

**HUMBERTO RUBIO CIA.
ABOGADOS**

Carrera 7 No. 74-64 Oficina 506
Teléfonos 313 24 08 - 313 24 10 - 313 24 23 - 313 17 89
Fax: (571) 313 16 - 47 - (571) 313 23 67
Email: rubiocia@007mundo.com

Apartado Aéreo 21848
Bogotá, D.C. - Colombia

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación: 82103323 00000032

Fecha (A.D.): 2003-03-11 16:29:16

Folios: 49

Trámite: 002 PATENTES 1 REGISTRO/ 444 REPUESTA

Dependencia: 2028 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Señor

SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO

División de Nuevas Creaciones

E. S. D.

Ref.: Expediente No.02 103323

Patente de Invención: "METODO PARA REDUCIR LA PERMEABILIDAD AL AGUA DE UNA FORMACION SUBTERRANEA".

Solicitante: WM. MARSH RICE UNIVERSITY

Domiciliada en: Houston, Texas, Estados Unidos de América.

Destino: 08

Humberto RUBIO CAMACHO, mayor de edad, domiciliado en Bogotá, identificado con la cédula de ciudadanía número 17.192.062 de Bogotá, abogado en ejercicio, actuando como apoderado de la sociedad **WM. MARSH RICE UNIVERSITY**, domiciliada en Houston, Texas, Estados Unidos de América, encontrándome dentro del término legal para dar contestación al auto proferido por su Despacho, notificado por Estado de 16 de Enero de 2003, me permito anexar:

1. En concordancia con el Artículo 26-K de la Decisión 486 de la Comunidad Andina, anexo original del Documento de Cesión de los Inventores a la sociedad peticionaria, con su respectiva traducción al Español, realizada por el Señor Sergio Latorre Mendoza, traductor oficial, inscrito en el Ministerio de Justicia, documentos que se encuentran debidamente legalizados hasta por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.
2. Fotocopia autentica del Poder de Abogado conferido por la sociedad **WM. MARSH RICE UNIVERSITY**, y certificado notarial que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, documentos que se encuentran debidamente legalizados hasta por el Ministerio de Relaciones de Colombia, junto con su traducción al Español, realizada por traductor oficial enunciado en el punto anterior.
3. Copia certificada de la solicitud No.09/999,292 expedida por la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos de América, con traducción simple del capítulo reivindicatorio, dando así cumplimiento con el Artículo 10 de la Decisión 486 de la Comunidad Andina.
4. De conformidad con lo solicitado por el examinador y para un mejor entendimiento y posterior digitalización de la solicitud, estamos anexando un nuevo capítulo reivindicatorio corrigiendo los defectos de numeración.

Habiendo dado respuesta a las observaciones del primer examen de forma, respetuosamente solicito se continúe con el trámite ordenándose la publicación del extracto de la patente en la Gaceta de la Propiedad Industrial.

Del Señor Superintendente,

Breem
Humberto RUBI CAMACHO
C.C.17.192.062 de Bogotá
T.P.No.50.007 del Consejo Superior de la
Judicatura

1491-01/pl

26

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: United States of America

This public document

2. has been signed by P. Swain

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 November, 2002

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

8. No. 03003597-4

9. Seal/Stamp:

10. Signature:

Sonya N. Johnson

30
29

A 919954



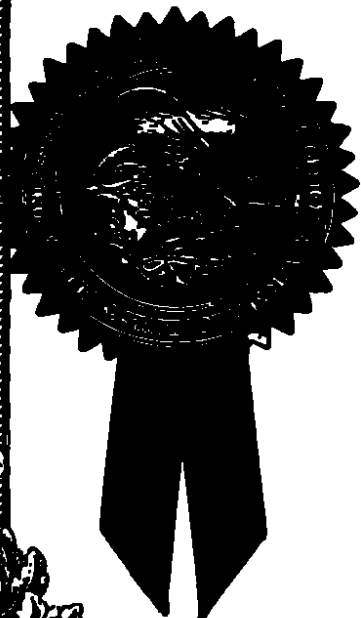
THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME

**UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office**

November 05, 2002

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED IS A TRUE COPY FROM THE
RECORDS OF THIS OFFICE OF A DOCUMENT RECORDED ON
February 19, 2002.**



**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

P. Swain
**P. SWAIN
Certifying Officer**

3/28

msd
2/19/2

03-11-2002

Form PTO-1095 (Rev. 03-91) OMB No 0851-0027 (exp. 5/31/2002)		U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE U.S. Patent and Trademark Office	
Tab settings		102009028	
To the Honorable Commissioner of Patents and Trademarks: Please record the attached original documents or copy thereof.			
1. Name of conveying party(ies): George J. Hirasaki Clarence A. Miller		2. Name and address of receiving party(ies) Name: WM. Marsh Rice University Internal Address: _____ _____ _____ Street Address: 8100 Main Street _____ _____ City: Houston State: TX Zip: 77005 Additional name(s) & address(es) attached? ☐ Yes ☒ No	
Additional name(s) of conveying party(ies) attached? ☐ Yes ☒ No			
3. Nature of conveyance: ☒ Assignment ☐ Merger ☐ Security Agreement ☐ Change of Name ☐ Other _____ Execution Date: 01/15/2002			
4. Application number(s) or patent number(s): If this document is being filed together with a new application, the execution date of the application is: _____ A. Patent Application No (s) 09/088,292 B. Patent No.(s) _____ Additional numbers attached? ☐ Yes ☒ No			
5. Name and address of party to whom correspondence concerning document should be mailed: Name: Robert A. Kent Internal Address: Halliburton Energy Services _____ _____ Street Address: 2600 South Second Street _____ _____ City: Duncan State: OK Zip: 73536-0440		6. Total number of applications and patents involved: 1 7. Total fee (37 CFR 3.41).....\$ 40.00 ☐ Enclosed ☒ Authorized to be charged to deposit account 8. Deposit account number: 08-0300	
DO NOT USE THIS SPACE			
9. Signature. Robert A. Kent Name of Person Signing Signature Date 1-24-2002			
Total number of pages including cover sheet, attachments, and documents: 3 Mail documents to be recorded with required cover sheet information to: Commissioner of Patents & Trademarks, Box Assignments Washington, D.C. 20521			

01/06/2002 00000263 004300 09779292
01 FC1301 40.00 CH

PATENT
REEL: 012639 FRAME: 0326

32
29

ASSIGNMENT

WHEREAS, We, GEORGE J. HIRASAKI, and CLARENCE A. MILLER are joint inventors of *Subterranean Formation Water Permeability Reducing Methods*; which is the subject of United States Letters Patent Application Serial No. 09/999,292, filed November 15, 2001, Attorney File No. 2000-IP-001976; and

WHEREAS, WM. MARSH RICE UNIVERSITY, a university doing business at 6100 Main Street, Houston, Texas 77005, is desirous of acquiring the entire right, title and interest in and to the aforesaid invention throughout the world, and all right, title and interest in, to and under any and all Letters Patent of the United States and all other countries throughout the world;

NOW, THEREFORE, for good and valuable consideration, the receipt of which is hereby acknowledged, we hereby sell, assign, transfer and set over to WM. MARSH RICE UNIVERSITY, all right, title and interest in and to the said invention throughout the world, and said application for U.S. Letters Patent, and any and all divisions, continuations, and reissues thereof, and any and all Letters Patent of the United States and foreign countries which may be granted therefor, the same to be held and enjoyed by WM. MARSH RICE UNIVERSITY for its own use and benefit, and for the use and benefit of its successors, assigns, or other legal representatives, to the end of the term or terms for which said Letters Patent of the United States or foreign countries are or may be granted or reissued, as fully and entirely as the same would have been held and enjoyed by us if this assignment and sale had not been made.

And we hereby authorize and request the Commissioner of Patents and Trademarks to issue any and all Letters Patent of the United States on said invention or resulting from said application and from any and all divisions, continuations, and reissues thereof, to WM. MARSH RICE UNIVERSITY, as assignee of our entire interest, and hereby covenant that we have the full right to convey the entire interest herein assigned, and that we have not executed and will not execute any agreement in conflict herewith.

And we further hereby covenant and agree that we will, at any time, upon request, execute and deliver any and all papers that may be necessary or desirable to perfect the title of said invention and to such Letters Patent as may be granted therefor, to WM. MARSH RICE UNIVERSITY, its successors, assigns, or other legal representatives and that if WM. MARSH RICE UNIVERSITY, its successors, assigns or other legal representatives shall desire to file any divisional or continuation applications or to secure a reissue of such Letters Patent, or to file a disclaimer relating thereto, will upon request, sign all papers, make all rightful oaths and do all lawful acts requisite for the filing of such divisional or continuation application, or such application for reissue and the procuring thereof, and for the filing of such disclaimer, without further compensation but at the expense of said assignee, its successors, or other legal representatives.

And we do further covenant and agree that we will, at any time upon request, communicate to WM. MARSH RICE UNIVERSITY, its successors, assigns or other legal representatives, such facts relating to said invention and Letters Patent or the file history thereof

63112.01/9202.00046

PATENT
REEL: 012639 FRAME: 0327

23730

as may be known to us, and testify as to the same in any interference or other litigation when requested so to do, without further compensation but at the expense of said assignee, its successors, or other legal representatives.

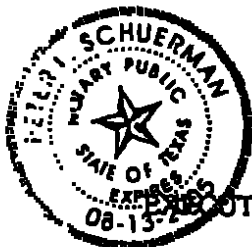
EXECUTED THIS 15 day of January, 2002.

