

**HUMBERTO RUBIO & CIA.
ABOGADOS**

Carrera 7 No. 74-64 Oficina 506
Teléfonos 313 24 08 - 313 24 10 - 313 24 23 - 3
Fax: (871) 313 16 - 47 - (871) 313 23 6
Email: rubiolaw@uninet.com
Apartado Aéreo 21848
Bogotá, D.C. - Colombia

104
101

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación: 01083018 00000005 Folios: 2
Fecha (Año): 2003-02-13 15:18.14
Trámite: 002 PATENTES D I REGISTRO/ 538 PETICION
Dependencia: 2029 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Señor
SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
E. _____ S. _____ D.

REF Expediente No **01-083.018**
Patente de Invención **"MÉTODOS PARA REDUCIR LA
PERMEABILIDAD AL AGUA EN LAS
FORMACIONES SUBTERRÁNEAS"**
Titular **HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC**

**Publicada en la Gaceta de la Propiedad Industrial No. 522 de 28 de Noviembre de
2.002**

SOLICITUD DE EXAMEN DE PATENTABILIDAD

HUMBERTO RUBIO CAMACHO, mayor de edad domiciliado en Bogotá D.C.,
Identificado con la cédula de ciudadanía número 17 192 062 de Bogotá,
abogado Titulado con Tarjeta Profesional No 50.007 del Consejo Superior de la
Judicatura, actuando en carácter de **APODERADO** de la Sociedad **HALLIBURTON
ENERGY SERVICES, INC** domiciliada en P O BOX 1531, Duncan, Oklahoma,
Estados Unidos de América, en forma respetuosa solicito se sirvan proceder a
fectuar el examen de patentabilidad de la Invención de la referencia, de
conformidad con lo establecido en el Artículo 44 de la Decisión 486 de la
Comisión de la Comunidad Andina, precisando que me encuentro dentro del
término legal de seis meses contados desde la publicación de la Solicitud en la
Gaceta No 522 de 28 de Noviembre de 2.002

Para que la presente petición sea viable estoy anexando Recibo No 03 - 1 117 de
8 de Enero de 2.003 por la suma de \$ 335.000 oo, de acuerdo con la Resolución
N 41687 de 24 de Diciembre de 2.002

Solicito se continúe con el trámite correspondiente

Del Señor Superintendente,

R. Rubio
HUMBERTO RUBIO CAMACHO
C C 17 192.062 de Bogotá
T P 50.007 Consejo Superior
de la Judicatura
COD. 4134

01/448-06/PI

PARA USO EXCLUSIVO DE
HUMBERTO RUBIO & CIA. LTDA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion 01003010 00000005

Folios 2

Fecha (AÑO): 2003-02-13 15:18:14

Trámite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 536 PETICION

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA

RECIBO OFICIAL DE CAJA
FECHA

02 - 17/17
DE 0 DE 2003

Examen de Patentabilidad

Expediente No 01-083.018

Patente de invención "MÉTODOS PARA
REDUCIR LA PERMEABILIDAD AL AGUA EN LAS
FORMACIONES SUBTERRÁNEAS"

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	TITULAR	No PAGO	FECHA PGO	PAGO
HUMBERTO RUBIO ABOGADOS CONSULTORES		BANCO POPULAR	050 00110 6	HALLIBURTON ENERGY SERVICES INC		06/01/2003	7,200,000.00

CONCEPTO

CANT	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005 01-01 SOLICITUDES	
	05 EXAMEN DE PATENTABILIDAD DE INVEN	333,000.00
	TOTAL	333,000.00

05 TRESCIENTOS TREINTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE

RECIBO DE PAGA APLICADO AL EXPEDIENTE No

Carrera 13 No 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador 334 12 21
Fax 281 31 25
Santa Fe de Bogotá D C Colombia

103
106

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES**

2020

Bogotá, D C , 12 de enero de 2006

Doctor
HUMBERTO RUBIO CAMACHO
Apoderado

Oficio No. 01. 544

ASUNTO	Radicación	01-83018
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Folios	017

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica

1 Documentos estudiados

- Para el presente estudio se tuvo en cuenta el capítulo descriptivo que se encuentra en los folios 10 a 27 y el capítulo reivindicatorio que se encuentra en los folios 28 a 33 que comprende veinticinco (25) reivindicaciones
- Se considerará la prioridad reivindicada sobre la solicitud de Estados Unidos No 09/677,826 del 28 de septiembre de 2000

2 Objeto de la Invención

- La invención propuesta se relaciona con métodos para tratar una formación subterránea que produce hidrocarburos y agua con el fin de reducir la permeabilidad al agua de dicha formación sin reducir de manera substancial la permeabilidad a los hidrocarburos de la misma

En la reivindicación independiente 1 se define un método mejorado para el tratamiento de una formación subterránea que produce agua e hidrocarburo con el fin de reducir la permeabilidad al agua de dicha formación comprende la introducción en la misma de un químico resistente al flujo del agua compuesto de un polímero de por lo menos un monómero hidrofílico y por lo menos un monómero hidrofóbicamente modificado que se enlaza a los sitios de adsorción en las superficies dentro de la porosidad de dicha formación y reduce la permeabilidad al agua de la misma sin reducir sustancialmente la permeabilidad al hidrocarburo

En la reivindicación independiente 13 se define un método mejorado para el tratamiento de una formación subterránea que produce agua e hidrocarburo con el fin de reducir la permeabilidad al agua de la misma sin reducir de manera substancial la permeabilidad al hidrocarburo de dicha formación comprende las etapas de

