadas. Por ejemplo, se pueden incluir los materiales de peso en partículas tales como barita, óxido de hierro y óxido de manganeso. Conforme antes mencionado, los oxidantes y otros desintegradores de polímero también pueden ser incluidos. Muchos otros aditivos útiles serán sugeridos por si mismos para los versados en el arte.

El agente de conexión utilizado en el fluido de perforación o servicio generalmente se incluye en una cantidad desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente 60% en peso de una solución salina acuosa o salmuera, más

preferiblemente en el rango desde aproximadamente 10% hasta aproximadamente 27% y todavía más preferiblemente aproximadamente 14%.

Tal como entenderán aquellos versados en el arte, el agente de conexión sólido en partículas es depositado por el fluido de perforación y servicio en las paredes del recinto del pozo, en la zona de producción que está siendo perforada o servida, junto con las otras partículas sólidas y los polímeros en gel para control de la pérdida de fluido, los polímeros del agente de suspensión y similares. Al completarse la operación de perforación o servicio se introduce una solución limpiadora acuosa que contiene un ácido orgánico suave, un éster hidrolizable, una sal de amonio, un agente quelante o una mezcla de sal de amonio y un agente quelante en el recinto del pozo por lo cual se disuelve el agente el agente de conexión sólido en partículas de la torta de filtro.

El fluido de perforación y servicio o el agente de conexión o la solución limpiadora puede contener un oxidante u otro desintegrados que funcione para oxidar y desintegrar los aditivos poliméricos para control de la pérdida de fluido, los agentes de suspensión y similares en la torta de filtro. La desintegración de los materiales poliméricos permite que el agente de conexión sólido en partículas sea disuelto por la solución limpiadora en un período de tiempo más corto. En general, se puede emplear cualquier oxidante u otro desintegrados que pueda depositarse con la torta de filtro y sea sustancialmente inactivo hasta que se contacte con una solución limpiadora acuosa en el fluido de perforación y servicio o en el agente de conexión. Por ejemplo, los oxidantes que son sustancialmente insolubles en agua mas son solubles en la solución limpiadora pueden ser utilizados. También pueden utilizarse los oxidantes u otros desintegradores que pueden ser encapsulados con un material que sea insoluble en agua mas soluble en la solución limpiadora o que puedan ser encapsulados en el agente de conexión.

Varios oxidantes y desintegradores que pueden ser incorporados en el agente de conexión sólido en partículas cuando se prepara incluyen, mas no se limitan a, peróxido de hidrógeno, persulfato de amonio, persulfato de sodio, permanganato de potasio, bromato de sodio, perborato de sodio, yodato de potasio, periodato de

potasio, clorito de sodio, hipoclorito de sodio, hipoclorito de litio, hipoclorito de calcio, enzimas de xantansa y enzimas de amilasa.

Varlos oxidantes y desintegradores sustancialmente insolubles que pueden ser utilizados en el fluido de perforación y servicio incluyen, mas sin limitarse a ellos, peróxido de magnesio, peroxidifosfato de magnesio, peróxido de estroncio, peróxido de bario, peróxido de calcio, perborato de magnesio, bromato de bario y mezclas de los mismos.

El oxidante o desintegrador utilizado es generalmente incluido en el fluido de perforación y servicio en una cantidad en el rango desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 6% en peso de la solución salina acuosa o salmuera, más preferiblemente en el rango desde aproximadamente 0,3% hasta aproximadamente 3% y todavía más preferiblemente aproximadamente 0,3%.

Conforme antes mencionado, la solución limpiadora acuosa puede contener un ácido orgánico suave. Ejemplos de dichos ácidos adecuados incluyen, mas sin limitarse a ellos, ácido acético, ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico y ácido glutárico. Cuando se emplea, el ácido orgánico suave es generalmente incluido en la solución limpiadora acuosa en una cantidad en un rango desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 5% en peso de la solución, más preferiblemente desde aproximadamente 0,5% hasta aproximadamente 2% y todavía más preferiblemente desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 1,5%.

Los ejemplos de ésteres hidrolizables que pueden ser empleados incluyen, mas sin limitarse a ellos, trietil citrato, dimetil glutarato, dimetil succinato y dimetil adipato. Cuando se emplea, el éster hidrolizable es generalmente incluido en la solución limpiadora acuosa en una cantidad en el rango desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 20% en peso de solución, más preferiblemente desde aproximadamente 0,5% hasta aproximadamente 5% y todavía más preferiblemente desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 3%.

La sal de amonio utilizada en la solución limpiadora acuosa puede ser una o más sales de amonio que tienen la siguiente fórmula:



Donde R es un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, n es un entero desde 0 hasta 3 y X es un radical aniónico seleccionado a partir de halógeno, nitrato, citrato, acetato, sulfato, fosfato y sulfato de hidrógeno.

Los ejemplos de sales de amonio adecuadas incluyen, mas sin limitarse a ellas, cloruro de amonio, bromuro de amonio, nitrato de amonio, citrato de amonio dibásico, acetato de amonio y las mezclas de los mismos. La sal de amonio utilizada es generalmente incluida en la solución limpiadora en una cantidad en el rango desde aproximadamente 3% hasta aproximadamente 25% en peso de agua, más preferiblemente en el rango desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente 14% y todavía más preferiblemente 5%.