George J. Hirasaki
George J. Hirasaki

STATE OF TEXAS §
COUNTY OF HARRIS §

BEFORE ME, the undersigned authority, on this day personally appeared George J. Hirasaki, known to me to be the person whose name is subscribed to the foregoing instrument, and acknowledged to me that he executed the same for the purposes and consideration therein expressed.

GIVEN UNDER MY HAND and seal of office this 15th day of January, 2002.



Peter L. Schuerman
Notary Public in and for the State of Texas

EXECUTED THIS 15 day of January, 2002.

Clarence A. Miller
Clarence A. Miller

STATE OF TEXAS §
COUNTY OF HARRIS §

BEFORE ME, the undersigned authority, on this day personally appeared Clarence A. Miller, known to me to be the person whose name is subscribed to the foregoing instrument, and acknowledged to me that he executed the same for the purposes and consideration therein expressed.

GIVEN UNDER MY HAND and seal of office this 15th day of January, 2002.

Peter L. Schuerman
Notary Public in and for the State of Texas



55112.01/9030.00040

Halliburton - Colombia
MESI 2000- 0197601



3A 31

TRADUCCION OFICIAL No. 018-03, DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLES, SELLADO CON EL SELLO DEL SUSCRITO TRADUCTOR OFICIAL, HOY FEBRERO 11, 2003, EN LA CIUDAD DE BOGOTÁ D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA.

APOSTILLE

(CONVENCION DE LA HAYE DE 5 OCTOBRE 1961)

1. PAIS: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA
ESTE DOCUMENTO PUBLICO
2. HA SIDO FIRMADO POR: P. SWAIN
3. ACTUANDO EN CAPACIDAD DE: FUNCIONARIO DE CERTIFICACIONES
4. LLEVA EL SELLO DE OFICINA DE PATENTES Y MARCAS REGISTRADA

CERTIFICADO

5. EN: WASHINGTON D.C.
6. EL DIA: 15 DE NOVIEMBRE DEL 2002
7. POR: FUNCIONARIO ASISTENTE DE AUTENTICACIONES,
DEPARTAMENTO DE ESTADO DE LOS ESTADOS UNIDOS.
8. No. 03003597-4
9. SELLO/ESTAMPILLA
10. FIRMA

**FIRMADO POR:
SONYA N. JOHNSON**

SELLO DEL DISTRITO DE COLUMBIA


SERGIO EUTERIO LATORRE MENDOZA
Traductor e Intérprete Oficial
Resol. No. 2639 del 1991

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

Sera

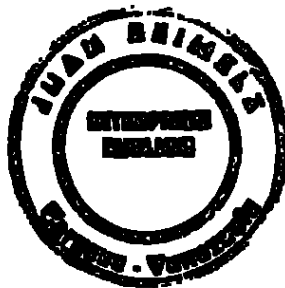
009078

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2003 FEB 11 A 11: 16

CPB
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.



2532

Yo, Juan Reimelt, quien suscribe, mayor de edad, de este domicilio, titular de la Cédula de Identidad No. V-11.938.252, Intérprete Público de la República de Venezuela en el idioma inglés, según consta de la Gaceta Oficial No. 30.675, de fecha 23 de abril de 1975 y Título registrado en la Oficina Principal de Registro Público del Distrito Federal, bajo el No 93, folio 55, Tomo Segundo y en el Juzgado Primero de Primera Instancia en lo Civil, bajo el No 61, folio 115, letra "R", certifico que el anexo documento que me fue presentado para su traducción, vertido fielmente al castellano, dice textualmente así:

C E S I O N

POR CUANTO, nosotros, GEORGE J. HIRASAKI y CLARENCE A. MILLER somos los inventores conjuntos de:

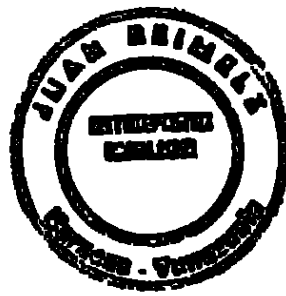
lo cual es la materia principal de la Solicitud de Patente de Invención de los Estados Unidos de América, Serial No. 09/999.292, consignado el 15 de noviembre del año 2001, bajo el registro notarial No. 2000-IP-001976; y

POR CUANTO, WM. MARSH RICE UNIVERSITY, una universidad con sede de negocios en 6100 Main Street, Houston, Texas, 77005, ha expresado deseos de adquirir la totalidad de los derechos, título e interés en y con respecto al arriba mencionado invento en todo el mundo y en todos los derechos, título e interés bajo cualesquiera y todas las patentes de

invención de los Estados Unidos de América y de todos los demás países a lo largo del mundo;

AHORA, POR TANTO, por remuneración buena y valiosa que se declara haber recibido en este acto, nosotros por medio de la presente vendemos, cedemos, transferimos y traspasamos a WM. MARSH RICE UNIVERSITY, la totalidad de los derechos, título e interés en el citado invento por todo el mundo, y la citada solicitud para Patente de Invención de los Estados Unidos y cualesquiera y todas las divisiones, continuaciones y reemisiones de la misma y cualesquiera y todas las patentes de invención de los Estados Unidos y países extranjeros para lo cual deben ser otorgadas las mismas, el mismo a ser disfrutado por WM. MARSH RICE UNIVERSITY para su propio uso y beneficio y para todo uso y beneficio de sus sucesores, causahabientes u otros representantes legales, hasta el término pleno para el cual pueda ser otorgada dicha patentes de invención en forma tan completa tal como si la misma sería tenida por nosotros de no haberse hecho esta cesión y venta.

Y por medio de la presente autorizamos y solicitamos del Comisionado de Patentes y Marcas de Fábrica, expedir cualesquiera y todas las patentes de invención de los Estados Unidos de América sobre dicho invento o como resultado de la citada solicitud y de cualesquiera y todas las divisiones, continuaciones y reemisiones de la misma a WM MARSH RICE UNIVERSITY, como cesionaria de la totalidad de nuestro interés y por medio de la presente convenimos que



24 33

tenemos pleno derecho para traspasar la totalidad de los derechos cedidos aquí y que no hemos otorgado ni otorgaremos ningún convenio en conflicto con la presente.

Y por medio de la presente convenimos y acordamos en cualquier momento, a solicitud, otorgaremos y entregaremos cualesquiera y todos los documentos necesarios y aconsejables para perfeccionar el título de dicho invento y las patentes de invención que puedan otorgarse sobre el mismo a WM. MARSH RICE UNIVERSITY, sus sucesores, causahabientes u otros representantes legales y que, si WM MARSH RICE UNIVERSITY, sus sucesores, causahabientes u otros representantes legales desean consignar cualesquiera solicitudes de división o de continuación o para asegurar una reemisión de dichas patentes de invención o para consignar una renuncia relacionado con los mismos, a solicitud firmaremos todos los documentos, efectuaremos todo juramento de ley y haremos todos los actos lícitos exigidos para consignar dichas solicitudes de división o de continuación o cualquier solicitud de reemisión y la obtención de los mismos y para consignar tal renuncia, sin remuneración adicional y por cuenta de la citada Cesionaria, sus sucesores u otros representantes legales;

Y por lo demás convenimos y acordamos que en cualquier momento, a solicitud comunicaremos a WM. MARSH RICE UNIVERSITY, sus sucesores, causahabientes u otros representantes legales, cualesquiera hechos relacionados con el citado invento y con las patentes de invención o con la

historia de los mismos tal como lleguemos a saber y daremos testimonio en cualquier interferencia u otro litigio cada vez que se nos sea solicitado sin remuneración adicional pero por cuenta de la citada Cesionaria, sus sucesores u otros representantes legales.

OTORGADO el 15 de enero del año 2002.

(fdo): George J. Hirasaki

Estado de Texas

Condado de Harris

ANTE MI, la autoridad que suscribe, hoy día compareció ante mí George J. Hirasaki a quien doy fe de conocer como la persona cuyo nombre aparece suscrito en el precedente documento y quien reconoció ante mí haber otorgado el mismo para los propósitos y consideraciones expuestas en el mismo. DADO BAJO MI FIRMA y el sello oficial, hoy día 15 de enero del año 2002.

(fdo): Peter L. Schuerman, Notario Público en y para el Estado de Texas.

Mi mandato fenece el 13-8-2005.

Hay sello oficial correspondiente.

OTORGADO el 15 de enero del año 2002.

(fdo): Clarence A. Miller

Estado de Texas

Condado de Harris

ANTE MI, la autoridad que suscribe, hoy día compareció ante mí Clarence A. Miller a quien doy fe de conocer como la persona cuyo nombre aparece suscrito en el precedente



22/34

documento y quien reconocib ante mi haber otorgado el mismo para los propbsitos y consideraciones expuestas en el mismo. DADO BAJO MI FIRMA y el sello oficial, hoy día 15 de enero del año 2002.

(fdo): Peter L. Schuerman, Notario Publico en y para el Estado de Texas.

Mi mandato fenece el 13-8-2005.

Hay sello oficial correspondiente.

MINISTERIO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS.

Oficina de Patente y Marcas de Fábrica.

Nombres de las partes Cedentes:

George J. Hirasaki

Clarence A. Miller

Nombre de la parte que recibe la misma:

WM. Marsh Rice University

6100 Main Street

Ciudad de Houston, Texas 77005.

Cesión

Fecha de otorgamiento:

15-1-2002.

Solicitud de patente No. 09/999.292.

Nombre y direccibn de la parte que recibe la misma:

Robert A. Kent

Halliburton Energy Services

2600 South Second Street

Derechos cancelados: US\$40,--

(fdo): Robert A. Kent

24 de enero del año 2002.

ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

A cuantos las presentes vieren:

MINISTERIO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

Oficina de Patentes y Marcas de Fábrica de los Estados Unidos.

5 de noviembre del año 2002.

