

PG

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

10-151514



**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-151514-00000-0000

Fecha: 2010-12-01 16:30:31

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eva: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 63

21. EXPEDIENTE N°

54. TÍTULO METODO PARA CAMBIAR LA HUMECTABILIDAD DE FORMACIONES DE ROCA.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C09K 8/504

71. SOLICITANTE BAKER HUGHES INCORPORATED

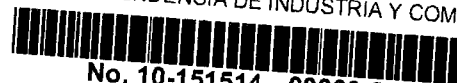
DOMICILIO Houston, Texas, Estados Unidos de América.

74. APODERADO DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C.

26-01-2011

Complento 14
27-01-2011



No. 10-151514- -00000-0000

Fecha: 2010-12-01 16:30:31

Tra. 11 PATENTEIYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 63

**FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

SOLICITUD DE:

1

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☒

Capítulo I.

☐

Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**

Nombre: BAKER HUGHES
INCORPORATED

Dirección: 2929 Allen Parkway, Suite 2100,
Houston, Texas 77019-2118, Estados Unidos de
América.

Nacionalidad o domicilio: Houston, Texas,
Estados Unidos de América.

Lugar de Constitución: Texas, Estados
Unidos de América.

Teléfono:

Fax:

E-mail

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)**

Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 No. 86-53, piso 6

Teléfono: 6 181088

Fax: 6350824

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Número

41.654.882

TP

20824 CSJ

4

**INVENTOR (ES)
(72)**

Nombre: VER HOJA ANEXA

Dirección:

Nacionalidad o domicilio:

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2009/048624

Fecha 25 de junio de 2009

Publicación Internacional No. WO 2009/158478 A3

Fecha 30 de diciembre de 2009

6 **TÍTULO (54)** METODO PARA CAMBIAR LA HUMECTABILIDAD DE FORMACIONES DE ROCA.

7 **Clasificación Internacional (51)**

C09K 8/504

8 **Prioridad**

SI

☒

NO

☐

(33) País de Origen

Estados Unidos de América

Estados Unidos de América

(32) Fecha

26 de junio de 2008

24 de junio de 2009

(31) Número de Solicitud

61/076,022

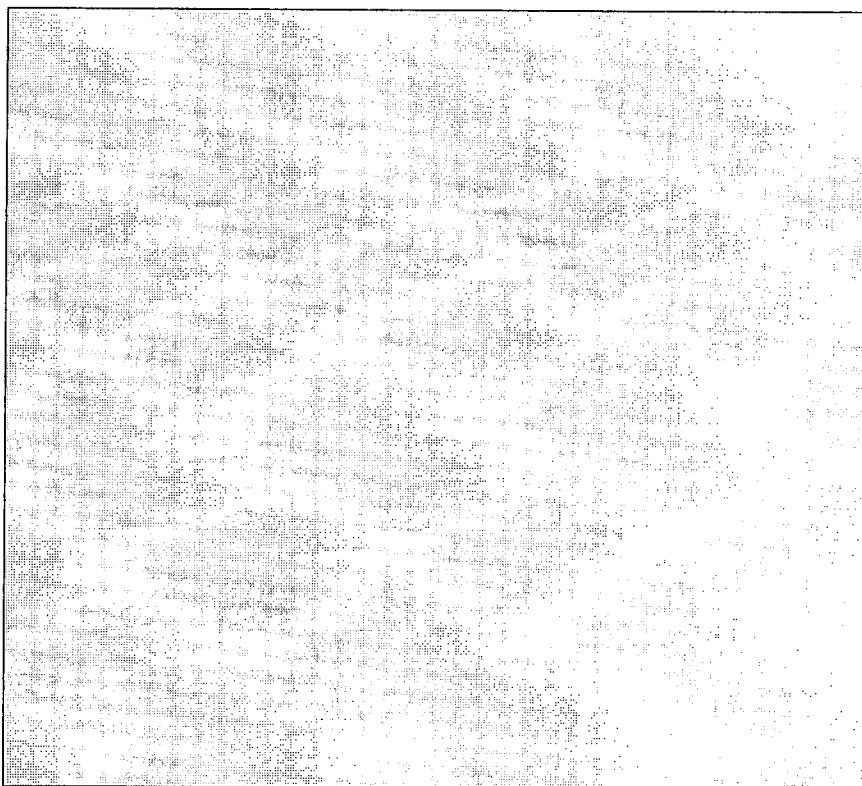
12/490,783

9 **Comprobante de pago** No. 10-101,019

Fecha 29 de noviembre de 2010

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☒ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de deposito del material biológico
- ☐ Arte final 12 X 12 .
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☒ Otros " Opinión escrita".

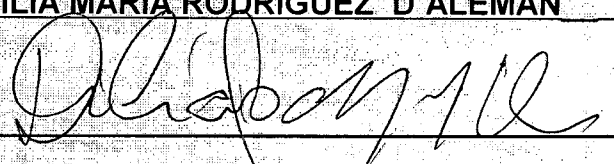
11 FIGURA CARACTERÍSTICA



12 Solicito la concesión de la patente

NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:


C.C. 41.654.882 T.P. 20824

ANEXOS

INVENTORES

1.)

QUINTERO, Lirio

(128 Gessner Road, Houston, Texas 77024, Estados Unidos de América);

2.)

CLARK, David, E.