Se puede utilizar una variedad de agentes quelantes en la solución acuosa limpiadora para disolver los agentes de conexión anteriormente descritos. El término "agente quelante" como aquí se emplea significa un producto químico que formará un complejo soluble-agua con la porción catiónica del agente de conexión que será disuelto. Varios agentes quelantes pueden ser utilizados incluyendo, mas sin limitarse a ellos, ácido etilendiaminatetraacético (EDTA) y las sales del mismo, ácido nitrilotriacético (NTA) y las sales del mismo, ácido dietilentriaminapentaacético (DTPA) y las sales del mismo, ácido trans-1,2-diaminociclohexano, N,N,N',N'-tetraacético (DCTA) y las sales del mismo, el ácido cítrico y las sales del mismo, el ácido diglicólico y las sales del mismo, el ácido fosfónico y las sales del mismo, el ácido aspártico y sus polímeros y las mezclas de ellos. En general, el agente quelante se utiliza en la solución limpiadora acuosa en una cantidad en el rango que alcanza desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 40% en peso de solución, más preferiblemente en el rango desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente 20% y todavía más preferiblemente aproximadamente 20%. La solución limpiadora también puede incluir, opcionalmente, uno o mas de los oxidantes u otros desintegradores antes descritos para oxidar y desintegrar los materiales poliméricos en la torta de filtro.

Como ya se mencionara, las sales de amonio y los agentes quelantes pueden ser utilizados solos o juntos, dependiendo del agente de conexión particular

utilizado. Como también ya se mencionara, después que se ha completado la perforación o el servicio de una formación de producción, la solución limpiadora es introducida en la formación de producción en contacto con la torta de filtro allí depositada. Se deja que la solución limpiadora continúe en contacto con la torta de filtro por un período de tiempo suficiente para que el polímero gelificado en la torta de filtro se desintegre y el agente de conexión se disuelva. Luego, la formación puede ser puesta en producción para separar la torta de filtro restante.

De ser necesario, se puede circular una solución de lavado adecuada a través del pozo de perforación en la formación de producción para lavar la torta de filtro restante de las paredes del recinto del pozo. En general, la solución de lavado utilizada deberá ser una solución acuosa que no afecte de manera adversa la permeabilidad de la formación productora contentiva de hidrocarburo. De esta manera, la solución de lavado puede ser una solución acuosa contentiva de una o más sales que inhiben la hinchazón y/o la dispersión de las partículas dentro de la formación, tal como cloruro de potasio, cloruro de sodio, cloruro de amonio y cloruro de tetrametil amonio. De las sales anteriores, el cloruro de amonio es el preferido.

La sal de amonio, el agente quelante o la mezcla de sal de amonio y agente quelante utilizados en la solución limpiadora pueden ser entregados en solución, conforme antes descrito, o pueden ser encapsulados para retrasar la disolución de los sólidos de conexión hasta que se desee la limpieza de la torta de filtro. Otra técnica similar es general la sal y/o el agente in situ.

Se puede lograr un rompimiento retrasado de la torta de filtro utilizando un agente quelante que no disuelva las partículas del agente de conexión fuera de la presencia de una sal o sales de amonio. El agente quelante puede ser incluido en el fluido de perforación y servido y la sal de amonio utilizada puede ser entregada en forma encapsulada o generada in-situ. Otras varias técnicas conocidas por aquellos versados en el arte para suplir retrasos también pueden ser utilizadas, tales como la entrega del agente quelante como un éster que lentamente hidroliza a la forma quelante ácida, la utilización de un agente quelante que no sea efectivo a un pH particular e introduciendo un segundo agente con el fin de cambiar el pH a un nivel

87 79

en el cual la solución quelante disuelva las partículas de conexión y otras variaciones similares.

De acuerdo con los métodos de esta invención, la torta de filtro es separada de las paredes de un pozo de perforación que penetra una formación de producción. La torta de filtro es depositada en el recinto del pozo por medio de un fluido de perforación y servicio de esta invención, básicamente compuesto de agua, una sal soluble en agua y un agente de conexión sólido en partículas. Los métodos están compuestos básicamente de las siguientes etapas. El agente de conexión sólido en partículas utilizado en el fluido de perforación y servicio es un compuesto inorgánico sintético que se disuelve en una solución limpiadora acuosa contentiva de un ácido orgánico suave, un éster hidrolizable, una sal de amonio, un agente quelante o una mezcla de sal de amonio y un agente quelante. Después que el fluido de perforación y servicio es retirado del recinto del pozo, la torta de filtro que queda en las paredes del recinto del pozo, incluyendo el agente de conexión, es contactada con la solución limpiadora utilizada durante un período de tiempo tal que el agente de conexión es disuelto de esta manera. Como se mencionara, el fluido de perforación y servicio puede incluir un agente de control de la pérdida de fluido y un agente polimérico de suspensión de sólidos. Como se mencionara antes, el fluido de perforación y servicio, el agente de conexión en el mismo o la solución limpiadora acuosa pueden incluir un oxidante u otro agente desintegrador que oxida y desintegra el polímero gelificado en la torta de filtro. También, como ya se mencionara, después que la solución limpiadora desintegra el polímero gelificado en la torta de filtro y disuelve el agente de conexión que allí se encuentra, se puede utilizar una solución de lavado para separar la torta de filtro remanente de las paredes del recinto del pozo o la torta de filtro remanente puede ser separada poniendo a producir la formación.

Un método particularmente adecuado de esta invención para separar la torta de filtro de las paredes de un pozo de perforación que penetra una formación de producción allí depositada por un fluido de perforación y servicio está compuesto por las siguientes etapas. Se utiliza un fluido de perforación y servicio compuesto de

agua, una sal soluble en agua seleccionada del grupo compuesto por cloruro de sodio, bromuro de sodio, acetato de sodio, formato de sodio, citrato de sodio, cloruro de potasio, formato de potasio, formato de cesio, cloruro de calcio, bromuro de calcio y las mezclas de los mismos, o una o más salmueras contentiva(s) de dichas sales, un agente de control de la pérdida de fluido compuesto por almidón, un agente de suspensión de polímero sólido de xantano y un agente de conexión cerámico sólido en partículas, químicamente enlazado, seleccionado a partir de cemento de oxiclورو magnésico, cemento de oxisulfato magnésico, hexahidrato de fosfato magnésico-potásico, trihidrato de fosfato de magnesio e hidrógeno o hexahidrato de fosfato magnésico amónico, y un agente oxidante de peróxido de magnesio sólido en partículas que es activado por el contacto con una sal de amonio para oxidar y desintegra el polímero gelificado desintegrado en la torta de filtro. A partir de entonces, la torta de filtro producida por el fluido de perforación y servicio es contactada con una solución limpiadora acuosa contentiva de cloruro de amonio, un agente quelante o cloruro de amonio y un agente quelante por un período de tiempo tal que el polímero gelificado en la torta de filtro es oxidado y desintegrado por el peróxido de magnesio y el agente de conexión es disuelto por la solución limpiadora. De ser requerido, la solución limpiadora luego puede utilizarse para contactar las paredes del recinto del pozo y enjuagar cualquier resto de la torta de filtro o el resto de la torta de filtro puede ser separada poniendo a producir la formación. Conforme antes se mencionara, varios componentes del fluido de perforación y servicio y/o la solución limpiadora pueden ser entregados a la formación de producción en forma encapsulada o generados in situ.