La presente es para certificar que el texto adjunto es copia verídica de los registros de este despacho de un documento registrado el 19 de febrero del año 2002.

Por autorización del Comisionado de Patentes y Marcas de Fábrica (fdo): P. Swain, Funcionario de Certificaciones.

Hay sello oficial en papel oro.

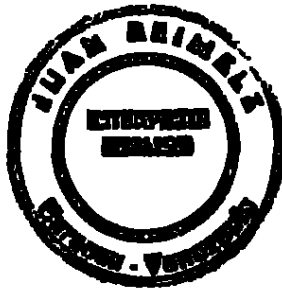
APOSTILLA

País: Estados Unidos de América

El presente documento público fue firmado por P. Swain, actuando aquí en su carácter de Funcionario de Certificaciones y lleva el sello de la Oficina de Patentes Certificado en Washington, D.C., hoy día 15 de noviembre del año 2002 por el Funcionario Adjunto de Autenticaciones, Departamento de Estado de los Estados Unidos de América, bajo el No. 03003597-4.

(fdo): Sonya N. Johnson.

Hay sello oficial correspondiente.

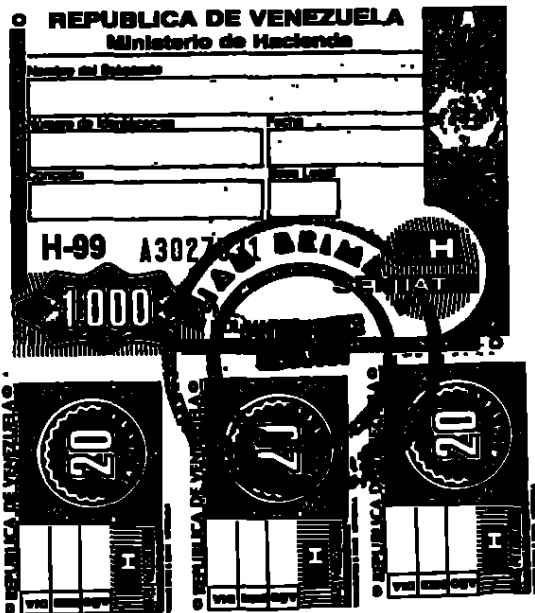


38
35

Es traduccion fiel del anexo documento que hago a solicitud de parte interesada, EN FE de lo cual firmo y sello la presente, hoy día veinticinco de noviembre del año dos mil dos.

Juan Reimelt

Intérprete Público



24
36**HUMBERTO RUBIO & CIA LTDA.
ABOGADOS**

Propiedad Industrial e Intelectual

P O D E R

El/los abajo firmado

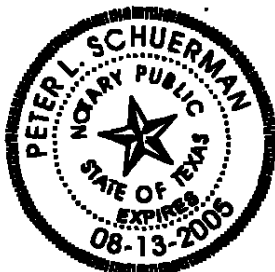
WM. MARSH RICE UNIVERSITY

domiciliado/s en
HOUSTON, TEXAS

por el presente conferimos poder amplio y suficiente a HUMBERTO RUBIO CAMACHO y/o GABRIEL REINA ROMERO y/o TINEKE STOL, domiciliados en Santafé de Bogotá, Colombia, para solicitar de las oficinas y autoridades correspondientes la obtención de registros, renovaciones, traspasos y en general todo lo relacionado con el mantenimiento, obtención y protección de sus marcas de fábrica, denominaciones comerciales, marcas de comercio y patentes, licencias sanitarias a cuyo efecto le faculta para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios en cumplimiento del objeto indicado; elevar solicitudes, descripciones, protestas, declaraciones, apelaciones y reclamos; abonar todos los impuestos y cuotas de cualquier otros pagos determinados por la Ley; recibir todos los documentos presentados, solicitar testimonios, desistir y enmendar solicitudes, cobrar y percibir para oponerse y protestar contra cualquier solicitud, que a juicio del apoderado, pudieran prestarse a confusión o infringir o de cualquier modo perjudicar las marcas, denominaciones o patentes del Mandante. A los mandatarios se les otorga autorización amplia y bastante para contestar todos los reclamos y las demandas presentadas ante autoridades administrativas y judiciales, desistir de proceimientos, transar conflictos, pudiendo así mismo sustituir este Poder en todo o en parte y revocar dichas sustituciones.

Dado y firmado hoy

en



By:

Printed Name:

Title:

D. S. Boudreau
D. S. Boudreau
Director, Office of Technology Transfer

Para patentes, marcas, dibujos, marcas de fábrica de comercio y servicios, marcas y nombres comerciales. Licencias y registros sanitarios.
 For patents, designs, trademarks, designs, commercial marks. License health registrations.

POWER OF ATTORNEY

I/We, the undersigned

Wm. Marsh Rice University

of Houston, Texas

hereby grant full and sufficient Power of Attorney to HUMBERTO RUBIO CAMACHO y/o GABRIEL REINA ROMERO y/o TINEKE STOL, from Santafé de Bogotá, Colombia, to apply to the proper officers and authorities for the issue of registrations, renewals, assignments, proofs of renewals and in general all that is related to the maintenance, obtention and protection of its trademarks, tradenames, commercial marks, patents and sanitary licenses; to which end it empowers them to take all steps necessary before said authorities for the object stated; to file petitions, prepare descriptions; make protests, declarations, appeals and objections; pay taxes and other charges required by law; apply for certifications, receive documents and take testimony abandon and amend applications and collect refunds; to oppose, ask for the cancellation of and protest any application or registration which in their judgment could lend to confusion or could be considered as infringement or could in any form prejudice the undersigned's trademarks, tradenames, patents and commercial marks. To the said undersigned sufficient Power is granted hereby to give in the matter of all claims and demands that may be presented before administrative or judicial officers of any class, giving them likewise Power to begin proceeding, settle conflicts, substitute these powers in whole or in part and revoke such substitutions.

In Houston, Texas

Dated: February 3, 2003

HUMBERTO RUBIO & CIA LTDA.
ABOGADOS

Propiedad Industrial e Intelectual
Derecho Comercial - Derecho Tributario.

CERTIFICADO NOTARIAL (Individuo)

A los _____ días del mes de _____
19____ ante mi, Notario Público de
c o m p a r e c i ó
personalmente _____

_____ a quien(es) doy fe
de conocer y me consta que es(son) la(s) persona(s)
firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo.

**CERTIFICADO NOTARIAL
(SOCIEDAD)**

Hoy 3 de febrero de 2003
compareció(eron) personalmente
DARYL S. BONDREAU
a
quien(es) conozco como la(s) persona(s) que
firma(n) este documento en representa- ción de la
sociedad/compañía denominada
WM. MARSH RICE UNIVERSITY

Certifico:

a) Que WM. MARSH RICE UNIVERSITY es una
sociedad/compañía legalmente constituida y
existente de acuerdo con las Leyes de
TEXAS

b) Que el domicilio de dicha sociedad/compañía es
6100 Main St. Houston, TX 11005

c) Que el objeto u objetos para los cuales se otorga
el presente poder están comprendidos dentro del
objeto social de la mencionada sociedad/compañía.
Que DARYL S. BONDREAU está
autorizado para otorgar el presente poder. Lo
anterior está probado por medio de los siguientes
documentos, que certifico he visto:

Ciudad _____ hoy _____ de
_____ de 19____.

Notario Público _____

NOTARIAL CERTIFICATE (Individual)

On this 3rd day of 2
19____ before me, a Notary Public of
_____ personally appeared
_____ to me
known, and known to me to be the person(s) who
executed that foregoing document, and who has
(have) legal capacity to execute it.

NOTARIAL CERTIFICATE

(Corporation)

On this 3rd day of February 2003
personally appeared
Daryl S. Bondreau whom I
know to be the person(s) who signed this document
as representative(s) of the corporation/company
named Wm. Marsh Rice University

I Certify:

a) That Wm. Marsh Rice University

_____ is a corporation/company legally constituted
and in existence accordance with the law of
TEXAS

b) That the
domicile of said corporation/company is
6100 Main St., Houston, TX 77005

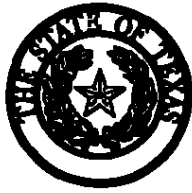
c) That the
purpose or purposes for which the present Power of
Attorney is granted are comprehended within the
object set forth in the charter of the mentioned
corporation/company.

d) That Mr(s). Daryl S. Bondreau
_____ is
authorized to grant the present Power of Attorney.
The information was duly proven through the
following documents which I have verified having seen
them.

This 3rd day of February
192003

Notary Public _____





A 38

The State of Texas

Secretary of State APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
2. This public document has been signed by PETER L SCHUERMAN
3. acting in the capacity of Notary Public, State of Texas

4. and bears the seal/stamp of PETER L SCHUERMAN, Notary Public, State of Texas, Commission Expires: 08-13-05

CERTIFIED

5. at Austin, Texas
6. on February 24, 2003
7. by the Secretary of State of Texas
8. Certificate No. N-329857
9. Seal

10. Signature



10. Signature *Gwyn Shea*

COPIA DE LA CERTIFICACION DEL SECRETARIO DE ESTADO DE TEXAS. Que la presente es una copia de la certificacion con el original en el archivo de la Oficina del Secretario de Estado.

Gwyn Shea
Secretary of State
ST/sja

15
AC 39

• TRADUCCION OFICIAL No. 035-03, DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLES, SELLADO CON EL SELLO DEL SUSCRITO TRADUCTOR OFICIAL, HOY MARZO 10 DEL 2003, EN LA CIUDAD DE BOGOTÁ D.C., REPUBLICA DE COLOMBIA.