107
104

- (a) La preparación de un polímero de por lo menos un monómero hidrofílico y por lo menos un monómero hidrofílico hidrofóbicamente modificado que tiene un peso molecular en el rango desde aproximadamente 100 000 hasta aproximadamente 10 000 000, y
- (b) La introducción de dicho polímero en dicha formación de manera tal que dicho polímero se enlaza a los sitios de adsorción en las superficies dentro de la porosidad de dicha formación
- Se afirma que la utilización de químicos modificadores de la permeabilidad al agua hidrofílicos, por ejemplo, las poliacrilamidas, ha resultado hasta ahora en sólo pequeñas reducciones en la producción de agua y/o en niveles inaceptables de reducción en la producción de los hidrocarburos. De esta manera, existe la necesidad por métodos mejorados para el tratamiento de las formaciones subterráneas productoras de agua e hidrocarburos que utilizan químicos para la modificación de la permeabilidad al agua que son más efectivos para reducir la producción de agua con mínima o ninguna reducción en la producción de hidrocarburos
- El objeto de la invención definido se catalogó como E21B 43/02, según la Clasificación Internacional de Patentes (IPC)

3 Claridad de la solicitud

El artículo 28 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece "La descripción deberá divulgar la invención de manera suficientemente clara y completa para su comprensión y para que una persona capacitada en la materia técnica correspondiente pueda ejecutarla"

- El capítulo descriptivo contiene cantidades e intervalos numéricos precedidos por la expresión 'aproximadamente' que no le confiere claridad a la explicación de la invención. Por lo tanto se recomienda eliminar dicha expresión del capítulo descriptivo
- En conclusión, el capítulo descriptivo no cumpliría con el requisito de claridad de acuerdo con el artículo 28 de la Decisión 486

El artículo 30 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece que "Las reivindicaciones definirán la materia que se desea proteger mediante la patente. Deben ser claras y concisas y estar enteramente sustentadas por la descripción"

Las reivindicaciones podrán ser independientes o dependientes. Una reivindicación será independiente cuando defina la materia que se desea proteger sin referencia a otra reivindicación anterior. Una reivindicación será dependiente cuando defina la materia que se desea proteger refiriéndose a una reivindicación anterior. Una reivindicación que se refiera a dos o más reivindicaciones anteriores se considerará una reivindicación dependiente múltiple"

- En la reivindicación independiente 1 se define un método por la única etapa de introducir en la formación de petróleo un polímero definido en dicha reivindicación por su naturaleza química

En la industria del petróleo es usual que los métodos estén formados por una secuencia lógica de etapas que consisten en operaciones unitarias que permiten una transformación de materia y/o energía

108
105

Proponer que la única etapa de introducir un químico en una formación de petróleo es un método mejorado, da a entender que la mejora radica en la naturaleza química del componente que se está introduciendo y que básicamente el método depende de los efectos de dicho componente sobre la formación petrolera

En la industria del petróleo son convencionales los métodos de introducir químicos y la definición del método prácticamente centrando su mejora en la naturaleza del químico puede ser una forma de definición de reivindicaciones bastante insegura ya que en el arte previo puede existir dicho químico y sus propiedades ya podrían estar identificadas

Con lo anterior, se recomienda verificar y rectificar el planteamiento del método mejorado empezando por analizar la secuencia de etapas que lo componen e incluyéndolas en la reivindicación independiente, además de incluir también las condiciones de operación y particularidades que contribuyen al mejoramiento del método

- En las reivindicaciones 2 a 5 y 14 a 17 se especifica el método por características del polímero lo cual es incoherente ya que si se está definiendo un método se deben usar características propias del método como la secuencia de etapas, detalles de alguna etapa esencial, condiciones de operación, etc. Si se estuviera caracterizando un polímero entonces sí sería coherente incluir aspectos de su naturaleza química. Dado lo anterior, se recomienda revisar dichas reivindicaciones y ajustar de modo que la parte caracterizante sea coherente con lo que se reclama y figura en el preámbulo
- En la reivindicación independiente 1 se define un método mejorado para el tratamiento de una formación subterránea que produce agua e hidrocarburo con el fin de reducir la permeabilidad al agua de dicha formación y se menciona que 'comprende la introducción en la misma de un químico resistente al flujo del agua compuesto de un polímero []'. Sin embargo, en la reivindicación independiente 13 se define el método mejorado pero se menciona que comprende dos etapas '(a) la preparación de un polímero [] y (b) la introducción de dicho polímero en dicha formación de manera tal que dicho polímero se enlaza a los sitios de adsorción en las superficies dentro de la porosidad de dicha formación'

Como se puede comparar, la reivindicación 1 se define por la introducción del polímero mientras que la reivindicación 13 se define por la preparación del polímero y la introducción del polímero. De acuerdo con esta manera de definir parece que la relación técnica entre sí es la introducción del polímero y no la preparación. Sin embargo puede ser que la preparación del polímero sea importante para el señor solicitante. Si es así, preferiblemente se recomienda revisar el planteamiento de las reivindicaciones independientes y en lo posible establecer solo una o de lo contrario, modificarlas de manera que las dos posean las mismas etapas

- Las reivindicaciones dependientes 2 a 12 contienen la misma información que las reivindicaciones 14 a 25

La repetición innecesaria de información en las reivindicaciones dependientes origina problemas de concisión del capítulo reivindicatorio que redundan en la falta de claridad. Esto normalmente se presenta cuando se plantean más de dos reivindicaciones independientes para la misma categoría (producto o procedimiento) como ocurre en la presente solicitud. Por tanto, se recomienda en lo posible emplear una sola reivindicación independiente completa que defina claramente la invención propuesta y emplear las reivindicaciones dependientes que sean necesarias eliminando las que contienen información repetida