A fin de ilustrar mejor los fluidos de perforación y servicio y los métodos de esta invención, se presentan los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Los pozos horizontales con frecuencia se completan utilizando los fluidos de servicio que incluyen agentes de conexión sólidos en partículas que son depositados como parte de la torta de filtro sobre las paredes de los pozos de perforación. Los

pozos se completan colocando sacos de grava y se dejan empaparse hasta que la torta de filtro se disuelve y retira. En un pozo horizontal típico terminado con un saco de grava en un pozo de perforación de $8 \frac{1}{2}$ " de diámetro con tamices de $5 \frac{1}{2}$ " de diámetro, la solubilidad de las partículas de conexión en la torta de filtro deberá estar en el rango que va desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 1,25 centímetros cúbicos de partículas de conexión por 100 centímetros cúbicos de solución limpiadora. Para partículas de conexión con gravedades específicas mayores que aproximadamente 0,6, ello significa que se disolverá desde aproximadamente 1,5 hasta aproximadamente 3 gramos de agente de conexión por 100 centímetros cúbicos de solución limpiadora.

Un procedimiento de prueba de las soluciones limpiadoras para disolver varios agentes de conexión en partículas fue desarrollado de la siguiente manera: 0,5 centímetros cúbicos del agente de conexión en partículas probado se agregan a un frasco de 50 mililitros. Luego el frasco se llena con la solución limpiadora, se tapa y coloca en un baño de agua a 150° durante 24 horas. Luego, se filtran los sólidos en el frasco utilizando un filtro previamente pesado. El filtro con los sólidos en el mismo es secado y pesado para determinar el peso de los sólidos no disueltos. Luego, la solubilidad del agente de conexión en partículas es calculada en porcentaje de sólidos disueltos.

TABLA I

**Disolución de los Agentes de Conexión Sólidos en Partículas
con Soluciones de Sal de Amonio**

Agente de Conexión En partículas	Solución limpiadora de sal de amonio acuosa	Solubilidad, % disuelto
Oxidloruro de magnesio	4 M cloruro de amonio	99,2
Oxisulfato de magnesio	4 M Cloruro de amonio	99,6

Ejemplo 2

Con frecuencia los pozos se limpian utilizando un tratamiento post-saco de grava bajo condiciones dinámicas. En el laboratorio se preparó una variedad de

soluciones limpiadoras contentivas de agua y cloruro de amonio o un agente quelante o ambos, cloruro de amonio y el agente quelante. Las soluciones limpiadoras fueron neutralizadas a un pH de 7 con una solución de hidróxido de sodio de 50% en peso. Se combinaron 50 mililitros de cada solución limpiadora con 1 gramo de cantidades de fosfato magnésico potásico en partículas y las mezclas resultantes fueron observadas mientras eran agitadas con calor para determinar si se disolvía el fosfato magnésico potásico. Los componentes de la solución limpiadora y sus cantidades así como los resultados de las pruebas se dan en la Tabla II a continuación.

TABLA II

Solubilidad del fosfato magnésico potásico en varias soluciones limpiadoras

No.	Solución limpiadora		Agente quelante utilizado/gramos	Observaciones
	Agua, ml	Cloruro de amonio, gramos		
1	50	8	DTPA ¹ /3.1	Disuelto en 45 minutos
2	50	8	DCTA ² /2.6	Disuelto en 10 minutos
3	50	nada	DTPA ¹ /3.1	Disuelto en 30 minutos
4	50	nada	DCTA ² /2.6	Disuelto en 30 minutos
5	50	8	EDTA Sal ³ /2.5	Disuelto en 3 minutos
6	50	nada	EDTA Sal ⁴ /2.8	Disuelto en 3 minutos
7	50	nada	NTA ⁵ /1.5	Disuelto en 3 minutos
8	50	nada	NTA Sal ⁶ /2.1	Disuelto en 20 minutos

¹ Acido dietilentríaminapentaacético.

² Acido trans-1,2-diaminociclohexano, N,N,N',N'-tetraacético

³ Etilendiaminatetraacetato diamónico.

⁴ Etilendiaminatetraacetato disódico

⁵ Acido nitrilotriacético

⁶ Nitrilotriacetato trisódico.

En la Tabla II se puede apreciar que varias soluciones limpiadoras disuelven rápidamente el fosfato magnésico-potásico en partículas.

EJEMPLO 3

Se preparó una cantidad de soluciones limpiadoras acuosas contentivas de varios ésteres hidrolizables y un agente quelante. Se colocaron porciones de 50 mililitros de soluciones limpiadoras en contacto con 1 gramo de fosfato magnésico potásico ($MgKPO_4 \cdot H_2O$) y se determinaron las veces requeridas para que el fosfato magnésico-potásico se disolviera. Los componentes de la solución limpiadora y sus cantidades así como los resultados de las pruebas se dan en la Tabla III, a continuación.