SELLO DE PETER L. SCHUERMAN, NOTARIO PUBLICO ESTADO DE TEXAS
FECHA: FEBRERO 3 DEL 2003. POR: D S. B. CARGO: DIRECTOR, OFICINA TRANSFERENCIA TECNOLÓGICA.

ANEXO AL DOCUMENTO SE ENCUENTRA EL SIGUIENTE SELLO

ESTADO DE TEXAS
SECRETARIO DE ESTADO
APOSTILLE

(CONVENCION DE LA HAYE DE 5 OCTOBRE 1961)

1. PAIS: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA ESTE DOCUMENTO PUBLICO
2. HA SIDO FIRMADO POR: PETER L. SCHUERMAN
3. ACTUANDO EN CAPACIDAD DE: NOTARIO PUBLICO DE ESTADO DE TEXAS
4. LLEVA EL SELLO/ESTAMPILLA DE PETER L SCHUERMAN, NOTARIO PUBLICO DEL ESTADO DE TEXAS CUYA COMISION EXPIRA EL 05/05/05.

CERTIFICADO

5. EN: AUSTIN, TEXAS
6. EN FEBRERO 24 DEL 2003.
7. POR: EL SECRETARIO DE ESTADO DE TEXAS
8. CERTIFICADO No. N-329857
9. SELLO/ESTAMPILLA
10. FIRMA

FIRMADO POR: GWYM SHEPHERD
SECRETARIO DE ESTADO

SELLO DEL ESTADO DE TEXAS

AGENCIA DE AUTENTICACION
AL GOBIERNO DEL ESTADO DE TEXAS
OFICINA DE NOTARIA PUBLICA
BOGOTÁ, COLOMBIA
2003
Artículo 16 del Código de Procedimiento Civil del Estado de Texas

SERGIO ELECTERIO LATORRE MENDOZA
Traductor e Interpretador Oficial
Resol. No. 2239 Minjusticia 1.961

RECEIVED BY MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
AL NOTARIO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA
ESTADISTICA: Que la obra
debe ser presentada con el original
de la obra
2003 MAR 10 A 9 54
Jefe de Legalizaciones
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

SEAL LITOMICA

016364

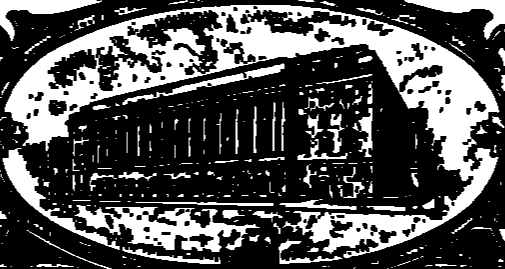
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES DESEMPENADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2003 MAR 10 A 9 54

Jefe de Legalizaciones
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

Pa. 919000



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

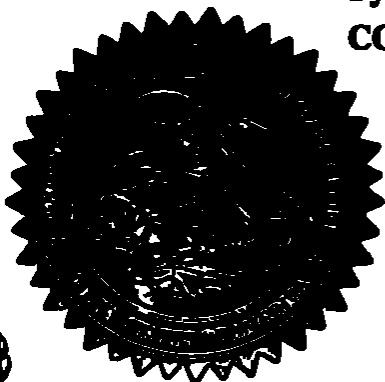
November 05, 2002

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: 09/999,292

FILING DATE: November 15, 2001

**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**



**E. BORNETT
Certifying Officer**

12-301

PTO/SB/08 (03-01)

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 displays a valid OMB control number.

**UTILITY
PATENT APPLICATION
TRANSMITTAL**

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

Attorney Docket No.	2000-IP-001976
First Inventor	George J. Hirasaki
Title	Subterranean Formation Water ...
Express Mail Label No.	EK379308315US

APPLICATION ELEMENTS

See MPEP chapter 600 concerning utility patent application contents.

1. ☒ Fee Transmittal Form (e.g., PTO/SB/17)
(Submit an original and a duplicate for the processing)
2. ☐ Applicant claims small entity status.
See 37 CFR 1.27.
3. ☒ Specification [Total Pages 10]
(ordered 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
4. ☐ Drawing(s) (35 U.S.C. 113) [Total Sheets]
5. Oath or Declaration [Total Pages]
 - a. ☒ Newly executed (original or copy)
Copy from a prior application (37 CFR 1.63 (d))
(for continuation/divisional with Box 18 completed)
 - b. ☐ **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).
6. ☐ Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76

ADDRESS TO: Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, DC 20231

7. ☐ CD-ROM or CD-R in duplicate, large table or Computer Program (Appendix)
8. Nucleotide and/or Amino Acid Sequence Submission (if applicable, all necessary)
 - a. ☐ Computer Readable Form (CRF)
 - b. Specification Sequence Listing on:
 - i. ☐ CD-ROM or CD-R (2 copies); or
 - ii. ☐ paper
 - c. ☐ Statements verifying identity of above copies

ACCOMPANYING APPLICATION PARTS

9. ☐ Assignment Papers (cover sheet & document(s))
10. ☒ 37 CFR 3.73(b) Statement (when there is an assignee) ☐ Power of Attorney
11. ☐ English Translation Document (if applicable)
12. ☐ Information Disclosure Statement (IDS)/PTO-1449 ☐ Copies of IDS Citations
13. ☐ Preliminary Amendment
14. ☒ Return Receipt Postcard (MPEP 503) (Should be specifically itemized)
15. ☐ Certified Copy of Priority Document(s) (if foreign priority is claimed)
16. ☐ Nonpublication Request under 35 U.S.C. 122 (b)(2)(B)(i). Applicant must attach form PTO/SB/35 or its equivalent.
17. ☒ Other: **Express Mail Certificate**

18. 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. /

Prior application information:

Examiner:

Group Art Unit:

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.

19. CORRESPONDENCE ADDRESS☐ Customer Number or Bar Code Labelor ☒ Correspondence address below

Name	Robert A. Kent				
Address	Halliburton Energy Services				
	P.O. Box 1431				
City	Duncan	State	OK	Zip Code	73536-0440
Country	U.S.	Telephone	580-251-3125	Fax	580-251-3917

Name (Print/Type)	Robert A. Kent	Registration No. (Attorney/Agent)	28.628
Signature	<i>Robert A. Kent</i>	Date	11-15-01

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.

92

45 42

PTO/BB/17 (10-01)

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 displays a valid OMB control number.

FEE TRANSMITTAL for FY 2002

Patent fees are subject to annual revision.

TOTAL AMOUNT OF PAYMENT (\$ 740.00

Complete if Known

Application Number	
Filing Date	
First Named Inventor	George J. Hirasaki
Examiner Name	
Group Art Unit	
Attorney Docket No.	2000-IP-001976

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 Fee Code (\$)	Small Entity Fee Code (\$)	Fee Description	Fee Paid
101 740	201 370	Utility filing fee	740.00
106 330	206 165	Design filing fee	
107 510	207 255	Plant filing fee	
108 740	208 370	Reissue filing fee	
114 160	214 80	Provisional filing fee	

SUBTOTAL (1) (\$ 740.00

2. EXTRA CLAIM FEES

Total Claims	Extra Claims	Fee from below	Fee Paid
20	-20 = 0	18.00	0.00
3	-3 = 0	84.00	0.00

Large Entity Fee Code (\$)	Small Entity Fee Code (\$)	Fee Description
103 16	203 8	Claims in excess of 20
102 84	202 42	Independent claims in excess of 3
104 260	204 140	Multiple dependent claim, if not paid
106 84	206 42	** Release independent claims over original patent
110 16	210 8	** Release claims in excess of 20 and over original patent

SUBTOTAL (2) (\$ 0.00

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

FEE CALCULATION (continued)

3. ADDITIONAL FEES

Large Entity Fee Code (\$)	Small Entity Fee Code (\$)	Fee Description	Fee Paid
105 130	205 65	Surcharge - late filing fee or oath	
127 80	227 25	Surcharge - late provisional filing fee or cover sheet	
139 130	139 130	Non-English specification	
147 2,820	147 2,820	For filing a request for ex parte reexamination	
112 820*	112 820*	Requesting publication of AIR prior to Examiner action	
113 1,840*	113 1,840*	Requesting publication of AIR after Examiner action	
115 110	215 55	Extension for reply within first month	
116 400	216 200	Extension for reply within second month	
117 620	217 480	Extension for reply within third month	
118 1,440	218 720	Extension for reply within fourth month	
126 1,880	226 880	Extension for reply within fifth month	
119 320	219 160	Notice of Appeal	
120 320	220 160	Filing a brief in support of an appeal	
121 280	221 140	Request for oral hearing	
136 1,510	136 1,510	Petition to institute a public use proceeding	
140 110	240 55	Petition to revive - unavoidable	
141 1,280	241 640	Petition to revive - unintentional	
142 1,280	242 640	Utility issue fee (or release)	
143 480	243 240	Design issue fee	
144 620	244 310	Plant issue fee	
122 130	122 130	Petitions to the Commissioner	
123 80	123 50	Processing fee under 37 CFR 1.17(e)	
126 180	126 180	Submission of Information Disclosure Sheet	
581 40	581 40	Recording each patent assignment per property (times number of properties)	
146 740	246 370	Filing a submission after final rejection (37 CFR § 1.129(a))	
148 740	248 370	For each additional invention to be examined (37 CFR § 1.129(b))	
179 740	279 370	Request for Continued Examination (RCE)	
108 800	108 800	Request for expedited examination of a design application	

Other fee (specify)

*Reduced by Basic Filing Fee Paid

SUBTOTAL (3) (\$ 0.00

SUBMITTED BY

Name (Print/Type)	Robert A. Kent	Registration No. (Assignment)	28,626	Telephone	580-251-3125
Signature	<i>Robert A. Kent</i>	Date	11-15-01		

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.