- El capítulo reivindicatorio contiene intervalos numéricos precedidos por la expresión 'aproximadamente' la cual no le confiere claridad ni precisión a la invención. Por lo tanto, se recomienda eliminar dicha expresión de las reivindicaciones
- En conclusión, el capítulo reivindicatorio no cumpliría con el requisito de claridad de acuerdo con el artículo 30 de la Decisión 486. Por lo tanto, se recomienda realizar las modificaciones pertinentes según las observaciones incluidas y allegar un nuevo capítulo reivindicatorio con tales modificaciones

4 Determinación del estado de la técnica

El artículo 16 de la Decisión 486 de la Comisión establece "El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente o, en su caso, de la prioridad reconocida

Sólo para el efecto de la determinación de la novedad, también se considerará dentro del estado de la técnica, el contenido de una solicitud de patente en trámite ante la oficina nacional competente, cuya fecha de presentación o de prioridad fuese anterior a la fecha de presentación o de prioridad de la solicitud de patente que se estuviese examinando, siempre que dicho contenido esté incluido en la solicitud de fecha anterior cuando ella se publique o hubiese transcurrido el plazo previsto en el artículo 40 "

- A pesar de los defectos de claridad detallados en el numeral 3 de la presente comunicación, se consultaron las bases de datos con que cuenta y tiene acceso la entidad y se consideró el 28 de septiembre de 2000 como fecha para investigar el estado de la técnica
- De acuerdo con lo establecido en el artículo 16 se determinó el estado de la técnica y se encontraron los siguientes antecedentes

No	Documento No.	Título	Fecha de Publicación
1	EP0572697	"FLUID LOSS ADDITIVES FOR WATER-BASED DRILLING MUDS"	3 de junio de 1992

5 Evaluación de los requisitos de patentabilidad

El artículo 14 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece "Los Países Miembros otorgarán patentes para las invenciones, sean de producto o de procedimiento, en todos los campos de la tecnología, siempre que sean nuevas, tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial "

En cumplimiento con este artículo, se procedió a evaluar los requisitos de novedad, nivel inventivo y aplicación industrial con el fin de establecer la patentabilidad de la invención reivindicada en la solicitud en estudio

Evaluación de la Novedad

El artículo 16 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece "Una invención se considerará nueva cuando no está comprendida en el estado de la técnica " "El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente o, en su caso, de la prioridad reconocida

Sólo para el efecto de la determinación de la novedad, también se considerará dentro del estado de la técnica, el contenido de una solicitud de patente en trámite ante la oficina nacional competente, cuya fecha de presentación o de prioridad fuese anterior a la fecha de presentación o de prioridad de la solicitud de patente que se estuviese examinando, siempre que dicho contenido esté incluido en la solicitud de fecha anterior cuando ella se publique o hubiese transcurrido el plazo previsto en el artículo 40 "

Respecto al estado de la técnica

- En el documento EP0572697 (llamado D1 de aquí en adelante) se divulga un fluido de perforación base agua que comprende un tetrapolímero soluble en agua en combinación con materiales arcillosos que por sus propiedades permite el control de migración de agua desde la formación subterránea hasta el pozo petrolero

Respecto a la invención de la solicitud

- En la reivindicación Independiente 1 se propone un método para tratar una formación subterránea que produce agua e hidrocarburo con el fin de reducir la permeabilidad al agua de dicha formación donde dicho método comprende introducir en la misma un químico resistente al flujo de agua compuesto de un polímero de por lo menos un monómero hidrofílico y por lo menos un monómero hidrofílico hidrofóticamente modificado que se enlaza a los sitios de adsorción en las superficies dentro de la porosidad de dicha formación y reduce la permeabilidad al agua de la misma sin reducir substancialmente la permeabilidad al hidrocarburo

Con la información anterior se comprende que fundamentalmente el método comprende una única etapa de introducir un químico compuesto de un polímero con las propiedades arriba resaltadas

Para el estudio de novedad se inició investigando la naturaleza del compuesto químico que se introduce y al investigar el estado de la técnica se observó que D1 es un documento que pertenece al mismo campo de la invención de la solicitud y divulga el mismo compuesto químico polimérico que se propone introducir en formaciones productoras de petróleo

En la solicitud en estudio se menciona que el polímero por lo menos tiene un monómero hidrófilo y por lo menos un monómero hidrofóticamente modificado, y D1 presenta un tetrapolímero con las mismas características

El método de introducción del químico y la naturaleza química de este

En la reivindicación 2 de la solicitud se menciona el grupo de posibles monómeros hidrofílicos que posee el polímero pero en D1 también se divulga que el tetrapolímero está formado por algunos de ellos como el ácido 2-acrilamido-2-metil propanosulfónico y sales del 2-acrilamido-2metil-propano, N, N-dimetilacrilamida, N-vinil-2-pirrolidona

En la reivindicación 3 de la solicitud se menciona el grupo de posibles monómeros hidrofílicos hidrofóticamente modificados Se dice que el radical alquilo de estos tiene desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono Sin embargo en D1 se menciona que el monómero definido como componente D tiene la siguiente fórmula general

R₇ R₉

C = C

R₈ R₁₀

Donde R₇ es seleccionado del grupo que consiste de hidrógeno, hidroxil y radical metilo,

R₈ es seleccionado desde el grupo que consiste de hidrógeno, hidroxil, metil y radicales carboxil,

R₉ es seleccionado del grupo que consiste de cloruro, bromuro, hidrógeno, metil y radicales carboxil,