TABLA III
Solubilidad del fosfato magnésico-potásico en soluciones limpiadoras adicionales

<u>Solución limpiadora</u>		Agente quelante	Observaciones
No.	Agua, m/s Ester		
1	50 2 g trietil citrato	4,4 g citrato de sodio	Disuelto en 24 horas
2	50 3 g dimetil ftalato	4,4 g citrato de sodio	Disuelto en 48 horas
3	50 2,6 g dimetil glutarato	4,4 g citrato de sodio	Disuelto en 48 horas
4	50 3 g DBE ¹	4,4 g citrato de sodio	Disuelto en 72 horas

¹ DBE (ésteres dibásicos) es una mezcla de dimetilglutarato, dimetil succinato y dimetil adipato.

De la Tabla III se puede ver que las soluciones limpiadoras disolvieron el fosfato magnésico-potásico.

De esta manera, la presente invención está bien adaptada para llevar a cabo los objetivos y obtener los fines y las ventajas mencionadas así como aquellas inherentes. Si bien se pueden hacer numerosos cambios por aquellos versados en el arte, dichos cambios están comprendidos dentro del espíritu de la invención conforme definida en las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES:

1. En un fluido para el servicio o la perforación de pozos para utilizarse en las formaciones de producción y que deposita agua contentiva de una torta de filtro, una sal soluble en agua y un agente de conexión sólido, en partículas, la mejora en la cual dicho agente de conexión sólido en partículas comprende un cemento de oxiclورو cerámico químicamente enlazado, cemento de oxisulfuro magnésico, hexahidrato de fosfato magnésico-potásico, trihidrato de fosfato de magnesio e hidrógeno y hexahidrato de fosfato magnésico amónico, que puede ser disuelto por una solución limpiadora acuosa contentiva de un ácido orgánico suave, un éster hidrolizable, una sal de amonio, un agente quelante o una mezcla de sal de amonio y un agente quelante.
2. El fluido de la reivindicación 1, donde dicho agente de conexión sólido en partículas está compuesto de cemento de oxiclورو magnésico.
3. El fluido de la reivindicación 2, donde dicho agente de conexión incluye un oxidante u otro desintegrador encapsulado para desintegrar a dicho polímero en dicha torta de filtro depositada por dicho fluido.
4. El fluido de la reivindicación 1, donde dicho oxidante u otro desintegrador es seleccionado del grupo compuesto por peróxido de magnesio, peroxidifosfato de magnesio, peróxido de estroncio, peróxido de bario, peróxido de calcio, perborato de magnesio, bromato de bario y mezclas de los mismos.
5. El fluido de la reivindicación 1, el cual además comprende un oxidante u otro desintegrador para desintegrar a dicho polímero en dicha torta de filtro depositada por dicho fluido que es activado por dicha solución limpiadora.
6. El fluido de la reivindicación 5, donde dicho oxidante u otro desintegrador es seleccionado del grupo compuesto por peróxido de magnesio, peroxidifosfato de magnesio, peróxido de estroncio, peróxido de bario, peróxido de calcio, perborato de magnesio, bromato de bario y mezclas de los mismos.
7. El fluido de la reivindicación 5, donde dicho oxidante u otro desintegrador es peróxido de magnesio.

8. El fluido de la reivindicación 1, donde dicha sal soluble en agua es seleccionada a partir del grupo compuesto por cloruro de sodio, bromuro de sodio, acetato de sodio, formato de sodio, citrato de sodio, cloruro de potasio, formato de potasio, formato de cesio, cloruro de calcio, bromuro de calcio y las mezclas de los mismos.

9. El fluido de la reivindicación 1, el cual comprende, además, un agente de control de la pérdida de fluido seleccionado a partir del grupo que consiste de almidón, derivados de éter de almidón, hidroxietilcelulosa, hidroxietilcelulosa entre cruzada y mezclas de los mismos.

10. El fluido de la reivindicación 1, el cual comprende, además, un agente de suspensión de polímero sólido hidratable seleccionado del grupo que consiste de xantano, succinoglicón, derivados de celulosa, guar, derivados de guar y las mezclas de los mismos.

11. El fluido de la reivindicación 1, en el cual dicha solución limpiadora contiene un ácido orgánico suave seleccionado a partir del grupo compuesto por ácido acético, ácido cítrico, ácido adipico y ácido glutárico.

12. El fluido de la reivindicación 1, en el cual dicha solución limpiadora contiene un éster hidrolizable seleccionado a partir del grupo que consiste de trietil citrato, dimetil glutarato, dimetil succinato y dimetil adipato.

13. El fluido de la reivindicación 1, en el cual dicha solución limpiadora contiene una sal de amonio y dicha sal de amonio tiene la siguiente fórmula:



Donde R es un radical alquilo que tiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono, n es un entero desde 0 hasta 3 y X es un radical aniónico seleccionado a partir de halógenos, nitrato, citrato, acetato, sulfato, fosfato y sulfato de hidrógeno.

14. El fluido de la reivindicación 1, en el cual dicha solución limpiadora contiene una sal de amonio y dicha sal de amonio es seleccionada del grupo compuesto por cloruro de amonio, bromuro de amonio, nitrato de amonio, citrato de amonio, acetato de amonio y las mezclas de los mismos.

15. El fluido de la reivindicación 1, en el cual dicha solución limpiadora contiene una sal de amonio y dicha sal de amonio es cloruro de amonio.

16. El fluido de la reivindicación 1, en el cual dicha solución limpiadora contiene un agente quelante y dicho agente quelante es seleccionado a partir del grupo que consiste de ácido etilendiaminatetraacético y las sales del mismo, ácido nitrilotriacético y las sales del mismo, ácido dietilentriaminapentaacético y las sales del mismo, ácido trans-1,2-diaminociclohexano, N,N,N',N'-tetra acético y las sales del mismo, el ácido cítrico y las sales del mismo, el ácido diglicólico y las sales del mismo, el ácido fosfónico y las sales del mismo, el ácido aspártico y sus polímeros y las mezclas de ellos.

17. El fluido de la reivindicación 1, donde dicho agente quelante es ácido etilendiaminatetraacético y las sales del mismo.