**SUBTERRANEAN FORMATION WATER
PERMEABILITY REDUCING METHODS**

5

Background of the Invention**1. Field of the Invention.**

10 The present invention relates to methods of reducing the water permeability of a water producing zone in a subterranean formation without substantially reducing the hydrocarbons permeability thereof.

2. Description of the Prior Art.

15 The production of water with hydrocarbons, i.e., oil and/or gas, from wells constitutes a major problem and expense in the production of hydrocarbons. While hydrocarbon producing wells are usually completed in hydrocarbon producing formations, when the formations contain layers of water and oil or when there are water producing zones near the hydrocarbon producing formations, the higher mobility of the water often allows it to flow into the well bores which penetrate the hydrocarbon producing formations by way of natural fractures and/or high permeability streaks. In the production of such wells, the ratios of water to hydrocarbons recovered often become so high that the cost of producing the water, separating it from the hydrocarbons and disposing of it represents a significant economic loss.

20 In order to reduce the production of undesired water from hydrocarbon producing formations, aqueous polymer solutions containing cross-linking agents have been utilized heretofore. In the case of naturally fractured formations such aqueous polymer solutions have been pumped into the hydrocarbon producing formations so that they enter water

10/20/04

47 25
44

zones within and adjacent to the formations and cross-link therein. The cross-linking of the polymer solutions causes them to form stiff gels which aid in stopping or reducing the flow of the undesired water. While the use of aqueous polymer solutions for reducing the production of undesired water has achieved varying degrees of success, the full blocking gels produced are not suitable for producing formation treatments unless the polymer solution can be placed solely in the offending water producing zone or zones therein. If a polymer solution is allowed to gel within a hydrocarbon producing zone, the cross-linked polymer gel formed will reduce or stop the flow of hydrocarbons in addition to the flow of water. The selected placement of a polymer solution in a producing formation requires expensive, time-consuming zonal isolation placement technology. In addition, even when a polymer solution is properly placed in a water producing zone, the cross-linked gels formed often do not remain stable in the zone due to thermal degradation and/or differences in the adsorption characteristics of the polymer and associated cross-linker and the like.

More recently, chemicals referred to as relative permeability modifiers have been utilized to decrease the production of water with hydrocarbons. That is, water permeability modifying chemicals such as polyacrylamide have been introduced into hydrocarbon and water producing formations so that the chemicals attach to adsorption sites on surfaces within the porosity of the formations. The presence of the chemicals in the formations has the effect of reducing the flow of water through the formations while having a minimal affect on the flow of hydrocarbons therethrough. The use of water permeability modifying chemicals in hydrocarbon and water producing formations to decrease the production of water is considerably less expensive than other techniques

21
45

such as blocking the flow of water with cross-linked polymers, and does not require expensive zonal isolation techniques. However, the use of permeability modifying chemicals has often resulted in only small reductions in water production and/or unacceptable levels of reduction in the production of hydrocarbons.

5 Thus, there are needs for improved methods of treating water and hydrocarbon producing subterranean formations utilizing water permeability modifying techniques and chemicals which are more effective in reducing water production with minimal or no reduction in hydrocarbon production.

Summary of the Invention

10 The present invention provides methods of reducing the water permeability of a water producing zone in a subterranean formation penetrated by a well bore which have a minimal affect on the flow of hydrocarbons through the zone that meet the needs described above and overcome the deficiencies of the prior art. The methods basically comprise introducing a polymeric surfactant and an inert gas into the water producing
15 zone by way of the well bore to thereby form a water permeability reducing foam therein. The polymeric surfactant utilized has the property of facilitating the formation of the foam and the additional property of stabilizing the foam in the presence of flowing formation water whereby the foam remains in the zone for a long period of time.

20 Examples of particularly suitable polymeric surfactants useful in accordance with the present invention include, but are not limited to, ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymers and ethylene oxide-butylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymers. These and other polymeric surfactants which can be utilized preferably have a molecular weight in the range of from about 5,000 to about 15,000.

49 22
46

The polymeric surfactant can be introduced into the producing zone in an aqueous carrier liquid such as salt water or brine. The gas, which can be natural gas or nitrogen, is separately introduced into the producing zone in the presence of the polymeric surfactant and water therein to thereby form the water permeability reducing foam in the zone.

5 When hydrocarbons produced in the zone contact the foam, the foam destabilizes thereby allowing the hydrocarbons to be produced, but the foam remains in the water producing portions of the zone whereby the production of water in the zone is reduced.

10 It is, therefore, a general object of the present invention to provide improved methods of reducing the water permeability of a water producing zone in a subterranean formation while having a minimal affect on the flow of hydrocarbons therethrough.

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

15 The present invention provides methods of treating water and hydrocarbons producing zones in subterranean formations to reduce the water permeability of the zones without substantially reducing the hydrocarbons permeability thereof. The term "water" when used in reference to the water produced with hydrocarbons from subterranean formations includes fresh water, salt water and brines, preferably salt water or brines.

20 The methods of the present invention for reducing the water permeability of a water producing zone in a subterranean formation penetrated by a well bore comprises the step of introducing a polymeric surfactant and an inert gas into the water producing zone by way of the well bore to thereby form a water permeability reducing foam therein.

105111-26266660

40 47

The polymeric surfactant has the property of facilitating the formation of the foam and the additional property of stabilizing the foam in the presence of flowing formation water.

The methods of the present invention for reducing the water permeability of a water and hydrocarbons producing zone in a subterranean formation penetrated by a well bore are comprised of the steps of: (a) introducing a polymeric surfactant into the zone by way of the well bore, the surfactant having the properties of facilitating the formation of a foam, stabilizing the foam in the presence of flowing formation water and destabilizing the foam in the presence of hydrocarbons; and then (b) introducing a gas into the zone by way of the well bore in the presence of the polymeric surfactant and water therein to thereby form a water permeability reducing foam in water producing portions of the zone.

As indicated above, the polymeric surfactants useful in accordance with the present invention must have the property of facilitating the formation of a foam, stabilizing the foam in the presence of flowing formation water and destabilizing the foam in the presence of hydrocarbons. It has been found that high molecular weight block polymers can have the required properties. Examples of suitable such block polymers include, but are not limited to, ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymers having molecular weights in the range of from about 5,000 to about 15,000 and ethylene oxide-butylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymers having molecular weights of about 5,000 to about 15,000. A particularly suitable and presently preferred polymeric surfactant is an ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide tri-block polymer having a molecular weight of about 15,000.

In accordance with the methods of this invention, the polymeric surfactant utilized is introduced into the water producing zone to be treated by way of the well bore

51 48 24

penetrating the zone. Preferably, the polymeric surfactant is dissolved or dispersed in an aqueous carrier fluid and the carrier fluid-surfactant solution is pumped into the zone. The aqueous carrier liquid can be fresh water, an aqueous salt solution, brine or seawater. The aqueous carrier liquid is preferably salt water or brine. When salt water is used it can contain a variety of salts such as potassium chloride, sodium chloride, ammonium chloride and calcium chloride. The polymeric surfactant utilized is generally dissolved or dispersed in the aqueous carrier liquid in an amount in the range of from about 0.1% to about 5% by weight of the aqueous carrier liquid.

After the polymeric surfactant has been placed in the water producing subterranean zone, a gas for foaming water in the zone is introduced into the zone. The gas utilized is preferably natural gas or nitrogen with nitrogen being the most preferred. The gas is pumped into the zone by way of the well bore in an amount sufficient to form a foam with the aqueous solution or dispersion of the polymeric surfactant previously placed in the zone. That is, in a volumetric ratio of the gas to the aqueous solution or dispersion of the polymeric surfactant in the zone in the range of from about 1:1 to about 10:1. When the gas contacts water containing the polymeric surfactant previously introduced into the zone, a foam is formed and stabilized in the porosity of the zone. The presence of the foam substantially reduces the water flow through the zone, and because the foaming and stabilizing surfactant utilized is a high molecular weight surfactant, it is not readily leached or otherwise removed from the foam by water contact and stabilizes the foam for a long period of time. When produced hydrocarbons come into contact with the foam, the foam is destabilized and removed by the hydrocarbon flow. Thus, hydrocarbons produced in the zone readily flow through the zone, but water produced in

52 49 75

the zone by way of fractures, permeable streaks and the like are prevented from flowing through the zone by the presence of the foam.

A preferred method of the present invention for reducing the water permeability of a water producing zone in a subterranean formation penetrated by a well bore is carried out as follows. A polymeric surfactant and an inert gas are introduced into the water producing zone by way of the well bore to thereby form a water permeability reducing foam therein, the polymeric surfactant having the property of facilitating the formation of the foam and the additional property of stabilizing the foam in the presence of flowing formation water.

Another preferred method of this invention for reducing the water permeability of a water and hydrocarbons producing zone in a subterranean formation penetrated by a well bore is as follows. An aqueous solution or dispersion of a polymeric surfactant is introduced into the zone by way of the well bore, the surfactant having the properties of facilitating the formation of a foam, stabilizing the foam in the presence of flowing formation water and destabilizing the foam in the presence of hydrocarbons. Thereafter, a gas is introduced into the zone by way of the well bore in the presence of the aqueous solution of the polymeric surfactant to thereby form a water permeability reducing foam in water producing portions of the zone.

Yet another preferred method of this invention for reducing the water permeability of a water and hydrocarbons producing zone in a subterranean formation penetrated by a well bore is as follows. An aqueous solution or dispersion of an ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide block copolymer surfactant having a molecular weight in the range of from about 5,000 to about 15,000 is pumped into the zone by way

09999226266660
105111-111501

28
43 50

of the well bore to facilitate the formation of a foam, stabilize the foam in the presence of flowing formation water and destabilize the foam in the presence of hydrocarbons, and then nitrogen gas is introduced into the zone by way of the well bore in the presence of the surfactant and water therein to thereby form a water permeability reducing foam in water producing portions of the zone.