(19107 Putting Green, Humble, Texas 77348, Estados Unidos de América);

3.)

JONES, Thomas, A.

(12930 Peach Meadow Drive, Cypress, Texas 77429, Estados Unidos de América);

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-151514-00000-0000

Fecha: 2010-12-01 16:30:31

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 63

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

MIT : 900176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 101,019
FECHA : NOVIEMBRE 29 DE 2010

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	Nº. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MOSET	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754327	353180914	26/11/2010	95,235,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	554,000.00
		TOTAL :	\$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

3
P-2751



The State of Texas

Secretary of State

Not for use within the United States of America.

This Apostille only certifies the signature, the capacity of the signer and the seal or stamp it bears.
It does not certify the content of the document for which it was issued.

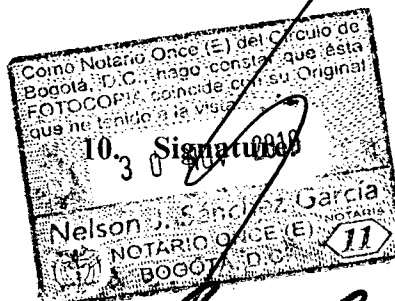
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Country: | United States of America |
| This public document | |
| 2. has been signed by | PENNY A PFEFFER |
| 3. acting in the capacity of | Notary Public, State of Texas |
| 4. and bears the seal/stamp of | PENNY A PFEFFER, Notary Public, State of Texas, Commission Expires: 10-22-11 |

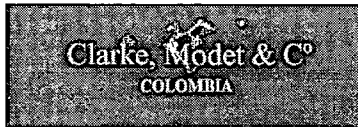
CERTIFIED

- | | |
|---------------------------------------|--------------------------|
| 5. at Austin, Texas | 6. on September 23, 2009 |
| 7. by the Secretary of State of Texas | |
| 8. Certificate No. N-715714 | |
| 9. Seal | |



Hope Andrade
Secretary of State
ST/EG





COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 6181088 Fax: (57 1) 6350824 Email: info@clarkemodet.com.co

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de **BAKER HUGHES INCORPORATED.**

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en **2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, Texas 77019-2118 United States of America**

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de **DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN**, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp. 20824 y **CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ**, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Tunja, y tp. 36448, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y enseñanzas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 8) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en

a los días de

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

legal representative(s) of **BAKER HUGHES INCORPORATED.**

an organization existing under the laws of

and in present execution of its business activity, domiciled **2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, Texas 77019-2118 United States of America**

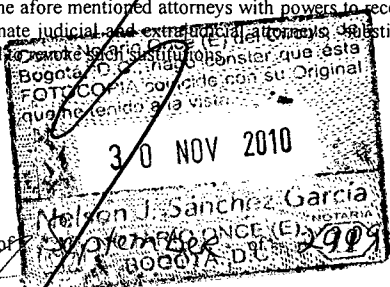
do hereby grant POWER OF ATTORNEY to **DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN**, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824 and **CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ**, tp. 36448, identification card No. 40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related object and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To ratify or not the officious agency.
- 8) I (we) hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to make any substitution to ensure that this

Granted and signed at

on this 18th day of

Firma / signature



5

CERTIFICADO NOTARIAL

(Cuando el solicitante es SOCIEDAD)

(Poderes otorgados en: El Salvador, Estados Unidos, México y Venezuela)

A los 18 días del mes de Septiembre de 2009, el Notario que suscribe DA FE de que:

1. Stephen A. Littlefield
(nombre de la persona que firma el poder)

mayor de edad y domiciliado en Houston, Texas
Estados Unidos de América firmó de su puño
y letra el documento que antecede.

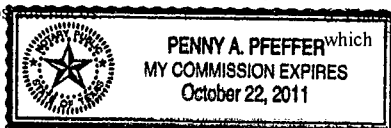
2. Conoce al (a la) otorgante y que este (a) está legalmente capacitado para el otorgamiento.

3. El otorgante ha firmado el referido documento en su carácter de consejero senior de productos y tecnología
de la persona jurídica BAKER HUGHES INCORPORATED.

4. La citada persona jurídica con sede en 2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, Texas 77019-2118 United States of America, está legalmente constituida, que tiene actualmente existencia legal y que el acto para el cual se ha otorgado este poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.

5. El otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta, que esta es legítima y que está facultado para otorgar este poder.

6. Las anteriores certificaciones de los puntos 3, 4 y 5, me constan porque he tenido a la vista los documentos



Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____ de _____, el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)

mayor de edad y domiciliado en _____
firmó en su presencia

el documento que antecede, conoce al otorgante y que este está legalmente capacitado para el otorgamiento.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

Para todos los demás países el Señor Cónsul de Colombia o ante quien se otorgue, debe expedir una certificación dejando constancia 1) de la existencia legal de la sociedad, 2) de que esta ejerce actualmente su objeto social, y 3) de que la persona o personas que otorgan el poder están facultadas para hacerlo, dejando constancia así mismo de que tuvo a la vista las pruebas que acrediten tales circunstancias.

LEGALIZACIÓN POR EL CONSUL DE COLOMBIA
O POR APOSTILLA

NOTARIAL CERTIFICATE

(When the applicant is a CORPORATION)

(Powers of attorney granted in: El Salvador, Mexico, U.S.A. and Venezuela)

This 18th day of September, 2009
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. Stephen A. Littlefield
(name of the person who signs the power of attorney)

of _____ legal _____ age _____ and _____ domiciled
in Houston, Texas U.S.A. set his hand on
the foregoing document.