R₁₀ es puede ser seleccionado del grupo que consiste de radicales carboxil, y carboxil alquilo, donde estos últimos contiene de 1 a 8 átomos de carbono y sales alcali de estos y donde dichas sales son de un catión seleccionado del grupo que consiste de sodio, potasio y amonio

Algunos ejemplos de este monómero denominado en D1 como "D" son las sales alcali del ácido metacrílico. De hecho, dentro de este grupo divulgado en D1 pueden estar acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo y acrilamidas de alquilo como se propone seleccionar dentro del grupo de monómeros hidrofílicos hidrofóbicamente modificados de la reivindicación 3

Cabe resaltar que el numero de carbonos propuesto para los radicales alquilo de la invención de la solicitud va de aproximadamente 4 a aproximadamente 22, pero de todos modos en D1 figura un intervalo de 1 a 8 de manera que D1 divulga posibilidades de radicales alquilo entre 4 y 8 afectando también la novedad

Asimismo, el peso molecular del polímero de D1 va desde 30 000 hasta 1 000 000 o más, y en la solicitud en estudio el polímero tiene un peso aproximadamente de 100 000 hasta 10 000 000

De acuerdo con el análisis anterior, se puede afirmar que un polímero con por lo menos un monómero hidrofílico (puede ser un monómero, dos monómeros o tres monómeros, etc) y por lo menos un monómero hidrofílico hidrofóbicamente modificado (puede ser un monómero, dos monómeros o más) ya es conocido en el estado de la técnica, también es aplicado en el campo de la producción de petróleo, es conocido por sus propiedades de control de fluidos desde la formación al pozo de petróleos y se hace soluble en agua dada su balance hidrofílico/hidrofóbico

Diferencias de uso

La diferencia encontrada entre la invención solicitada y la invención de D1 es la aplicación o uso que se le da al polímero arriba discutido. No obstante, en el artículo 21 de la Decisión 486 se menciona lo siguiente

"Los productos o procedimientos ya patentados, comprendidos en el estado de la técnica, de conformidad con el artículo 16 de la presente Decisión, no serán objeto de nueva patente, por el simple hecho de atribuirse un uso distinto al originalmente comprendido por la patente inicial"

42
109

En la reivindicación 1 de la solicitud en estudio se dice que el químico polimérico arriba analizado es resistente al flujo de agua tal como también se revela en D1 pues impide dicho flujo de la formación subterránea al pozo productor de petróleo

En la reivindicación 1 se menciona la función del químico dentro de la formación y aún cuando no se explicita en D1 se deduce que al ser revelado la misma naturaleza del polímero y al ser introducido al interior de la formación se producirá el mismo efecto

Es claro que en D1 el polímero se introduce a la formación como parte de un fluido de perforación arcilloso mientras que en la solicitud en estudio se introduce a la formación como parte de una solución salina. No obstante, dicha diferencia está relacionada con el uso o aplicación dado al polímero dentro de la formación subterránea

Dado que dicha diferencia corresponde al uso, no sería posible afirmar que exista novedad en el método de introducción del polímero según lo expresado en el artículo 21 de la Decisión 486 y que fue citado arriba

El método mejorado para el tratamiento de una formación subterránea

En la reivindicación independiente 13 se menciona que el método consiste en dos etapas básicas de preparación del polímero y la introducción de este en la formación. No obstante en D1 se divulga el método de preparación del polímero (según se menciona puede ser preparado por polimerización de los componentes monómeros con técnicas conocidas como la de radical libre en ambientes de solución, suspensión o emulsión como por ejemplo las de las patentes US3547899 y EP0115836) y su posterior introducción en la formación productora. De tal manera, dicho método también es conocido

6 Conclusiones

- La invención definida en las reivindicaciones 1 a 3, 5, 13 a 15, 17, se encontraría afectada en el requisito de novedad de acuerdo con el artículo 16 de la Decisión 486
- En conclusión, los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así

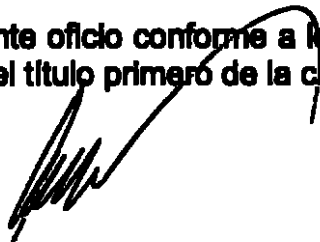
No	Documento	Reivindicaciones Afectadas	Requisito que afecta
1	EP0572697	1 – 3, 5, 13 – 15, 17	Novedad

Se anexan los apartes principales de las anterioridades en el documento adjunto

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

13
110

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la circular única No. 10 de 2001


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 19 ENE 2006

CONCEPTO TECNICO No. 004	EXAMINADOR TECNICO Código No. 202042
------------------------------------	--



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Publication number **0 572 697 A1**

⑫

EUROPEAN PATENT APPLICATION

⑲ Application number 82108377.8

⑳ Int. Cl.² C09K 7/02

㉑ Date of filing 03.06.82

㉒ Date of publication of application:
08.12.83 Bulletin 8349

㉓ Designated Contracting States
DE FR GB NL

㉔ Applicant: PHILLIPS PETROLEUM COMPANY
Bth and Keeler
Bartlesville Oklahoma 74004(US)

㉕ Inventor: Stephens, Michael
1344 Johnstone
Bartlesville, OK 74003(US)
Inventor: Swanson, Bill Lars
Route 1,
Box 180
Delaware, OK 74027(US)

㉖ Representative: Geiseler, Bernhard, Dr. jur.,
Dipl.-Phys. et al
Patent- u. Rechtsanwälte Bardenhe
-Pagenberg-Dost-Altenburg
-Prohwitz-Geiseler & Partner,
Gallmeisterplatz 1
D-81679 München (DE)

㉗ Fluid loss additives for water-based drilling muds.