As indicated previously, the carrier liquid is preferably salt water or brine and the polymeric surfactant is preferably present in the salt water or brine in the range of from about 0.1% to about 5% by weight of the salt water or brine. The gas utilized is preferably nitrogen gas, and the gas is preferably pumped into the zone in a volumetric ratio of the gas to the aqueous solution or dispersion of the polymeric surfactant in the zone in the range of from about 1:1 to about 10:1.

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

Example 1

Screening tests were conducted to determine the water washout times of various polymeric and other surfactants. The procedure utilized in the screening tests is as follows. Each surfactant tested was dissolved or dispersed in fresh water at a concentration of 2% surfactant by weight of water. The resulting water-surfactant mixtures were then each placed in a 1 inch diameter by 1 foot tall glass tube. Foam was generated in the glass tube by flowing air upwardly at a flow rate of 10 milliliters per minute through the water-surfactant mixture. Fresh water was then added to the top of the foam column at a flow rate of 3 milliliters per minute. The time required for the surfactant to be desorbed from the foam and for most of the foam to be washed out was

SA 51 2A

measured. The various surfactants tested and the times for their washout are set forth in Table I below.

TABLE I
Surfactant Washout Tests

Test No.	Surfactant	Washout Time, min.
1	Mixture of sodium dihexylsulfosuccinate and isopropanol	2
2	Sodium dodecyl sulfate	2
3	Sodium laureth sulfate	62
4	Mixture of alkyl polyoxyethylene ether and isopropanol	3
5	Mixture of alpha olefin sulfonate and ethylene glycol monobutyl ether	3
6	Mixture of alkyl ether sulfate and ethylene glycol monobutyl ether	2
7	Mixture of alkyl amines	20
8	Ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymer (EO ₁₃₂ -PO ₃₆ -EO ₁₃₂) having a molecular weight of 14,600	135
9	Ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymer (EO ₁₀₃ -PO ₃₉ -EO ₁₀₃) having a molecular weight of 11,400	21
10	Ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymer (EO ₇₆ -PO ₃₀ -EO ₇₆) having a molecular weight of 8,400	100
11	Ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymer (EO ₂₆ -PO ₃₉ -EO ₂₆) having a molecular weight of 4,600	18
12	Ethylene oxide-butylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymer (EO ₄₃ -BO ₁₄ -EO ₄₃) having a molecular weight of 5,000	92
13	Ethylene oxide-butylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymer (EO ₃₄ -BO ₁₁ -EO ₃₄) having a molecular weight of 3,800	57

5 From Table I, it can be seen that the surfactants tested in Test Nos. 4, and 9 through 14 generally functioned better than the other surfactants.

Example 2

10 A number of the surfactants tested in Example 1 were tested in sand packs to determine their performance in reducing water permeability. The surfactants were dissolved or dispersed in fresh water at a concentration of 0.5% surfactant by weight of

water. The resulting water-surfactant mixtures were then each used to generate a foam in a sand pack which was 1 inch in diameter by 2 feet long. That is, each water-surfactant mixture was used to form a foam in the sand pack by alternate injection of portions of the water-surfactant mixture and air. The pressure drop across the sand pack was then measured, and from the pressure drop a mobility reduction factor for liquid flow was calculated, i.e., the ratio of the pressure drop required to achieve a given volumetric flow rate with foam present to that when the sand pack was completely filled with water.

When foam with a mobility reduction factor near 100 was generated, surfactant-free 5% by weight brine was injected at a flow rate of 10 milliliters per minute and the pore volumes of water required to reduce the mobility reduction factor to a low value was measured. The various surfactants tested and the times for their washout are set forth in Table II below.

TABLE II
Sand Pack Washout Tests

Test No.	Surfactant	Pore Volumes of Brine For Washout
1	Sodium lauroth sulfate	13.5
2	Ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymer (EO ₁₃₂ -PO ₅₆ -EO ₁₃₂) having a molecular weight of 14,600	27.5
3	Ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymer (EO ₁₀₃ -PO ₃₉ -EO ₁₀₃) having a molecular weight of 11,400	8.0
4	Ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymer (EO ₂₆ -PO ₃₉ -EO ₂₆) having a molecular weight of 4,600	5.0
5	Ethylene oxide-butylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymer (EO ₄₅ -BO ₁₄ -EO ₄₅) having a molecular weight of 5,000	16.0

53 29

From Table II, it can be seen that the surfactants tested are effective in forming and stabilizing foams in the presence of flowing brine.

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 may be made by those skilled in the art, such changes are encompassed within the spirit of this invention as defined by the appended claims.

What is claimed is:

FOSTTT-26266660

SF-20
54

10511-26266660

1. A method of reducing the water permeability of a water producing zone in a subterranean formation penetrated by a well bore comprising introducing a polymeric surfactant and an inert gas into said water producing zone by way of said well bore to thereby form a water permeability reducing foam therein, said polymeric surfactant having the property of facilitating the formation of said foam and the additional property of stabilizing said foam in the presence of flowing formation water.

2. The method of claim 1 wherein said polymeric surfactant is selected from the group consisting of ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymers and ethylene oxide-butylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymers.

3. The method of claim 1 wherein said polymeric surfactant is an ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymer having a molecular weight in the range of from about 5,000 to about 15,000.

4. The method of claim 1 wherein said polymeric surfactant is introduced into said zone as a solution or dispersion in an aqueous carrier liquid.

5. The method of claim 4 wherein said polymeric surfactant is present in said aqueous carrier liquid in an amount in the range of from about 0.1% to about 5% by weight of said carrier liquid.

31
58 55

6. The method of claim 4 wherein said aqueous carrier liquid is an aqueous salt solution or brine.

7. The method of claim 1 wherein said polymeric surfactant and said gas are separately introduced into said zone.

8. The method of claim 1 wherein said gas is selected from the group consisting of natural gas and nitrogen.

9. The method of claim 4 wherein said gas is nitrogen and is introduced into said zone in a volumetric ratio of said gas to said aqueous solution or dispersion introduced therein in the range of from about 1:1 to about 10:1.

10. A method of reducing the water permeability of a water and hydrocarbons producing zone in a subterranean formation penetrated by a well bore comprising the steps of:

(a) introducing a polymeric surfactant into said zone by way of said well bore, said surfactant having the properties of facilitating the formation of a foam, stabilizing said foam in the presence of flowing formation water and destabilizing said foam in the presence of hydrocarbons; and then

(b) introducing a gas into said zone by way of said well bore in the presence of said polymeric surfactant and water therein to thereby form a water permeability reducing foam in water producing portions of said zone.

49 36 73

11. The method of claim 10 wherein said polymeric surfactant is selected from the group consisting of ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymers and ethylene oxide-butylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymers.

5 12. The method of claim 10 wherein said polymeric surfactant is an ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymer having a molecular weight in the range of from about 5,000 to about 15,000.

10 13. The method of claim 10 wherein said polymeric surfactant is introduced into said zone as a solution or dispersion in an aqueous carrier liquid.

15 14. The method of claim 13 wherein said polymeric surfactant is present in said aqueous carrier liquid in an amount in the range of from about 0.1% to about 5% by weight of said carrier liquid.

15 15. The method of claim 13 wherein said aqueous carrier liquid is an aqueous salt solution or brine.

20 16. The method of claim 10 wherein said gas is selected from the group consisting of natural gas and nitrogen.

60 23
57

17. The method of claim 10 wherein said gas is nitrogen and is introduced into said zone in a volumetric ratio of said gas to said aqueous solution or dispersion introduced therein in the range of from about 1:1 to about 10:1.

5 18. A method of reducing the water permeability of a water and hydrocarbons producing zone in a subterranean formation penetrated by a well bore comprising the steps of:

10 (a) pumping an ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide tri-block copolymer surfactant into said zone in an aqueous carrier liquid by way of said well bore to facilitate the formation of a foam, stabilize said foam in the presence of flowing formation water and destabilize said foam in the presence of hydrocarbons; and then

(b) introducing nitrogen gas into said zone by way of said well bore in the presence of said surfactant and water therein to thereby form a water permeability reducing foam in water producing portions of said zone.

15

19. The method of claim 18 wherein said surfactant is present in said aqueous carrier liquid in an amount in the range of from about 0.1% to about 5% by weight of said carrier liquid.

20 20. The method of claim 19 wherein said carrier liquid is salt water.

24
58

Abstract of the Disclosure

5 Methods of reducing the water permeability of a water producing zone in a
subterranean formation are provided. The methods basically comprise introducing a
polymeric surfactant and an inert gas into the water producing zone to thereby form a
water permeability reducing foam therein. The polymeric surfactant has the property of
facilitating the formation of the foam and the additional property of stabilizing the foam
10 in the presence of flowing formation water.