2. The grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

3. The grantor has executed the foregoing document in his capacity of Product & Technology Senior Counsel
of the juridical BAKER HUGHES INCORPORATED.

4. The mentioned juridical person with place of 2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, Texas 77019-2118 United States of America, is duly organized, has actual legal existence and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate purposes.

5. The grantor has in fact the referred quality and that his/her representation is legal and that he/she is empowered to grant this power of attorney.

based on the above certifications 3, 4 and 5, on the authentic documents or such purpose were exhibited to me.

Penny A. Pfeffer
Notary Public

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is an INDIVIDUALS)

On this _____ day of _____
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. _____
(name of the person who signs the Power of Attorney)

of legal age and domiciled at _____

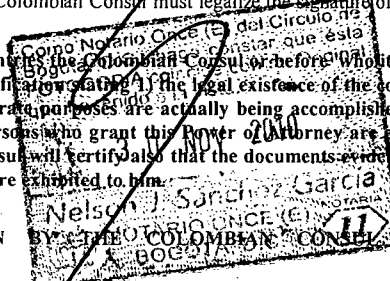
signed in his presence the foregoing document, the grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

Notary Public

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

For all other countries the Colombian Consul or before whom it is granted must issue a certification stating 1) the legal existence of the corporation, 2) that the corporate purposes are actually being accomplished, 3) that the person or persons who grant this Power of Attorney are empowered to do it. The Consul will certify also that the documents evidencing those circumstances were exhibited to him.

LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL OR BY APOSTILLE.



6

3

Traducción oficial hecha por Jimena Escobar Uribe, traductora e intérprete oficial según resolución No. 0369 del Ministerio de Justicia, del documento legalizado mediante la **APOSTILLA** No. N-715714 de 23 de septiembre de 2009 expedida en Estados Unidos de América correspondiente a un documento de poder y una certificación notarial, ambas en inglés con su correspondiente traducción al español (razón por la cual no se hace su traducción), otorgado por la sociedad **BAKER HUGHES INCORPORATED**, domiciliada en Houston, Texas, Estados Unidos de América.

Jimena Escobar Uribe
JIMENA ESCOBAR URIBE
 Traductor e Intérprete Oficial
 Resolución No. 0369 Min. Justicia 1995

Documento de poder firmado el 18 de septiembre de 2009 por firma ilegible y certificado notarial ejecutado el 18 de septiembre de 2009 y legalizado mediante firma y sello por notario público.

Sello: Penny A. Pfeffer, mi comisión termina el 22 de octubre de 2001, sello notarial.

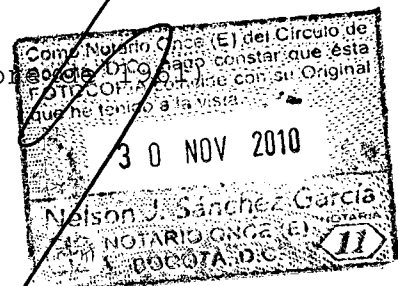
 Sello del Estado de Texas
 El Estado de Texas
 Secretario de Estado

No para uso dentro de los Estados Unidos de América.
 Esta Apostilla únicamente certifica la firma, la capacidad del firmante y el sello o estampilla que lleva. No certifica el contenido del documento para el cual se expide.

APOSTILLA

(Convención de la Haya de 5 de octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América
- Este documento público
2. ha sido firmado por PENNY A. PFEFFER



7

3. Actuando en su calidad de Notario Público, Estado de Texas
4. Lleva el sello/estampilla de PENNY A. PFEFFER, Notario Público, Estado de Texas, Comisión termina: 10-22-11

CERTIFICADO

5. En Austin, Texas
6. El 23 de septiembre de 2009
7. Por el Secretario de Estado de Texas
8. Certificado No. N-715714
9. Sello/Estampilla: Sello del Estado de Texas
10. Firma: Firmado por Hope Andrade, Secretario de Estado

Jimena Escobar Uribe
JIMENA ESCOBAR URIBE
 Traductor e Intérprete Oficial
 Resolución No. 0369 Min. Justicia 1995

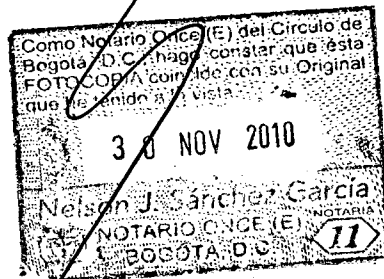
NO ASUME
 RESPONSABILIDAD
 DEL TEXTO

2009 OCT -7 A 9:23

JEFE DE LEGALIZACIONES
 BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
 RELACIONES
 EXTERIORES

140955
Jimena Escobar
 COPIA DE LA FOTOCOPIA DEL
 DOCUMENTO QUE SE ENVIÓ EN EL
 DOCUMENTO PRESENTADO
 LAS FUNCIONES INDICADAS



RESUMEN

Las microemulsiones de fase simple (SPMEs) y las microemulsiones formadas in situ en píldoras humectantes por agua pueden ser utilizadas para revertir la humectabilidad de roca subterránea previamente perforada con un lodo con base de petróleo o lodo con base sintética antes del bombeo de una píldora de alta pérdida de fluido o píldora entrecruzada u otra píldora con base de agua. Esta reversión de la humectabilidad ocurre por la solubilización del material no polar en la microemulsión cuando la píldora humectante con agua entra en contacto con el material no polar. Una microemulsión in situ puede ser formada cuando uno o más surfactantes y una fase polar (por ejemplo, agua o salmuera), y eventualmente alguna cantidad de fase orgánica, entra en contacto con la formación de reserva y revierte la humectabilidad encontrada en el medio poroso. Las microemulsiones son efectivas para revertir la humectabilidad que ocurre a partir de los materiales no polares los cuales incluyen, pero que no necesariamente se limitan a, lodo con base de petróleo, lodo con base sintética, parafinas, asfaltenos, emulsiones, babosas, y combinaciones de los mismos.