㉘ A water-based drilling fluid comprising a water soluble tetrapolymer in combination with clayey materials

EP 0 572 697 A1

112

This invention relates to water-based drilling fluids. In another aspect, this invention relates to controlling the rheological properties of water-based drilling fluids. In another aspect, this invention relates to a method of drilling a well utilizing water-based drilling fluids exhibiting improved water loss control. In accordance with a further aspect this invention relates to an additive package comprising tetrapolymers to significantly reduce water loss in drilling fluids.

Background of the invention

In the drilling of wells by the rotary method a drilling fluid is used which generally consists of an aqueous clay suspension often containing weighting agents to increase the hydrostatic head and frequently also containing concentrated colloidal suspending and conditioning agents.

The drilling fluid serves to bring cuttings to the surface to cool the bit and to keep the oil gas and water confined to their respective formations during the drilling process. For these functions, it is necessary that the drilling fluid be of pumpable viscosity have sufficient carrying capacity to bring cuttings to the surface and yet be fluid enough to release cuttings and entrained gas at the surface.

A highly important property of drilling muds is the ability to form an impervious filter cake upon the permeable walls of the bore hole thus inhibiting further ingress of water from the drilling fluid into the formation. Excessive fluid loss from drilling fluids can cause severe problems. For example filter cake build-up can become so thick that the drill pipe may become stuck. Also, there may be great difficulty in withdrawing pipe from the hole. Also, high water losses can cause sloughing and caving in of shale formations. In addition, electrical logging of the well can be adversely influenced due to the mud filtrates, etc.

Various water loss control agents have been previously proposed to improve the properties of drilling fluids, but not all of these have been successful.

Applicants have discovered tetrapolymers which have attractive properties as fluid loss control agents.

Accordingly an object of this invention is to provide an improved drilling fluid.

Another object of this invention is to provide an improved method of drilling a well.

Another object of this invention is to control the rheological properties of drilling fluids.

Other objects aspects as well as the several advantages of the invention will be apparent to those skilled in the art upon reading the following disclosure and appended claims.

Summary of the invention

In accordance with the present invention we have discovered a water-base drilling fluid comprising

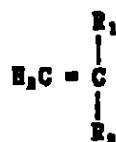
- a) a clayey mineral in an amount effective in a water-based drilling fluid and
- b) a tetrapolymer provided in an amount effective to provide fluid loss control.

In accordance with a further embodiment of the present invention we have also discovered a method for drilling a well utilizing a rotary drill comprising circulating through said well a water-based drilling fluid containing an effective amount of a clayey material for a water-based drilling fluid and an effective amount of tetrapolymer to control water-loss wherein said water-based drilling fluid will form a filter cake on the wall of said well.

Detailed Description

As used in this application the term tetrapolymer refers to the polymerization product of at least a four monomer component polymerization. The four monomer components suitable for the practice of the present invention are:

Monomer component A which has the formula



wherein R_1 is selected from the group consisting of hydrogen and methyl radical and R_2 is selected from the group consisting of sulfo, sulfophenyl, sulfalkyl, sulfalkyl amido and alkali salts thereof wherein the R_2 alkylene and alkyl radicals contain from 1 to 4 carbon atoms and the alkali salt is a salt of a cation selected from the group consisting of sodium, potassium and ammonium,

Monomer component B which has the formula



wherein R_3 is selected from the group consisting of hydrogen, methyl and ethyl radicals and R_4 is selected from the group consisting of N-alkyl substituted amide, N,N-dialkyl substituted amide, carboxyl alkylene amine, carboxyl alkylene methyl amine, carboxyl alkylene dimethyl amine, pyrrolidonyl, formamide and acetamido radicals, wherein the alkyl radical of said N-alkyl substituted amide is selected from the group consisting of methyl, ethyl and propyl radicals; wherein the R_4 alkylene radical contains 1 to 3 carbon atoms; wherein the alkyl radical of said N,N-dialkyl substituted amide is selected from the group consisting of methyl or ethyl radicals.

Monomer component C which has the formula



wherein R_5 is selected from the group consisting of hydrogen and methyl and R_6 is selected from the group consisting of amide, nitrile, acetyl and pyridinyl radicals

Monomer component D, which has the formula



wherein R_7 is selected from the group consisting of hydrogen, hydroxyl and methyl radicals; R_8 is selected from the group consisting of hydrogen, hydroxyl, methyl and carboxyl radicals, R_9 is selected from the group consisting of chlorine, bromine, hydrogen, methyl and carboxyl radicals or where R_9 can be linked to R_{10} by an anhydride group or R_{10} is selected from the group consisting of carboxyl, and alkyl carboxyl radicals; wherein the alkyl radical of said alkyl carboxyl radical contains 1 to 8 carbon atoms and alkali salts thereof wherein said alkali salt is a salt of a cation selected from the group consisting of sodium, potassium, and ammonium

Suitable examples of monomer component A include but are not limited to compounds selected from the group consisting of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, alkali salts of 2-acrylamido-2-methylpropane

sulfonic acid, vinyl sulfonic acid, alkali salts of vinyl sulfonic acid, vinyl benzene sulfonic acid, alkali salts of vinyl benzene sulfonic acid, allyl sulfonic acid, alkali salts of allyl sulfonic acid, methallyl sulfonic acid, alkali salts of methallyl sulfonic acid, 3-methacrylamido-2-hydroxypropyl sulfonic acid, alkali salts of 3-methacrylamido-2-hydroxypropyl sulfonic acid and combinations of two or more thereof wherein said alkali salts are salts of a cation selected from the group consisting of sodium, potassium and ammonium