FOSTT-26266660

62 35
59

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 2000-IP-001976
First Named Inventor	GEORGE J. HIRASAKI
COMPLETE IF KNOWN	
Application Number	Unknown /
Filing Date	Concurrently Herewith
Group Art Unit	Unknown
Examiner Name	Unknown

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:

SUBTERRANEAN FORMATION WATER PERMEABILITY
REDUCING METHODS

(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 (f), or 365(b) of any foreign application(s) for patent, inventor's or plant breeder's rights certificate(s), 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, inventor's or plant breeder's rights certificate(s), 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/BB/02B attached hereto:

Burden Hour Statement: The 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

105111-26266660

62336
60

PTO/SB/01 (03-01)

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 1996, 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 HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC.			
Address P. O. BOX 1431			
City DUNCAN		State OK	Zip 73536-0440
Country U.S.A.	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 (first and middle (if any)) GEORGE J.		Family Name or Surname HIRASAKI	
Inventor's Signature <i>George J. Hirasaki</i>		Date 10/25/01	
Residence: City BELLATRE	State TX	Country USA	Citizenship USA
Mailing Address 4905 LINDEN			
City BELLATRE	State TX	Zip 77401	Country USA
NAME OF SECOND INVENTOR:		☐ A petition has been filed for this unsigned inventor	
Given Name (first and middle (if any)) CLARENCE A.		Family Name or Surname MILLER	
Inventor's Signature <i>Clarence A. Miller</i>		Date 11/09/01	
Residence: City HOUSTON	State TX	Country USA	Citizenship USA
Mailing Address 5614 MERCER			
City HOUSTON	State TX	Zip 77005	Country USA
☐ Additional inventors are being named on the _____ supplemental Additional Inventor(s) sheet(s) PTO/SB/02A attached hereto.			

10511-2626660

65³⁵
61

LOS ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

A TODOS A QUIENES ESTOS DOCUMENTOS LLEGUEN

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

Noviembre 05, 2002

**ESTO ES PARA CERTIFICAR QUE LO ANEXO ES UNA COPIA
VERDADERA DE LOS ARCHIVOS DE ESTA OFICINA DE LA
SOLICITUD COMO PRESENTADA PARA:**

SOLICITUD DE MARCA: 09/999,292

FECHA DE SOLICITUD: Noviembre 15, 2001

**Por Autoridad del
COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS**

**(Firmado)
E. BORNETT
Oficial Certificado**

TRANSMISION DE SOLICITUD DE PATENTE DE UTILIDAD

Referencia de Abogado No. 2000-IP-001976

Primer Inventor George J. Hirasaki

**Titulo: METODO PARA REDUCIR LA PERMEABILIDAD AL AGUA DE
UNA FORMACION SUBTERRANEA.**

62²⁹

No. de Etiqueta de Correo Expreso EK379308315US

Elementos del solicitante Ver MPEP capitulo 600 relacionado con el contenido de la solicitud de patente de invención.

**Dirigido a: Comisionado Asistente para Patentes
Buzón de solicitud de patente
Washington, DC 20231**

- 1. Formato de Transmisión de tasas (e.g. PTO/SB/17)**
- 2. Solicitud de reivindicaciones de una entidad pequeña
Ver 37 CFR 1.27**
- 3. Especificaciones Numero total de paginas 16**

Descripción del titulo de la invención

Referencia cruzada de la solicitud relacionada

Declaración relacionada con Fed y R&D

Referencia de las secuencias de listas, tabla o lista de programas de computador.

Antecedentes de la invención

Breve resumen de la invención

Descripción breve de los dibujos (si se anexan)

Reivindicaciones

Resumen de la invención

- 4. Dibujos (35 U.S.C. 113) Total de paginas**
- 5. Declaración bajo juramento Total de páginas**
 - a. recientemente realizados (original y copia)**
 - b. Copia de una solicitud anterior (37 CFR 1.63 (d))**
 - i. Supresión de la invención(es)**

Declaración firmada anexa de la supresión de la invención nombrada en la solicitud prioritaria, ver 37 CFR 1.63 (d) (2) y 1.33 (b).
- 6. Ficha de información de solicitud. Ver 37 CFR 1.76**
- 7. CD-ROM o CD-R en duplicado, tabla larga o programa de computador**
- 8. Nucleótido y/o Sumisión de Secuencia Amino Ácido**
 - a. Formato de computador**
 - b. Lista de secuencia de especificaciones en**
 - i. CD-ROM o CD-R (2 copias) o**

67-40
63

ii. **Papel**

Acompañamiento que hacen parte de la solicitud

- 9. Documentos de cesión (cubierta y documento)
- 10.37 CFR 3.73 (b) Declaración Poder de Abogado
- 11.Documento de Traducción en Ingles (si aplica)
- 12.Informe de la Revelación
Declaración (IDS)/PTO-1449
- 13.Modificación preliminar
- 14.Tarjeta de envío de confirmación de recibo
- 15.Copia Certificada de la Prioridad
Si se reivindica prioridad extranjera
- 16. Requerimiento de la no publicación bajo 35 U.S.C. 122
(b)(2)(B)(i) El solicitante debe anexar formato PTO/SB/35 o su equivalente
- 17. Otros: Correo Expreso certificado

- 18. Si es una continuación de la solicitud, marque la casilla apropiada, y provea la información requerida y una modificación preliminar, no una ficha de datos de la solicitud bajo 37 CFR 1.76:
Continuación Divisional Continuación en parte o solicitud prioritaria
No.

Información inicial Examinador Unidad Grupo

Para continuación o divisional APPS solo: La declaración de la solicitud anterior, para lo cual una declaración es requerida bajo la Caja 5b, en consideración a una parte de la declaración que se acompaña a continuación o la solicitud divisional y su incorporación por referencia. La incorporación puede únicamente ser confiada en una porción y no puede ser omitida en sus partes la solicitud.

19. Dirección de correspondencia

Código de barra o número de cliente o Correspondencia detalla
abajo

64

Nombre Robert A. Kent

Dirección Halliburton Energy Services
P. O. Box 1431

Ciudad Duncan Estado OK
Código Postal 73536-/44/

País U.S. Teléfono 580-251-3125

Fax 580 251 3917

Nombre impreso Robert A. Kent Registro No. 28.626

Firmado

Fecha 11-15-01

65

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para reducir la permeabilidad al agua de una zona productora de agua en formación subterránea por un pozo de perforación que comprende
- 5 Introducir un agente tensoactivo polimérico y un gas inerte en la zona de producción de agua por medio de un pozo de perforación para formar así una espuma que reduzca allí la permeabilidad al agua, dicho agente tensoactivo polimérico tiene la propiedad de facilitar la formación de dicha espuma y la propiedad adicional de estabilizar dicha espuma en presencia de agua que fluye en la formación.
- 10
- 2.- El método de la reivindicación 1, donde dicho agente tensoactivo polimérico es seleccionado a partir del grupo que consiste de copolímeros de tri-bloque óxido de etileno – óxido de butileno – óxido de etileno.
- 15
- 3.- El método de la reivindicación 1, donde dicho agente tensoactivo polimérico es un copolímero de tri-bloque óxido de etileno – óxido de propileno – óxido de etileno que tiene un peso molecular en el rango desde aproximadamente 5.000 hasta aproximadamente 15.000.
- 20
- 4.- El método de la reivindicación 1, donde dicho agente tensoactivo polimérico es introducido en dicha zona como una solución o dispersión en un vehículo líquido acuoso.
- 25
- 5.- El método de la reivindicación 4, donde dicho agente tensoactivo polimérico está presente en dicho vehículo acuoso líquido en una cantidad en el rango que alcanza desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 5% en peso de vehículo líquido.

- 6.- El método de la reivindicación 4, donde dicho vehículo líquido acuoso es una solución acuosa o salmuera.
- 5 7.- El método de la reivindicación 1, donde dicho agente tensoactivo polimérico y dicho gas son introducidos por separado en dicha zona.
- 8.- El método de la reivindicación 1, donde dicho gas es seleccionado a partir del grupo que consiste de gas natural y nitrógeno.
- 10 9.- El método de la reivindicación 4, donde dicho gas es nitrógeno y es introducido en dicha zona en una relación volumétrica de dicho gas a dicha solución acuosa o dispersión introducida allí en el rango que alcanza desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 10:1.
- 15 10.- Un método para reducir la permeabilidad al agua de una zona productora de hidrocarburos y agua en una formación subterránea penetrada por un pozo de perforación; cuyo método comprende las etapas de:
- 20 (a) Introducir un agente tensoactivo polimérico en dicha zona por medio de un pozo de perforación, teniendo dicho agente tensoactivo las propiedades de facilitar la formación de una espuma, estabilizar dicha espuma en presencia de agua que fluye en la formación y desestabilizar dicha espuma en presencia de hidrocarburos; y luego
- 25 (b) Introducir un gas en dicha zona por medio de dicho pozo de perforación en presencia de dicho agente tensoactivo polimérico y agua para formar allí

una espuma que reduzca la permeabilidad al agua en las porciones productoras de agua de dicha zona.

- 5 11.- El método de la reivindicación 10, donde dicho agente tensoactivo polimérico es seleccionado a partir del grupo que consiste de copolímeros de tri-bloque óxido de etileno – óxido de propileno – óxido de etileno y copolímeros de tri-bloque óxido de etileno – óxido de butileno – óxido de etileno.
- 10 12.- El método de la reivindicación 10, donde dicho agente tensoactivo polimérico es un copolímero de tri-bloque óxido de etileno – óxido de propileno – óxido de etileno que tiene un peso molecular en el rango desde aproximadamente 5.000 hasta aproximadamente 15.000.
- 15 13.- El método de la reivindicación 10, donde dicho agente tensoactivo polimérico es introducido en dicha zona como una solución o dispersión en un vehículo líquido acuoso.
- 20 14.- El método de la reivindicación 13, donde dicho agente tensoactivo polimérico está presente en dicho vehículo acuoso líquido en una cantidad en el rango que alcanza desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 5% en peso de dicho vehículo líquido.
- 25 15.- El método de la reivindicación 13, donde dicho vehículo líquido acuoso es una solución acuosa o salmuera.
- 16.- El método de la reivindicación 10, donde dicho gas es seleccionado a partir del grupo que consiste de gas natural y nitrógeno.