METODO PARA CAMBIAR LA HUMECTABILIDAD DE FORMACIONES DE ROCA

CAMPO TECNICO

[0001] La presente invención se relaciona con método y composiciones para cambiar la humectabilidad de formaciones de roca, y más particularmente se relaciona, en una modalidad no limitante, con métodos y composiciones para cambiar la humectabilidad de formaciones de roca en reservas subterráneas utilizando solución micelar acuosa, fluidos de miniemulsiones, nanoemulsiones, emulsiones, o microemulsiones.

ANTECEDENTES

[0002] La humectación y la humectabilidad involucran el contacto entre un líquido y una superficie sólida, lo que resulta a partir de las interacciones intermoleculares cuando los dos son traídos juntos. La cantidad de humectación depende de las energías (o tensiones de superficie) de las interfaces involucradas de modo tal que la energía total es minimizada. Una medición del grado de humectación es el ángulo de contacto, el ángulo en el cual la interfase líquido-vapor se encuentra con la interfase sólido-líquido. Si la humectación es muy favorable, el ángulo de contacto será bajo, y el fluido se esparcirá para cubrir o "humectar" un área mayor de la superficie. Si la humectación no es favorable, el ángulo de contacto será alto, y el fluido formará una gota compacta, autónoma sobre la superficie. Si el ángulo

de contacto de agua sobre la superficie es bajo, la superficie puede decirse que es "humectada con agua" o "humectable con agua", mientras que si el ángulo de contacto de una gota de petróleo en la superficie es bajo, la superficie puede decirse que es "humectada con petróleo" o "humectable con petróleo".

[0003] Los fluidos de perforación utilizados en la perforación de pozos subterráneos de petróleo y gas junto con otras aplicaciones de fluido de perforación y procedimientos de perforación son conocidos. En la perforación por rotación existen una variedad de funciones y características que se esperan de los fluidos de perforación, también conocidos como lodos de perforación, o simplemente "lodos".

[0004] Los fluidos de perforación son típicamente clasificados de acuerdo con su fluido base. En los lodos con base de agua, las partículas sólidas son suspendidas en agua o salmuera. El petróleo puede ser emulsionado en el agua la cual se encuentra en una fase continua. Los fluidos de perforación con base de salmuera, desde luego son un lodo con base de agua (WBM) en el cual el componente acuoso es salmuera. Los lodos con base de petróleo (OBM) son lo opuesto o inversos. Las partículas sólidas a menudo son suspendidas en petróleo, y el agua o la salmuera es emulsionada en el petróleo y por lo tanto el petróleo se encuentra en la fase continua. Los lodos con base de petróleo pueden ser bien sea con base completa de petróleo o microemulsiones de agua en petróleo, las cuales son también denominadas emulsiones inversas. En el lodo con base de petróleo el petróleo puede consistir de cualquier petróleo que puede incluir, pero que no se

limita a, diesel, petróleo mineral, esteres, o alfa-olefinas. Los OBM's como se definen acá también incluyen fluidos o lodos con base sintética (SBMs) los cuales son producidos sintéticamente en lugar de ser refinados a partir de materiales que ocurren naturalmente. Los SBMs a menudo incluyen, pero no necesariamente se limitan a, oligómeros de olefina de etileno, esteres fabricados a partir de ácidos grasos vegetales y alcoholes, éteres y poliéteres fabricados a partir de alcoholes y polialcoholes, hidrocarburos parafínicos o aromáticos, alquilbencenos, terpenos y otros productos naturales y mezclas de estos tipos.

[0005] Cuando los OBM's y/o SBMs (algunas veces colectivamente referidos como fluidos no acuosos o NAFs) son utilizados, las formaciones de rocas subterráneas se vuelven húmedas con petróleo y resistentes a los tratamientos que utilizan píldoras que tienen base de agua. En el yacimiento petrolífero, una píldora es cualquier cantidad relativamente pequeña (por ejemplo, aproximadamente 200 barriles o menos (32 kilolitros)) de una mezcla especial de un fluido de perforación utilizado para cumplir una tarea o labor específica que un fluido de perforación regular no puede llevar a cabo. Los ejemplos no limitantes incluyen píldoras de alta viscosidad para ayudar a levantar los cortes de un pozo vertical; las píldoras de agua dulce para disolver la invasión de formaciones de sal; las píldoras para liberar la tubería estancada, tal como para liberar las fuerzas de pegado diferenciales o para destruir la costra de revoque; las píldoras de circulación perdida o de pérdida de fluido para conectar una zona de robo o inhibir el fluido de ser perdido en una zona de permeabilidad relativamente alta; y las píldoras

reticulares para entregar y entrecruzar los polisacáridos tales como gomas de guar para aumentar la viscosidad en una cierta zona para prevenir o inhibir la pérdida de fluido.