Suitable examples of monomer component B include but are not limited to compounds selected from the group consisting of N,N-dimethylacrylamide, N-vinyl-2-pyrrolidone, N-vinylacetamide, dimethylamine, ethyl methacrylate, N-methyl (meth) acrylamide, N-ethyl (meth) acrylamide, N-propyl (meth) acrylamide, N-

vinyl formamide, and combination of two or more thereof

Suitable examples of monomer component C include but are not limited to monomers selected from the group consisting of acrylamide, methacrylamide, acrylonitrile, methacrylonitrile, vinylacetate, vinylpyridine and combinations of any two or more thereof

8 Suitable examples of monomer component D include but are not limited to compounds selected from the group consisting of acrylic acid, alkali salts of acrylic acid, methacrylic acid, alkali salts of methacrylic acid, itaconic acid, alkali salts of itaconic acid, aconitic acid, alkali salts of aconitic acid, undecylenic acid, alkali salts of undecylenic acid, angelic acid, alkali salts of angelic acid, maleic anhydride, maleic acid, alkali salts of maleic acid, chloroacrylic acid, alkali salts of chloroacrylic acid, citraconic acid, alkali salts of citraconic acid and combinations of any two or more thereof where said alkali salt is a salt of a cation selected from the group consisting of sodium, potassium and ammonium

10 As used in this application the term tetrapolymer broadly refers to a water soluble polymer which is composed of a) from about 1 to about 80 weight percent of monomer component B, b) from about 1 to about 80 weight percent of monomer component C, c) from about 10 to about 80 weight percent of monomer component A, and d) from about 1 to about 80 weight percent of monomer component D

15 One preferred tetrapolymer contains from about 30 to about 40 weight percent of N-vinyl-2-pyrrolidone from about 5 to about 15 weight percent of acrylamide from about 50 to about 60 weight percent of sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate and from about 1 to about 10 weight percent of acrylic acid

20 Currently the preferred tetrapolymer composition comprises a) from about 10 to about 61 weight percent of monomer component A, b) from about 10 to about 80 weight percent of monomer component B; c) from about 3 to about 80 weight percent of monomer component C; and d) from at least 10 to about 55 weight percent of monomer component D

25 The currently most preferred tetrapolymer composition comprises a) from about 15 to about 45 weight percent of monomer component A, b) from about 10 to about 30 weight percent of monomer component B c) from about 20 to about 45 weight percent of monomer component C and d) from about 10 to about 20 weight percent of monomer component D. This particular tetrapolymer composition is believed to provide the best water loss control of any water loss control polymer tested to date. Tetrapolymers of this composition show extremely good water loss control over a broad range of temperatures in fresh water and brine solutions. The preferred monomer components for making this tetrapolymer composition are a) 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid or sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate; b) N-vinyl-2-pyrrolidone; c) acrylamide; and d) sodium acrylate or acrylic acid.

30 The tetrapolymers of the present invention can be prepared by polymerization in accordance with any of the well known free radical techniques in solution, suspension or emulsion environment. See, for example U.S. 3,547,889 or European patent application No. 0115836. In addition other methods of polymerization known to one skilled in the art may be employed

35 Preferred for the practice of the present invention is the polymerization of the four monomer components in a highly energetic polymerization process wherein a significant excess of initiation energy is provided by chemical or electromagnetic means including electrons, gamma rays, x-rays, slow neutrons and ultra violet radiation. The utilization of excess initiation energy appears to result in the formation of consistently better tetrapolymers for use in water loss control. By way of guidance but in no way limiting to the present invention it has been found that a 100 percent excess of a chemical initiator such as 2,2'-azobis-(N,N-dimethylene isobutyramidine) dihydrochloride is effective to produce tetrapolymers with improved water loss control

40 The molecular weight of the tetrapolymers of the present invention may be varied over a considerable range. The molecular weight may be as low as 30,000 or as high as 1,000,000 or more.

45 In water-based drilling mud composition the combined amount of tetrapolymer present in the mud can vary appreciably but will be an amount which is sufficient to reduce water loss due to filtration through a filter cake in a well. In other words a water loss reducing amount. Generally the total tetrapolymer comprises in the range of about 0.25 to 8.0 lb/bbl based on barrels of mud composition, preferably in the range of about 0.5 to about 5.0 lbs per barrel of mud wherein approximately 8 to about 16 lb/bbl of clayey mineral (such as clayey minerals selected from the group consisting of bentonite, attapulgite, sepiolite and hectorite) are provided in each 42 gallon barrel

50 In actual operation, the tetrapolymer can be blended together with other additives for incorporation into a drilling fluid. In the event that other additives are used the tetrapolymer can be added together with the additive or separately to a drilling fluid. It is also within the scope of the invention to add the tetrapolymer to a drilling fluid followed by addition of a mixture of other additives.

The tetrapolymer of the instant invention is suitable for use in fresh water, brackish water and hard brine environments

1/15

As used herein, the term "brine" is intended to include any aqueous solution of mineral salts having greater than 10,000 ppm dissolved solids content, such as are frequently present in oil fields. Oil field brines commonly contain varying amounts of sodium chloride, calcium chloride, or magnesium salts.

The drilling compositions of the invention preferably comprise an aqueous composition containing an effective amount of a clayey material, and optionally weighting, suspending and conditioning agents. Additives such as oxidation and corrosion inhibitors, bactericides, thinners, etc. can be added to the aqueous solution.