5 **17.-** El método de la reivindicación 10, donde dicho gas es nitrógeno y es introducido en dicha zona en una relación volumétrica de dicho gas a dicha solución acuosa o dispersión introducida allí en el rango que alcanza desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 10:1.

10 **18.-** Un método de reducir la permeabilidad al agua de una zona de producción de agua e hidrocarburos en una formación subterránea penetrada por un pozo de perforación, cuyo método comprende las etapas de:

15 (a) bombear un agente tensoactivo copolímero de tri-bloque óxido de etileno – óxido de propileno – óxido de etileno hacia dicha zona en un vehículo acuoso por medio de dicho pozo de perforación para facilitar la formación de una espuma, estabilizar dicha espuma en presencia del agua que fluye en la formación y desestabilizar dicha espuma en presencia de hidrocarburos; y luego

20 (b) introducir gas nitrógeno hacia dicha zona por medio de dicho pozo de perforación en presencia de dicho agente tensoactivo y agua para así formar una espuma que reduzca la permeabilidad al agua en las porciones productoras de agua de dicha zona.

25 **19.-** El método de la reivindicación 18, donde dicho agente tensoactivo está presente en dicho vehículo acuoso líquido en el rango que alcanza desde aproximadamente 0,1%, hasta aproximadamente 5% en peso de dicho vehículo líquido.

20.- El método de la reivindicación 19, donde dicho vehículo líquido es agua salada.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para reducir la permeabilidad al agua de una zona productora de agua en formación subterránea por un pozo de perforación que comprende introducir un agente tensoactivo polimérico y un gas inerte en la zona de producción de agua por medio de un pozo de perforación para formar así una espuma que reduzca allí la permeabilidad al agua, dicho agente tensoactivo polimérico tiene la propiedad de facilitar la formación de dicha espuma y la propiedad adicional de estabilizar dicha espuma en presencia de agua que fluye en la formación.
- 2.- El método de la reivindicación 1, donde dicho agente tensoactivo polimérico es seleccionado a partir del grupo que consiste de copolímeros de tri-bloque óxido de etileno – óxido de butileno – óxido de etileno.
- 3.- El método de la reivindicación 1, donde dicho agente tensoactivo polimérico es un copolímero de tri-bloque óxido de etileno – óxido de propileno – óxido de etileno que tiene un peso molecular en el rango desde aproximadamente 5.000 hasta aproximadamente 15.000.
- 4.- El método de la reivindicación 1, donde dicho agente tensoactivo polimérico es introducido en dicha zona como una solución o dispersión en un vehículo líquido acuoso.
- 5.- El método de la reivindicación 4, donde dicho agente tensoactivo polimérico está presente en dicho vehículo acuoso líquido en una cantidad en el rango que alcanza desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 5% en peso de vehículo líquido.

42
7A
20

- 6.- El método de la reivindicación 4, donde dicho vehículo líquido acuoso es una solución acuosa o salmuera.
- 5 7.- El método de la reivindicación 1, donde dicho agente tensoactivo polimérico y dicho gas son introducidos por separado en dicha zona.
- 8.- El método de la reivindicación 1, donde dicho gas es seleccionado a partir del grupo que consiste de gas natural y nitrógeno.
- 10 9.- El método de la reivindicación 4, donde dicho gas es nitrógeno y es introducido en dicha zona en una relación volumétrica de dicho gas a dicha solución acuosa o dispersión introducida allí en el rango que alcanza desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 10:1.
- 15 10.- Un método para reducir la permeabilidad al agua de una zona productora de hidrocarburos y agua en una formación subterránea penetrada por un pozo de perforación; cuyo método comprende las etapas de:
- 20 (a) Introducir un agente tensoactivo polimérico en dicha zona por medio de un pozo de perforación, teniendo dicho agente tensoactivo las propiedades de facilitar la formación de una espuma, estabilizar dicha espuma en presencia de agua que fluye en la formación y desestabilizar dicha espuma en presencia de hidrocarburos; y luego
- 25 (b) Introducir un gas en dicha zona por medio de dicho pozo de perforación en presencia de dicho agente tensoactivo polimérico y agua para formar allí

CLAUSULA REIV.

571

una espuma que reduzca la permeabilidad al agua en las porciones productoras de agua de dicha zona.

- 5 11.- El método de la reivindicación 10, donde dicho agente tensoactivo polimérico es seleccionado a partir del grupo que consiste de copolímeros de tri-bloque óxido de etileno - óxido de propileno - óxido de etileno y copolímeros de tri-bloque óxido de etileno - óxido de butileno - óxido de etileno. $P = 2$.
- 10 12.- El método de la reivindicación 10, donde dicho agente tensoactivo polimérico es un copolímero de tri-bloque óxido de etileno - óxido de propileno - óxido de etileno que tiene un peso molecular en el rango desde aproximadamente 5.000 hasta aproximadamente 15.000. $P = 3$.
- 15 13.- El método de la reivindicación 10, donde dicho agente tensoactivo polimérico es introducido en dicha zona como una solución o dispersión en un vehículo líquido acuoso. $P = 4$.
- 20 14.- El método de la reivindicación 13, donde dicho agente tensoactivo polimérico está presente en dicho vehículo acuoso líquido en una cantidad en el rango que alcanza desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 5% en peso de dicho vehículo líquido. $P = 5$.
- 25 15.- El método de la reivindicación 13, donde dicho vehículo líquido acuoso es una solución acuosa o salmuera. $P = 6$.
- 16.- El método de la reivindicación 10, donde dicho gas es seleccionado a partir del grupo que consiste de gas natural y nitrógeno. $P = 7$.

44

72

17.- El método de la reivindicación 10, donde dicho gas es nitrógeno y es introducido en dicha zona en una relación volumétrica de dicho gas a dicha solución acuosa o dispersión introducida allí en el rango que alcanza desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 10:1. $k=9$,

18.- Un método de reducir la permeabilidad al agua de una zona de producción de agua e hidrocarburos en una formación subterránea penetrada por un pozo de perforación, cuyo método comprende las etapas de:

(a) bombear un agente tensoactivo copolímero de tri-bloque óxido de etileno - óxido de propileno - óxido de etileno hacia dicha zona en un vehículo acuoso por medio de dicho pozo de perforación para facilitar la formación de una espuma, estabilizar dicha espuma en presencia del agua que fluye en la formación y desestabilizar dicha espuma en presencia de hidrocarburos; y luego

(b) introducir gas nitrógeno hacia dicha zona por medio de dicho pozo de perforación en presencia de dicho agente tensoactivo y agua para así formar una espuma que reduzca la permeabilidad al agua en las porciones productoras de agua de dicha zona.

19.- El método de la reivindicación 18, donde dicho agente tensoactivo está presente en dicho vehículo acuoso líquido en el rango que alcanza desde aproximadamente 0,1%, hasta aproximadamente 5% en peso de dicho vehículo líquido. $L=5$; $z=14$.

20.- El método de la reivindicación 19, donde dicho vehículo líquido es agua salada.



2do. EXAMEN DE FORMA PATENTE DE INVENCION

Folio 77

Radicación no 02-103323

Concepto Técnico no 48

Clasificación Internacional de Patentes: E21B 33/138

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 38 de la Decisión 486 se determinó que esta solicitud de Patente de Invención:

- SI ☒ NO ☐ Contiene un resumen de la invención (Art.26-e).
- SI ☒ NO ☐ Contiene el título o nombre de la invención (Art.27-d).
- SI ☒ NO ☐ Contiene la descripción de la invención (Art.26-b).
- SI ☐ NO ☐ NO ES APLICABLE ☒ Contiene los dibujos necesarios para comprender la invención (Art.26-d)
- SI ☒ NO ☐ Contiene una o más reivindicaciones. (Art.26-c).
- SI ☐ NO ☐ NO ES APLICABLE ☒ Han sido desarrollados los productos y/o procedimientos a partir de recursos genéticos o de sus productos derivados de los que cualquiera de los Países Miembros es país de origen. (Art. 26- h).
- SI ☐ NO ☐ NO ES APLICABLE ☒ Los productos y/o procedimientos han sido obtenidos o desarrollados a partir de los conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas, afro americanas, o locales de los países miembros, de acuerdo a lo establecido en la Decisión 391 y sus modificaciones y reglamentaciones vigentes.(Art.26-i).
- SI ☐ NO ☒ La invención se refiere a un producto relativo a un material biológico. (Art.26-j).
- SI ☒ NO ☐ NO ES APLICABLE ☐ La prioridad coincide con la materia reivindicada.
- SI ☒ NO ☐ CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS**

OBSERVACIONES Y OTROS: SI ☒ NO ☐ ver hoja(s) anexa(s)

EXAMINADOR TÉCNICO
202056

Bogotá D. C., enero 22 de 2004.



2020
Bogotá DC

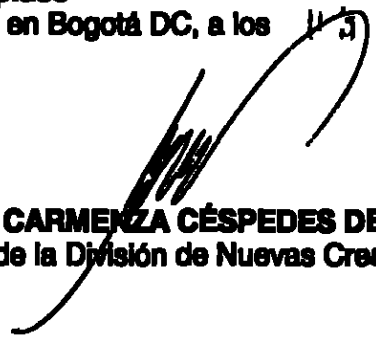
Folio 78

Doctor
HUMBERTO RUBIO CAMACHO
Apoderado
WM. MARSH RICE UNIVERSITY

REFERENCIA:	Radicación No.	02-103323
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	416
	Oficio No.	53
	Folios	001

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en los artículos 26 y 27 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, y en las demás disposiciones vigentes sobre la materia, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial, conforme lo establece el artículo 40 de la misma Decisión.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC, a los 11 de FEB. 2004


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

202058