[0006] Sería deseable si las composiciones y los métodos pueden ser ideados para ayudar y aumentar la habilidad de cambiar o convertir la humectabilidad de una formación de roca que es húmeda con petróleo en una roca humectable con agua de modo tal que las píldoras basadas en agua introducidas subsecuentemente se llevaría a cabo y/o sería más efectiva.

RESUMEN

[0007] Se ha suministrado, en una forma no limitante, un método para cambiar la humectabilidad de una formación de roca previamente contactada con un lodo con base de petróleo (OBM). Generalmente, bajo dichas condiciones la roca se habrá convertido en húmeda por petróleo. El método involucra bombear una píldora humectadota con agua en una formación de roca. La píldora humectadota con agua puede ser una de varios tipos. La píldora puede incluir una composición que es una emulsión convencional, una miniemulsión, una microemulsión o una microemulsión de fase simple (SPME), en donde la composición contiene al menos un surfactante, al menos un fluido no polar (este podría ser diferente del fluido no polar que ya ha contactado la formación de roca como parte del OBM), y por lo menos un fluido polar. Esto es, estas composiciones, por ejemplo, una microemulsión, son preformadas. El segundo tipo de píldora humectadota con

agua puede referirse a componentes formadores de emulsión in situ que incluyen por lo menos un surfactante y por lo menos un fluido polar. Esto es, la emulsión o microemulsión es formada en el fondo de pozo in situ. Por medio del uso de uno o de ambos tipos de píldora, la formación rocosa es por lo tanto contactada con una composición y/o una emulsión como se describió anteriormente. En por lo menos el caso de los componentes que forman la emulsión in situ, por lo menos algo del primer fluido no polar es incorporado en la emulsión. Por medio de este método la humectabilidad de al menos parte de toda la formación rocosa es cambiada a húmeda por agua. Subsecuentemente otra píldora, cuyo desempeño requiere superficies húmedas por agua, tal como una píldora de tratamiento con base en agua, es bombeada en la formación rocosa y puede ser más efectiva. La píldora humectante por agua puede contener opcionalmente un ácido, tal como un ácido mineral o ácido inorgánico.

[0008] Las microemulsiones de este método pueden involucrar microemulsiones termodinámicamente estables, macroscópicamente homogéneas, de fase simple que incluyen una fase polar, una fase no polar (del primer y/o el segundo fluido no polar), un surfactante, y opcionalmente un co-surfactante.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0009] La FIG. 1 es un gráfico de la relación del volumen filtrado como una relación al volumen total de fluido como una función de tiempo para una píldora de microemulsión a 100 psid (0.7 MPa) y 150°F sobre una costra de revoque NAF; y

[0010] La FIG. 2 es un gráfico de la relación del volumen filtrato como una relación al volumen total del fluido como una función de tiempo para una píldora de material de circulación perdida (LCM) después de ser aplicada a una costra de revoque NAF tratada con una píldora de microemulsión.

DESCRIPCION DETALLADA

[0011] Se ha descubierto que la humectabilidad del petróleo de formaciones rocosas puede ser reversado o cambiado por medio del uso de una microemulsión o una píldora humectante con agua de microemulsión formada in situ antes del bombeo de una píldora de tratamiento con base en agua, tal como una píldora de presión de alta pérdida de fluido o píldora entrecruzada en pozos previamente perforados con lodos con base sintética o de petróleo (S/OBM). La mayoría de las píldoras de presión de pérdida de fluido y píldoras entrecruzadas son formuladas como fluidos a base de agua. Por esta razón, es necesario remover el S/OBM y lograr una inversión de la humectabilidad en la formación, lo cual puede ser fracturado naturalmente o fracturado inducido, antes del bombeo de las píldoras de pérdida de fluido u otras píldoras. Otros tipos de píldoras aparte de las píldoras de pérdida de fluido, con las cuales los métodos descritos acá serían efectivos incluyen, pero no necesariamente se limitan a, píldoras curadoras horizontales, píldoras limpiadoras de roca de reserva y píldoras entrecruzadas. El cambio en humectabilidad de húmedo por petróleo a húmedo por agua aumenta la tasa de filtración o la tasa de fugas de la píldora de pérdida de fluido en las fracturas y la

punta de la fractura y forma un tapón apretado que empaca y sella los agujeros de la fractura. Este método incrementa el empaquetado apretado de las partículas de la píldora de pérdida de fluido (o píldora de circulación perdida) en la formación permeable y fracturada, y en consecuencia, mejora la efectividad de la píldora.

[0012] Las microemulsiones pueden ser microemulsiones de fase simple (Sumes) formadas antes del bombeo a la reserva subterránea, o las microemulsiones puede ser formadas in situ en la reserva subterránea o una microemulsión inyectada puede formar una nueva microemulsión que incorpora fluidos no polares y polares y opcionalmente partículas que ya se encuentran presentes en la formación.