18. Un método de separación de la torta de filtro de las paredes de un pozo de perforación que penetra una formación de producción, allí depositada mediante un fluido de perforación o servicio compuesto de agua, una sal soluble en agua y un agente de conexión sólido en partículas, cuyo método comprende las etapas de:

(a) utilizar como agente de conexión sólido, en partículas, en dicho fluido de servicio o perforación, una cerámica químicamente enlazada seleccionada a partir del grupo compuesto por cemento de oxiclورو magnésico, cemento de oxisulfuro magnésico, hexahidrato de fosfato magnésico-potásico, trihidrato de fosfato de magnesio e hidrógeno y hexahidrato de fosfato magnésico amónico que puede disolverse en una solución acuosa de limpieza que contiene un ácido orgánico suave, un éster hidrolizable, una sal de amonio, un agente quelante o una sal de amonio y un agente quelante; y

(b) contactar dicha torta de filtro con dicha solución limpiadora durante un período de tiempo tal que el agente de conexión se disuelva.

19. El método de la reivindicación 18, donde dicho agente de conexión está compuesto de cemento de oxiclورو magnésico.

20. El método de la reivindicación 18, donde dicho agente de conexión incluye un oxidante u otro desintegrador encapsulado para desintegrar a dicho polímero en dicha torta de filtro depositada por dicho fluido.

21. El método de la reivindicación 20, donde dicho oxidante u otro desintegrador es seleccionado del grupo compuesto por peróxido de magnesio, peroxidifosfato de magnesio, peróxido de estroncio, peróxido de bario, peróxido de calcio, perborato de magnesio, bromato de bario y mezclas de los mismos.

22. El método de la reivindicación 18, donde dicho fluido de perforación o servicio además comprende un oxidante u otro desintegrador para desintegrar a dicho polímero en dicha torta de filtro que es activado por dicha solución limpiadora.

23. El método de la reivindicación 22, donde dicho oxidante u otro desintegrador es seleccionado del grupo compuesto por peróxido de magnesio, peroxidifosfato de magnesio, peróxido de estroncio, peróxido de bario, peróxido de calcio, perborato de magnesio, bromato de bario y mezclas de los mismos.

24. El método de la reivindicación 22, donde dicho oxidante u otro desintegrador es peróxido de magnesio.

25. El método de la reivindicación 18, donde dicha sal soluble en agua en dicho fluido de perforación o servicio es seleccionada a partir del grupo compuesto por cloruro de sodio, bromuro de sodio, acetato de sodio, formato de sodio, citrato de sodio, cloruro de potasio, formato de potasio, formato de cesio, cloruro de calcio, bromuro de calcio y las mezclas de los mismos.

26. El método de la reivindicación 18, en el cual dicha solución limpiadora contiene un ácido orgánico suave seleccionado a partir del grupo compuesto por ácido acético, ácido cítrico, ácido adípico y ácido glutámico.

27. El método de la reivindicación 18, en el cual dicha solución limpiadora contiene un éster hidrolizable seleccionado a partir del grupo que consiste de trietil citrato, dimetil glutarato, dimetil succinato y dimetil adipato.

28. El método de la reivindicación 18, en el cual dicha solución limpiadora contiene una sal de amonio y dicha sal de amonio tiene la siguiente fórmula:



Donde R es un radical alquilo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, n es un entero desde 0 hasta 3 y X es un radical aniónico seleccionado a partir de halógenos, nitrato, citrato, acetato, sulfato, fosfato y sulfato de hidrógeno.

29. El método de la reivindicación 18, en el cual dicha solución limpiadora contiene una sal de amonio y dicha sal de amonio es seleccionada del grupo compuesto por cloruro de amonio, bromuro de amonio, nitrato de amonio, citrato de amonio, acetato de amonio y las mezclas de los mismos.

30. El método de la reivindicación 18, en el cual dicha solución limpiadora contiene una sal de amonio y dicha sal de amonio es cloruro de amonio.

31. El método de la reivindicación 18, en el cual dicha solución limpiadora contiene un agente quelante y dicho agente quelante es seleccionado a partir del grupo que consiste de ácido etilendiaminatetraacético y las sales del mismo, ácido nitrilotriacético y las sales del mismo, ácido dietilentriaminapentaacético y las sales del mismo, ácido trans-1,2-diaminociclohexano,N,N,N',N'-tetra acético y las sales del mismo, el ácido cítrico y las sales del mismo, el ácido diglicólico y las sales del mismo, el ácido fosfórico y las sales del mismo, el ácido aspártico y sus polímeros y las mezclas de ellos.

32. El método de la reivindicación 18, donde dicho agente quelante es ácido etilendiaminatetraacético y las sales del mismo.

33. Un método de separación de la torta de filtro de las paredes de un pozo de perforación que penetra una formación de producción, allí depositada mediante un fluido de perforación o servicio, cuyo método comprende las etapas de:

(a) utilizar como fluido de servicio o perforación, un fluido compuesto por agua, una sal soluble en agua seleccionada del grupo integrado por cloruro de sodio, bromuro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, bromuro de calcio y las mezclas de los mismos, un agente de control de pérdida de fluido compuesto de almidón, un agente de suspensión de sólidos de polímero hidratable compuesto de xantano y un agente de conexión sólido, en partículas, seleccionado a partir de cemento de oxiclورو magnésico, cemento de oxisulfuro magnésico, hexahidrato de fosfato magnésico-potásico, trihidrato de fosfato de magnesio e hidrógeno y

hexahidrato de fosfato magnésico amónico, que es soluble en una solución limpiadora contentiva de un ácido orgánico suave, un éster hidrolizable, una sal de amonio, un agente quelante o una sal de amonio y un agente quelante; y

(b) contactar dicha torta de filtro con dicha solución limpiadora durante un período de tiempo tal que el agente de conexión se disuelva.