In utilizing the drilling fluid of the invention, a well is drilled by rotating a hollow drill stem having a drill bit attached thereto to form a bore hole and the drilling fluid is circulated down through the drill stem and out the bit and then upwardly to deposit a filter cake on the walls of the bore hole and carry cuttings to the surface.

The following examples will serve to further illustrate the invention.

Example I

All polymers were prepared using a bulk solution polymerization with a free radical initiator in a stoichiometric excess (approximately 100% excess). The initiator used was 2,2'-azobis-(N,N'-dimethylethylisobutyramidine) dihydrochloride. The monomer components were added in the desired weight percent ratio with water being added to achieve the desired solids content. EDTA (tetrasodium ethylenediamine tetraacetate), a chelating agent, was also added in a stoichiometric excess. The system was thoroughly purged with an inert gas, and the monomers were allowed to react at temperatures in the range of 20 to 80 °C. The following tetrapolymers were made utilizing this procedure.

Table I

Polymer Sample No.	Monomer Ratio, weight %			
	AM	NaAc	SAMP8	NVP
227-52-1	10	16.65	64.8	18.45
227-53-1	9	9.5	81	20.5
227-68-4	3	16.5	81	20.5
237-28-1	3	16.5	81	20.5
AM = acrylamide NaAc = sodium acrylate SAMP8 = sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate NVP = N-vinylpyrrolidone				

Example II

This example demonstrates the effectiveness of various polymers in the prevention of water loss in drilling mud. The specific mud used here was Baroid hard brine mud. Polymers were added as specified to Baroid hard brine mud, along with enough tap water to make a total volume of 350 ml. The resulting solution was stirred for 20 minutes on a Multi-Mixer and then tested according to American Petroleum Institute (API) procedure RP-13 B. Test results are shown in Table II.

116

Table II

Tetrapolymers Added to Barold Hard Brine Mud						
Polymer	ppb	Type	PV	YP	Gels	RTWL
Base Mud	—	—				
227-52-1	2.25	35% gel log	7	0	4-	15.8
227-53-1	2.25	35% gel log	8	0	2-	11.7

Barold Hard Brine = 1236g NaCl 308g CaCl₂ and 78.5g MgCl₂ to Total Volume 5000 ml tap water
Barold Hard Brine Mud = 240ml Barold Hard Brine, 9.8g attapulgite clay stir 20 minutes
ppb represents pounds per barrel
PV represents plastic viscosity in centipoise
YP represents yield point in lb/100 ft²
Gels represents gel strength in lb/100 ft² 10 sec. and 10 min.
RTWL represents room temperature water loss at 100 psi in ml/30 minutes.
HTHPWL represents water loss at 350 F 500 psi in ml/30 minutes.

Example III

This example demonstrates the effectiveness of various polymers in the control of water loss in drilling mud. The specific mud used here was saturated NaCl water mud. Polymers were added as specified to NaCl water mud along with enough tap water to make a total volume of 350 ml. The resulting solution was stirred for 20 minutes on a multi-mixer aged for 18 hours at 350 F, and then tested according to American Petroleum Institute (API) procedure RP-13 B. Test results are shown in Table III.

Table III

Tetrapolymers Added to Saturated NaCl Water Mud (After Aging 18 Hours at 350 F)							
Polymer	ppb	Type	PV	YP	Gels	RTWL	HTHPWL
Base Mud	—	—					
237-28-1	11	35% gel log	52	15	4/8	2.0	12.0
227-88-4	3.85	dry	43	1	8/14	4.8	28.0
Hostadrill™	5.0	dry	46	0	1/3	8.0	48.0

Saturated NaCl water mud = 216 ml tap water 3g bentonite 78g NaCl 10g causticized lignite, 0.8g NaOH and 350g barite
Hostadrill™ is a commercially available drilling fluid additive from Hoechst.
ppb represents pounds per barrel
PV represents plastic viscosity in centipoise.
YP represents yield point in lb/100 ft²
Gels represents gel strength in lb/100 ft² 10 Sec. and 10 min.
RTWL represents room temperature water loss at 100 psi in ml/30 minutes.
HTHPWL represents water loss at 350 F 500 psi in ml/30 minutes.

Example IV

This example demonstrates the effectiveness of various polymers in the control of water loss in drilling fluid. The specific fluid used here was fresh water mud. Polymers were added as specified to fresh water mud along with enough tap water to make a total volume of 350 ml. The resulting solution was stirred for 20 minutes on a Multi-Mixer aged for 18 hours at 350 F and then tested according to American Petroleum Institute (API) procedure RP-13 B. Test results are shown in Table IV.

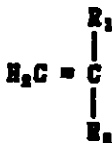
100
117

Table IV

Tetrapolymers Added to Fresh Water Mud							
Polymer	ppb	Type	PV	YP	Gels	RTWL	HTHPWL
Base Mud	—	—	7	4	1/3	18.0	—
237-28-1	2.3	35% gel log	17	18	4/5	8.0	—
Fresh Water Mud = 350g tap water and 10g bentonite. ppb represents pounds per barrel PV represents plastic viscosity in centipoise. YP represents yield point in lb/100 ft ² Gels represents gel strength in lb/100 ft ² 10 sec. and 10 min. RTWL represents room temperature water loss at 100 psi in ml/30 minutes. HTHPWL represents water loss at 350 F 500 psi in ml/30 minutes							

Claims

- 1 A water-base drilling fluid comprising
- a) a clayey mineral in an amount effective in a water-base drilling fluid
 - b) a tetrapolymer provided in an amount effective to provide fluid loss control.
2. The water based drilling fluid of claim 1 wherein said tetrapolymer comprises
- a) about 10 weight percent to about 90 weight percent of monomer component A which has the formula.