[0013] Por “eventualmente” se entiende acá que el material no polar y el surfactante en algún punto después en el tiempo, tal como fondo de pozo o adicionado de forma separada, contacta un fluido polar, tal como fluidos de reserva, o un fluido de polaridad intermedia, tal como un alcohol adicionado de forma separada o co-surfactante. Por “eventualmente” se entiende que el contacto no es necesario u obligatorio, pero que dicho contacto eventual puede no ser descartado. Por ejemplo, con el fin de hacer una microemulsión no siempre es necesario adicionar un co-surfactante alcohol, pero en algunos casos (por ejemplo, surfactantes iónicos a baja temperatura) es a menudo necesario o por lo menos hace que el proceso sea más fácil.

[0014] La microemulsión in situ remueve (por lo menos parcialmente) el S/OBM, la costra de revoque de S/OBM, promueve la inversión de la humectabilidad y al

menos parcialmente remueve el petróleo de la costra de revoque en pozos de petróleo y gas perforados con SBM u OBM. El beneficio de utilizar una microemulsión o microemulsión in situ antes de una píldora de presión de alta pérdida de fluido (u otro tratamiento de píldora con base de agua) es que la formación rocosa y las partículas sólidas de la costra de revoque se convierten de húmedas por petróleo a húmedas por agua, lo cual incrementa la fuerza de la píldora en la interfaz con la formación rocosa. Este fenómeno de incrementar la fuerza de la roca es particularmente importante en la región cerca del pozo.

[0015] En los métodos y composición de acá, el cambio en la humectabilidad de la formación rocosa puede estar acompañado por poner en contacto el S/OBM y otros materiales no polares con un fluido formado in situ o una microemulsión preformada (Winsor III) y/o microemulsión de fase simple, tal como Winsor IV o química similar, como se describirá más adelante en detalle. El fluido de emulsión formado in situ se refiere a cualquier emulsión o tipo similar de composición formada en el fondo del pozo in situ, y puede incluir, pero no necesariamente se limita a, emulsiones convencionales (algunas veces llamadas macroemulsiones), miniemulsiones, todos los tipos de microemulsiones, nanoemulsiones y mezclas de las mismas. Las microemulsiones de fase simple pueden ser definidas como fases bi-continuas formadas por petróleo, agua, surfactante y opcionalmente un co-surfactante. En una explicación no limitante del fenómeno, una microemulsión de fase simple entra en contacto con el lodo de base petróleo y otros materiales no polares y aun así mantendrá las propiedades características de una

microemulsión. Se ha descubierto de forma sorprendente que este contacto puede ser logrado sin la circulación del pozo, por lo cual se entiende el bombeo de fluido a través de todo el sistema de fluido activo, incluyendo el pozo y todos los tanques de superficie que constituyen un sistema primario. Esto es, el fluido con el SPME preformado es bombeado como una píldora en la formación o reserva subterránea y se permite que entre en contacto con la formación rocosa y empape el petróleo y los materiales no polares presentes, con la acción inversora de humectabilidad tomando lugar por medio de la difusión o por la energía de fluido. En otras modalidades no limitantes, puede ser útil circular el fluido para remover el daño en la superficie antes de bombear una píldora de SPME preformada en la formación o la reserva subterránea. Realizar este paso asegurará que la actividad o la capacidad de solubilización de petróleo de la píldora humectante por agua no sea comprometida antes de ingresar a una fractura o una zona de pérdida.

[0016] También se ha descubierto que la microemulsión puede ser formada en el fondo del pozo in situ. Esto es, no es necesario formar la microemulsión sobre la superficie y bombearla al fondo del pozo. Como se notó, la literatura generalmente describe estas microemulsiones como microemulsiones de fase simple, referenciadas como caso Winsor IV de comportamiento de fase, pero el presente método incluye también el uso de sistemas de tres fases en los cuales la microemulsión se encuentra en equilibrio con un exceso de tanto la fase polar (salmuera) y la fase no polar (petróleo), el cual es usualmente referenciado como caso Winsor III de comportamiento de fase.

[0017] Más específicamente, los métodos y composiciones acá descritas involucran el uso de un fluido formado in situ tal como una microemulsión para remover el lodo con base de petróleo (OBM) o el lodo con base de petróleo sintético (SBM), e invertir la humectabilidad de las formaciones rocosas en las reservas subterráneas de pozos de petróleo o gas perforados con SBMs u OBMs antes del uso de una píldora de pérdida de fluido con base de agua. El fluido in situ (por ejemplo, microemulsión, nanoemulsión, etc.) puede ser formado cuando al menos un surfactante y una fase polar (usualmente, pero que no se limita a agua o salmuera) entra en contacto con el OBM u otros material no polares y solubiliza el material no polar del OBM. Se deberá entender acá que el término OBM abarca los SBMs.