34. El método de la reivindicación 33, donde dicho agente de conexión está compuesto de cemento de oxocloruro magnésico.

35. El método de la reivindicación 33, donde dicho agente de conexión incluye un oxidante u otro desintegrador encapsulado para desintegrar a dicho polímero en dicha torta de filtro depositada por dicho fluido.

36. El método de la reivindicación 35, donde dicho oxidante u otro desintegrador es seleccionado del grupo compuesto por peróxido de magnesio, peroxidifosfato de magnesio, peróxido de estroncio, peróxido de bario, peróxido de calcio, perborato de magnesio, bromato de bario y mezclas de los mismos.

37. El método de la reivindicación 33, donde dicho fluido de perforación o servicio además comprende un oxidante u otro desintegrador para desintegrar a dicho polímero en dicha torta de filtro que es activado por dicha solución limpiadora.

38. El método de la reivindicación 37, donde dicho oxidante u otro desintegrador es seleccionado del grupo compuesto por peróxido de magnesio, peroxidifosfato de magnesio, peróxido de estroncio, peróxido de bario, peróxido de calcio, perborato de magnesio, bromato de bario y mezclas de los mismos.

39. El método de la reivindicación 37, donde dicho oxidante u otro desintegrador es peróxido de magnesio.

40. El método de la reivindicación 33, en el cual dicha solución limpiadora contiene una sal de amonio, un agente quelante o una sal de amonio y un agente quelante, y dicha sal de amonio es cloruro de amonio.

41. El método de la reivindicación 40, donde dicho agente quelante es ácido etilendiaminatetraacético y las sales del mismo.

24
65 90

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by T. Lawrence

3. acting in the capacity of Certifying Officer

4. bears the seal/stamp of Patent and Trademark Office

Certified

5. at Washington, D.C.

6. the fifteenth of January, 2002

7. by Assistant Authentication Officer, United States Department of State

8. No. 02006494-2

9. Seal/Stamp:

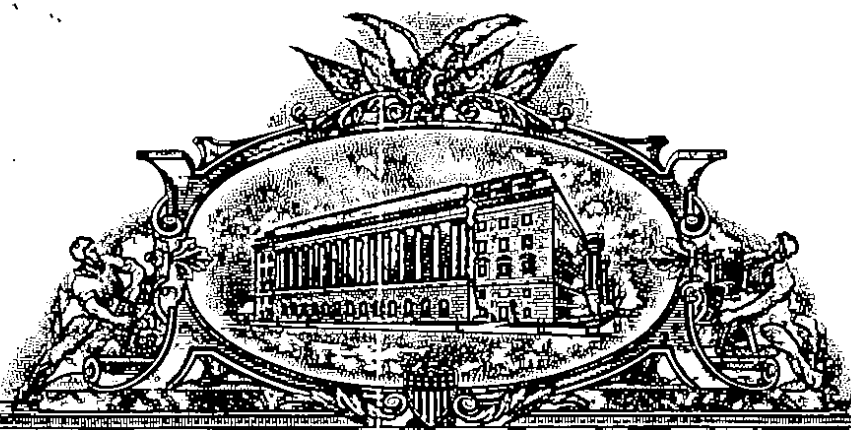
10. Signature:



Patrick O. Hatchett

64-25
91

A 504821



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME;

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office

December 26, 2001

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED IS A TRUE COPY FROM THE
RECORDS OF THIS OFFICE OF A DOCUMENT RECORDED ON
JANUARY 9, 2001.



By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

T. Lawrence

T. LAWRENCE
Certifying Officer

FORM PTO-1619A
Expires 06/30/99
OMB 0651-0027

02-01-2001



101602672

U.S. Department of Commerce
Patent and Trademark Office
PATENT

1.9.01
**RECORDATION FORM COVER SHEET
PATENTS ONLY**

1-002 U.S. PTO
09/756961
01/09/01

TO: The Commissioner of Patents and Trademarks: Please record the attached original document(s) or copy(ies).

Submission Type

- ☒ New
☐ Resubmission (Non-Recordation)
Document ID#
☐ Correction of PTO Error
Reel # Frame #
☐ Corrective Document
Reel # Frame #

Conveyance Type

- ☒ Assignment ☐ Security Agreement
☐ License ☐ Change of Name
☐ Merger ☐ Other

U.S. Government

(For Use ONLY by U.S. Government Agencies)

- ☐ Departmental File ☐ Secret File

Conveying Party(ies)

☐ Mark if additional names of conveying parties attached

Execution Date
Month Day Year
01 08 01

Name (line 1) Bradley L. Todd

Name (line 2)

Second Party

Name (line 1)

Name (line 2)

Execution Date
Month Day Year

09/756961

Receiving Party

☐ Mark if additional names of receiving parties attached

☐ If document to be recorded
is an assignment and the
receiving party is not
domiciled in the United
States, an appointment
of a domestic
representative is attached.
(Designation must be a
separate document from
Assignment.)

Name (line 1) Halliburton Energy Services, Inc.

Name (line 2)

Address (line 1) 10200 Bellaire Boulevard

Address (line 2)

Address (line 3) Houston

Texas/U.S.

77072

City

State/Country

Zip Code

Domestic Representative Name and Address

Enter for the first Receiving Party only.

Name

Address (line 1)

Address (line 2)

Address (line 3)

Address (line 4)

FOR OFFICE USE ONLY

2001 AUG 1 00000122 080300 09/756961

-0.140 LH

Public burden reporting for this collection of information is estimated to average approximately 30 minutes per Cover Sheet to be recorded, including time for reviewing the document and gathering the data needed to complete the Cover Sheet. Send comments regarding this burden estimate to the U.S. Patent and Trademark Office, Chief Information Officer, Washington, D.C. 20231 and to the Office of Information and Regulatory Affairs, Office of Management and Budget, Paperwork Reduction Project (0651-0027), Washington, D.C. 20503. See OMB Information Collection Budget Package 0651-0027, Patent and Trademark Assignment Practice. DO NOT SEND REQUESTS TO RECORD ASSIGNMENT DOCUMENTS TO THIS ADDRESS.