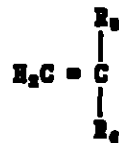
wherein R₁ is selected from the group consisting of hydrogen and methyl radical and R₂ is selected from the group consisting of sulfo, sulfophenyl, sulfoalkyl, sulfalkyl amido, and alkali salts thereof wherein the alkylene and alkyl radicals contain from 1 to 4 carbon atoms and the alkali salt is a salt of a cation selected from the group consisting of sodium, potassium and ammonium

b) about 1 weight percent to about 80 weight percent of monomer component B which has the formula.



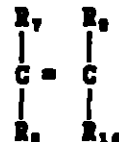
wherein R₃ is selected from the group consisting of hydrogen, methyl and ethyl radicals and R₄ is selected from the group consisting of N-alkyl substituted amide, N,N-dialkyl substituted amide, carboxyl alkylene amine, carboxyl alkylene methyl amine, carboxyl alkylene dimethyl amine pyrrolidonyl formamido, and acetamido radicals wherein the alkyl radical of said N-alkyl substituted amide is selected from the group consisting of methyl, ethyl and propyl radicals wherein the alkyl radical of said N,N-dialkyl substituted amide is selected from the group consisting of methyl and ethyl radicals and wherein the R₄ alkylene radical contain 1 to 3 carbon atoms,

c) about 1 weight percent to about 80 weight percent of monomer component C which has the formula:



wherein R_3 is selected from the group consisting of hydrogen and methyl radical and R_4 is selected from the group consisting of an amide, nitrile, acetyl and pyridinyl radicals,

d) at least 1 weight percent to about 80 weight percent of monomer component D which has the formula:



wherein R_7 is selected from the group consisting of hydrogen, hydroxyl and methyl radicals; R_8 is selected from the group consisting of hydrogen, hydroxyl, methyl and carboxyl radicals; R_9 is selected from the group consisting of chlorine, bromine, hydrogen, methyl, and carboxyl radicals, where R_9 can be linked to R_{10} by an anhydride group, or R_{10} is selected from the group consisting of a carboxyl and alkyl carboxyl radicals; wherein the alkyl radical of said alkyl carboxyl radical contains 1 to 8 carbon atoms and alkali salt thereof wherein the alkali salt is a salt of a cation selected from the group consisting of sodium, potassium and ammonium.

3. The water-based drilling fluid of claim 1 or 2 wherein the tetrapolymer is composed of
- from about 10 weight percent to about 81 weight percent of monomer component A,
 - from about 10 weight percent to about 80 weight percent of monomer component B
 - from about 3 weight percent to about 80 weight percent of monomer component C; and
 - from at least 10 weight percent to about 55 weight percent of component D

in particular wherein the tetrapolymer is composed of

- from about 15 to about 45 weight percent of monomer component A,
- from about 10 to about 30 weight percent of monomer component B
- from about 20 to about 45 weight percent of monomer component C and
- from about 10 to about 20 weight percent of monomer component D

4. The composition of one of the preceding claims wherein said tetrapolymer is composed of

a) monomer component A which is selected from the group consisting of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, alkali salts of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, vinyl sulfonic acid, alkali salts of vinyl sulfonic acid, vinyl benzene sulfonic acid, alkali salts of vinyl benzene sulfonic acid, allyl sulfonic acid, alkali salts of allyl sulfonic acid, methallyl sulfonic acid, alkali salts of methallyl sulfonic acid, 3-methacrylamido-2-hydroxypropyl sulfonic acid, alkali salts of 3-methacrylamido-2-hydroxypropyl sulfonic acid and combinations of two or more thereof wherein said alkali salts are salts of a cation selected from the group consisting of sodium, potassium and ammonium.

b) monomer component B which is selected from the group consisting of N,N-dimethylacrylamide, N-vinyl-2-pyrrolidone, N-vinylacetamide, dimethylamino ethyl methacrylate, N-methyl (meth) acrylamide, N-ethyl (meth) acrylamide, N-propyl (meth) acrylamide, N-vinyl formamide and combinations of two or more thereof.

c) monomer component C which is selected from the group consisting of acrylamide, methacrylamide, acrylonitrile, methacrylonitrile, vinylacetate, vinylpyridine and combinations of any two or more thereof and

119

- d) monomer component D which is selected from the group consisting of acrylic acid, alkali salts of acrylic acid, methacrylic acid, alkali salts of methacrylic acid, itaconic acid, alkali salts of itaconic acid, aconitic acid, alkali salts of aconitic acid, undecylenic acid, alkali salts of undecylenic acid, angelic acid, alkali salts of angelic acid, maleic anhydride, maleic acid, alkali salts of maleic acid, chloroacrylic acid, alkali salts of chloroacrylic acid, citraconic acid, alkali salts of citraconic acid and combinations of any two or more thereof, where said alkali salt is a salt of a cation selected from the group consisting of sodium, potassium, and ammonium.
- 5
6. The water-based drilling fluid of one of the preceding claims wherein the tetrapolymer is present in the range of from about 0.25 to about 8 lb/bbl of drilling fluid, in particular wherein the tetrapolymer is present in the range of from about 0.5 to about 5.0 lb/bbl of drilling fluid.
- 10
7. A method for drilling a well utilizing a rotary drill comprising circulating through said well a water-based drilling fluid of any one of the claims 1 to 5 containing an effective amount of a clayey material for a water-base drilling fluid and an effective amount of tetrapolymer to control water-loss wherein said water-based drilling fluid will form a filter cake on the wall of said well.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55