[0018] Uno de los beneficios de la formación de fluido in situ de la microemulsión es que la píldora humectante con agua no requiere ningún petróleo o solvente en su formulación inicial, o por lo menos mucho menos que la proporción que podría ser solubilizada en la microemulsión final, la cual da una capacidad mayor cuando se contacta con el OBM y otros materiales no polares en la formación rocosa. Otro beneficio es que cualquier partícula u otra contaminación húmeda con petróleo se convierten de húmeda con petróleo a húmeda con agua. Adicionalmente, la humectación con agua mejora la remediación de daños (que incluye, pero que no se limita a, destrucción de la costra de revoque) cuando los ácidos minerales, ácidos orgánicos, agentes oxidantes, enzimas solubles en agua (por ejemplo, catalizadores), o precursores de estos componentes (por ejemplo, generadores de

ácido in situ) son ubicados en una reserva subterránea después del proceso de reversión de la humectabilidad, debido a que favorece el contacto entre el ácido y las partículas. En una versión no restrictiva, puede ser deseable utilizar ácido u otros aditivos de remoción de daños pero sólo después del cambio en la humectabilidad y más probablemente, algún tiempo después de la fase de perforación. A medida que el OBM (o SBM) es contactado por la píldora humectante con agua y absorbido y/o los materiales húmedos por petróleo, no polares y las superficies rocosas se convierten de húmedas por petróleo a húmedas por agua durante la formación in situ de un fluido, tal como una microemulsión o nanoemulsión o precursores de ellas, la mezcla de surfactantes y una fase polar (por ejemplo agua) puede también contener ácidos, disolventes de baritina (quelantes) u otros aditivos precursores que pueden disolver las partículas solubles de ácido o disolver la baritina y otras partículas y también quebrar cualquier aditivo polimérico de pérdida de fluido (si está presente). En muchos casos, el surfactante puede ser una mezcla de surfactante y es a menudo una mezcla de surfactante y co-surfactante, en la cual el co-surfactante es una sustancia corta anfifílica tal como un alcohol (en ejemplos no limitantes, propanol, butanol, pentanol en sus diferentes estructuras de isomerización) así como glicoles, y alcoholes etoxilados y propiloxilados o fenoles. Los alcoholes también son anotados acá como sustancias de polaridad intermedia; que es, intermedia entre sustancias no polares tales como petróleo y sustancias polares tales como agua.

[0019] En una modalidad no limitante, la emulsión formada in situ puede ser fabricada utilizando un surfactante, un fluido polar y una cantidad relativamente pequeña de fluido no polar y/o fluido de polaridad intermedia: Se ha encontrado que es útil algunas veces cuando se forma una emulsión in situ en el fondo del pozo inyectar una solución de agua de surfactante que ya contiene algún petróleo solubilizado (en un ejemplo no restrictivo únicamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 5% o similar). En otras palabras, el fluido inyectado puede ser considerado como una microemulsión de fase simple que contiene únicamente 2% de petróleo, y luego una vez se encuentra en la reserva este fluido solubilizará el petróleo el cual está in situ en la formación rocosa y así se convierte en otra microemulsión de fase simple que contiene mucho más petróleo, en un ejemplo no limitante, aproximadamente 30 o 40%.

[0020] El efecto neto de dicho sistema de tratamiento mejorará la habilidad de un operador para bombear píldoras de tratamiento con base de agua en una reserva por ejemplo para mejorar el control de pérdida de fluido, y por lo tanto mejorar las tasas de producción en producir pozos o reducir la pérdida costosa de fluido de perforación de S/OBM en la zona fracturada bien sea que se encuentre en la reserva o por encima de la reserva. En cualquier de los casos, la alteración del material no polar es lograda por medio de la creación del fluido formado in situ (por ejemplo, microemulsión de fase simple) a lo largo del intervalo de inyección/producción o el bombeo del SPME preformado en la formación.

[0021] Se apreciará que no es necesario para todas las rocas húmedas con petróleo o costras de revoque reversar su humectabilidad para el método inventivo y sus composiciones para ser consideradas como exitosas. El éxito es obtenido si más de la formación rocosa humectada con petróleo es reversada y se convierte en húmeda por agua utilizando las microemulsión acá divulgadas, preferible si no son formadas in situ (por ejemplo, microemulsión de fase simple) a que si no es utilizada, o si más superficie rocosa se convierte relativamente más húmeda por agua utilizando las microemulsiones de forma junta con el agente quelante, como se puede comparar con el caso en donde no se utilizan microemulsiones u otras composiciones similares. Alternativamente, los métodos y las composiciones son considerados como exitosos si por lo menos una porción de la formación rocosa se convierte en húmeda por agua. En una modalidad no limitante por lo menos una mayoría (>50%) de la roca se convierte en húmeda por agua. En general, desde luego, es deseable convertir lo que más sea posible de la formación rocosa de húmeda por petróleo a húmeda por agua. Un objetivo no restrictivo de los métodos y composiciones acá divulgados es el de reversar la humectabilidad de la roca para obtener un porcentaje mayor de efectividad de las píldoras de tratamiento introducidas subsecuentemente.

[0022] La tecnología de inversión de la humectabilidad en la reserva subterránea descrita acá tiene un amplio rango de aplicaciones. Por medio de la combinación del aspecto químico de la reversibilidad y/o limpieza humectante del pozo con técnicas de desplazamiento, se cree que las desventajas de la reserva

subterránea después de la perforación con OBMs (por ejemplo, fluidos de emulsión inversa) pueden ser significativamente reducidas o eliminadas.

[0023] Los métodos y composiciones acá descritos pueden ser utilizados para revertir la humectabilidad de la roca subterránea, y pueden también remover, curar, y/o remediar el daño causado por los depósitos de macromoléculas a partir de petróleo curdo, tal como el caso de la deposición de asfaltenos en los medios porosos de la reserva. Otro daño que puede ser removido incluye cualquier emulsión que incorpora o incluye algún material no polar (petróleo y otros hidrocarburos) de la reserva, o introducido en el lodo de perforación, así como otras sustancias inyectadas en el fondo del pozo.