Mail documents to be recorded with required cover sheet(s) information to:
Commissioner of Patents and Trademarks, Box Assignments, Washington, D.C. 20231

PATENT
REEL: 011472 FRAME: 0503

Correspondent Name and Address

Area Code and Telephone Number **580-251-3125**

Name **Robert A. Kent**

Address (line 1) **Halliburton Energy Services**

Address (line 2) **P.O. Box 1431**

Address (line 3) **Duncan, OK 73536-0440**

Address (line 4)

Pages

Enter the total number of pages of the attached conveyance document
including any attachments.

4

Application Number(s) or Patent Number(s)

☐ Mark if additional numbers attached

Enter either the Patent Application Number or the Patent Number (DO NOT ENTER BOTH numbers for the same property).

Patent Application Number(s)

Patent Number(s)

If this document is being filed together with a new Patent Application, enter the date the patent application was
signed by the first named executing inventor.

Month Day Year

Patent Cooperation Treaty (PCT)

Enter PCT application number
only if a U.S. Application Number
has not been assigned.

PCT PCT PCT
PCT PCT PCT

Number of Properties

Enter the total number of properties involved.

1

Fee Amount

Fee Amount for Properties Listed (37 CFR 3.41): \$ **40.00**

Method of Payment:
Deposit Account

Enclosed ☐

Deposit Account ☒

(Enter for payment by deposit account or if additional fees can be charged to the account.)

Deposit Account Number:

08-0300

Authorization to charge additional fees:

Yes

☒

No

☐

Statement and Signature

To the best of my knowledge and belief, the foregoing information is true and correct and any
attached copy is a true copy of the original document. Charges to deposit account are authorized, as
indicated herein.

Robert A. Kent

Name of Person Signing

Signature

Date

1-9-2001

ASSIGNMENT

Whereas, I, Bradley L. Todd, of Stephens County, Duncan, Oklahoma, have invented **WELL DRILLING AND SERVICING FLUIDS AND METHODS OF REMOVING FILTER CAKE DEPOSITED THEREBY** for which I have made application for Letters Patent of the United States; and

Whereas, HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC., a Delaware Corporation, having a place of business at 10200 Bellaire Boulevard, Houston, Texas 77072 is desirous of acquiring an interest therein;

NOW, THEREFORE, in consideration of the sum of ten dollars (\$10.00) and other good and valuable consideration, the receipt and sufficiency of which is hereby acknowledged, I/We, by these presents do sell, assign and transfer and convey unto HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC., its successors and assigns, the full and exclusive right, for the United States of America and its territorial possessions and for any and all foreign countries, in and to the said invention, described in the Patent Application first executed on January 8, 2001,

submitted concurrently herewith, and any divisional, continuing or reissue application based on the present application preparatory to obtaining Letters Patent of the United States therefor; said invention, application and any and all Letters Patent issuing therefor to be held and enjoyed by HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC., for its own use and behoof, and for its legal representatives, successors and assigns, to the full end of the term for which said Letters Patent may be granted, as fully and entirely as the same would have been held by me and had this assignment and sale not been made.

And I do further agree to sign all papers, make all rightful oaths and do all requisite acts for the filing of any disclaimer or for the filing and assignment of any divisional, continuing or reissue application or applications for patent based on the present application, as well as for any other U.S. or foreign application for patent which relates to the said invention.

And I do further agree to communicate to HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC., its successors, assign or other legal representatives, such facts relating to the invention disclosed in the present application or Letters Patent issuing thereon as may be known to me, and to testify as to such facts in any interference or other litigation.

68-95

Executed this 8 day of ^{Jan 2001} ~~December, 2000~~, at Duncan, Stephens County, Oklahoma U.S.A.

Bradley L. Todd
Bradley L. Todd

State of Oklahoma)
) ss
County of Stephens)

Before me personally appeared said Bradley L. Todd and acknowledged the foregoing instrument to be his free act and deed this 8th day of ~~December, 2000~~.
January 2001.

Seal

Sheila D. H. [Signature]
(Notary Public)

RECORDED: 01/09/2001

PATENT
REEL: 011472 FRAME: 0506

100
96

ESTADOS UNIDOS DE AMERICA
DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS
OFICINA DE PATENTES Y DE MARCAS REGISTRADAS

DICIEMBRE 26 DEL 2001

EL PRESENTE PARA CERTIFICAR QUE EL DOCUMENTO ANEXO ES UNA COPIA
VERDADERA DE LOS RECORDS QUE REPOSAN EN ESTA OFICINA
ARCHIVADOS EN ENERO 9 DEL 2001.

FIRMADO, POR LA AUTORIDAD DEL
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS REGISTRADAS,
T. LAWRENCE, OFICIAL CERTIFICADOR

Clemencia Paredes Tejada
TRADUCTORA OFICIAL INGLES - FRANCES - ESPAÑOL
RES. MIN. JUST. (CI) 6694 de 1978

CESION

Teniendo en cuenta que el suscrito, Bradley L. Todd del Condado de Stephens, Duncan, Oklahoma han inventado un perforador de pozos y servicio para fluidos y unos métodos para remover el filtro de la torta depositada en éstos, para la cual solicité la Patente en los Estados Unidos, y,

Teniendo en cuenta que, HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC., una Corporación de Delaware con domicilio en el 10200 Bellaire Boulevard, Houston Texas, desea adquirir un interés en ésta,

EN CONSECUENCIA, teniendo en cuenta la suma de DIEZ DOLARES (US\$10.00) Y OTRAS MERCANCIAS DE CONSIDERACION VALIOSA, DE LO CUAL SE ACUSA RECIBO EN ESTE DOCUMENTO, EL SUSCRITO POR EL PRESENTE VENDER, ASIGNA, TRANSFIERE Y CEDE A HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC. SUS SUCESORES Y ASIGNADOS TODOS LOS DERECHOS, PARA LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA Y SUS POSESIONES TERRITORIALES Y PARA CUALQUIER PAIS EXTRANJERO DE LA INVENCION DESCRITA EN LA SOLICITUD DE PATENTE EJECUTADA EN ENERO 8 DEL 2001, AL IGUAL QUE CUALQUIER DIVISION, CONTINUACION O SOLICITUD DE RE-EMISION BASANDOSE EN LA PRESENTE SOLICITUD DE PATENTE PREPARATORIA PARA OBTENER LA CARTA DE PATENTE DE LOS ESTADOS UNIDOS. DICHA INVENCION, APLICACIÓN Y CUALQUIER CARTA DE PATENTE QUE SE EMITA EN RELACION CON ÉSTA INVENCION SERA DISFRUTADA APOR HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC., PARA SU PROPIO USUFRUCTO Y POR SUS REPRESENTANTES LEGALES, SUCESORES Y ASIGNADOS HASTA LA

Clemencia Paredes Tejada
TRADUCTORA OFICIAL INGLÉS- FRANCÉS- ESPAÑOL
RES. MIN. JUST. 6634 de 1978

TERMINACION TOTAL DEL TERMINO PARA EL CUAL DICHAS CARTAS DE PATENTE SE PUEDAN OTORGAR, COMO SI YO HUBIESE SIDO EL POSEEDOR DE LAS MISMAS SI NO SE HUBIERA EFECTUADO ESTA CESION Y VENTA.

ADEMAS ACUERDO FIRMAR TODOS LOS DOCUMENTOS, EFECTUAR TODOS LOS JURAMENTOS DE RIGOR, Y LLEVAR A CABO TODAS LAS ACCIONES NECESARIAS EN CASO DE CUALQUIER DISPUTA PARA LA ASIGNACION DE CUALQUIER DIVISION, CONTINUACION O RE-EMISION DE LA SOLICITUD DE PATENTE BASÁNDOSE EN LA PRESENTE SOLICITUD, AL IGUAL QUE PARA CUALQUIER OTRA SOLICITUD EN LOS ESTADOS UNIDOS O SOLICITUD EN EL EXTRANJERO PARA PATENTE QUE SE RELACIONE CON ESTA INVENCION.

ADEMAS ACUERDO COMUNICAR A HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC. A SUS SUCESORES, ASIGNADOS U OTROS REPRESENTANTES LEGALES, DICHOS HECHOS RELACIONADOS CON LA INVENCION REVELADA EN LA PRESENTE SOLICITUD DE CARTA DE PATENTE EMITIDO EN ESTE DOCUMENTO Y TESTIFICAR SOBRE HECHOS QUE INTERFIERAN EN CUALQUIER LITIGIO, PATENTE

NUMERO 011472 - MARCO 0505

Clemencia Paredes Tejada
TRADUCTORA OFICIAL INGLES - FRANCES - ESPAÑOL
RES. MIN. JUSTICIA 6694 de 1978

DEPARTAMENTO DE COMERCIO – OFICINA DE PATENTES Y MARCAS
REGISTRADAS

PATENTE

02-01-2001.

FORMA PTO-1619A

CARATULA DE LA FORMA ARCHIVADA

TIPO DE RADICACION. NUEVA

TIPO DE TRANSFERENCIA: CESION

NUMERO: 101602672

Parte que cede

Nombre: Bradley L. Todd

Fecha: Enero 8, 2001.

PARTE QUE RECIBE:

09/7569961

Nombre: Halliburton Enery Services, Inc.

Dirección: 10200 Bellaire Boulevard

: Houston - Texas/U.S.A. Codigo: 77072

PATENTE

NUMERO: 011472 MARCO: 0503

Clemencia Paredes Tejada
TRADUCTORA OFICIAL INGLES- FRANCES- ESPAÑOL
RES. MIN. JUSTICIA 6694 de 1978



103
AL
99

100

Nombre y Dirección para la correspondencia:

Código de Area y Número de Teléfono: 580-251-3125

Nombre: Robert A. Kent

Dirección: Halliburton Energy Services

Dirección: P.O. Box 1431

Dirección: Duncan OK 73536-0440

Entre el número de total de páginas del documento incluyendo cualquier anexo.

No. 4

Número de Páginas

Entre el número total de páginas del documento incluyendo cualquier anexo: No. 4

Número de propiedades: 1

Suma por honorarios

Suma por propiedades enumeradas (37 CFR 3.41): \$40.00

Número de Cuenta del depósito: No. 08-0300

Autoriza para cargar honorarios adicionales: Si

Nombre de la persona que firma Robert A. Kent

Firmado: (Ilegible).

Fecha: 1-9-2001.

PATENTE NUMERO 011472 MARCO: 0504

Clemencia Paredes Tejada
TRADUCTORA OFICIAL INGLÉS - FRANCÉS - ESPAÑOL
RES. MIN. JUSTICIA 8694 de 1978

101

APOSTILLA

(Convenio de la Haya del 5 de octubre de 1961)

- 1. País : Estados Unidos de América
- Este Documento Publico
- 2. Firmado por T. LAWRENCE
- 3. Actuando en calidad de Oficial Certificador
- 4. Sello y Firma Oficina de Marcas y Patentes

Certifica

- 5. En Washington, D.C.
- 6. El 15 de Enero, 2002
- 7. Por Asistente Oficial de Autenticaciones, Departamento del Estado de los Estados Unidos

- 8. No. 02006494-2
- 9. Sello : 10. Firma :

Patrick O. Hatchett

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES
412807
Cuya firma aparece en el
DOCUMENTO DESAPARECE
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO
2002 JAN 30 A 9:23
Jefe de las Autenticaciones
SECRETARÍA DE BOGOTÁ D.C.
Clemencia Paredes Tejeda
TRADUCTORA OFICIAL INGLÉS- FRANCÉS
RES. MIN. JUSTICIA 6694 de 1977