[0024] Así, los métodos y composiciones acá descritas tienen las ventajas de ser capaces de revertir la humectabilidad de la roca subterránea antes del bombeo de una píldora tal como una píldora de pérdida de fluido, para incrementar y mejorar la adherencia de la píldora de pérdida de fluido o otra píldora a la formación, y como consecuencia, mejorar la efectividad de la píldora, tal como para controlar, prevenir e inhibir la pérdida de circulación. La píldora humectante con agua puede también reducir el daño de formación, y consecuentemente incrementar la recuperación de hidrocarburo, y/o aumentar la tasa de inyección de agua, en comparación con un método idéntico y composición sin microemulsiones (in situ o de otra forma), por ejemplo, microemulsiones de fase simple y/o la microemulsión de fase simple que incluye un ácido u otro componente. Las microemulsiones son termodinámicamente estables, mezclas macroscópicamente homogéneas de por

lo menos tres componentes: una fase polar y una fase no polar (usualmente, pero no limitado a, agua y fase orgánica) y por lo menos un surfactante, a menudo más de un surfactante, por ejemplo con un co-surfactante tal como un alcohol, particularmente cuando los surfactantes iónicos son utilizados, tal como se menciona en la referencia: J. L. Salager y R. E. Antón, "Microemulsiones Iónicas", Capítulo 8, en P. Kumar y K. L. Mittal, ed. Handbook of Microemulsion Science and Technology, Marcel Dekker Inc. New York 1999, pp. 247-280. Los co-surfactantes adecuados incluyen, pero no necesariamente se limitan a, mono o polialcoholes, ácidos o aminas orgánicas de bajo peso molecular, polietilenglicol, solventes de baja etoxilación tales como butoxietanol y similares, y mezclas de los mismos. Las microemulsiones se forman espontáneamente y difieren notablemente de las microemulsiones termodinámicamente inestables, las cuales dependen en la energía de mezclado intensa para su formación. Las microemulsiones son bien conocidas en el arte, y se dirige respetuosamente la atención a S. Ezrahi, A. Aserrín y N. Garti, "Capítulo 7: Aggregation Behavior in One-Phase (Winsor IV) Microemulsion Systems", en P. Kumar y K. L. Mittal, ed., Handbook of Microemulsion Science and Technology, Marcel Dekker, Inc., New York, 1999, pp. 185-246.

[0025] Los capítulos referenciados describen los tipos de comportamiento de fase de microemulsión definido por Winsor: Winsor I, Winsor II y Winsor III. Un sistema o formulación se define como: Winsor I cuando contiene una microemulsión en equilibrio con un exceso de fase de petróleo; Winsor II cuando contiene una

microemulsión en equilibrio con exceso de agua; y Winsor III cuando contiene una microemulsión de fase media en equilibrio con exceso de agua y exceso de petróleo. El autor también describe Winsor IV como una microemulsión de fase simple, sin exceso de petróleo ni exceso de agua. Aunque no se desea limitar por ninguna teoría, se cree que las microemulsiones formadas en los métodos y composiciones acá descritos son del tipo Winsor IV, lo cual significa que todo el sistema es una fase de microemulsión por lo menos en primero y en algún lugar del proceso, con la posibilidad de terminar con una o más fases de exceso a medida que la formación inyectada es diluida por los fluidos de reserva. La microemulsión Winsor IV termodinámicamente estable de fase simple podría evolucionar por medio de un cambio en la formulación o composición en la formación de una miniemulsión o nanoemulsión, el cual es un sistema de fase doble bien sea Winsor I o Winsor II con gotas de tamaño de submicra las cuales pueden ser estables por periodos de tiempo largos, pero no permanentemente estables como una microemulsión, como se explica en la referencia J. L. Salager "Fenómeno de Inversión de Fase de Emulsión" en Emulsions and Emulsion Stability, J. Sjöblöm Ed., Segunda Edición, Cap. 4, pp. 185-226, Taylor y Francis, Londres (2006).

[0026] Los surfactantes adecuados para la creación de los fluidos in situ (por ejemplo, microemulsiones de fase simple) acá descritos incluyen, pero no necesariamente se limitan a surfactantes no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfotéricos y en particular, mezclas de los mismos. Los co-solventes o co-

surfactantes tales como alcoholes son aditivos opcionales utilizados en la formulación de microemulsión. Los surfactantes no iónicos adecuados incluyen, pero no necesariamente se limitan a, alquil poliglicósidos, esteres de sorbitán, esteres metil glucósidos, o etoxilados de alcohol y mezclas de los mismos. En una versión no restrictiva, los esteres de poliglicol son particularmente adecuados incluyendo, pero no necesariamente limitados a, aquellos descritos en la Patente de EE.UU. No. 7,238,647. Los surfactantes aniónicos adecuados incluyen, pero no necesariamente se limitan a, sulfatos alquilo de metal alcali, sulfonatos de alquilo o alquilarilo, sulfatos o sulfonatos de alquil éter lineal o ramificado, alcohol polipropoxilado y/o sulfatos polietoxilados, disulfonatos de alquilo o alquilaril, bisulfatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquilo, sulfatos de alquil éter, sulfatos de éter lineal o ramificado, y mezclas de los mismos. Los surfactantes catiónicos adecuados incluyen, pero no necesariamente se limitan a, ésteres de metilo arginina, alcanolaminas y alquilendiamidas. En una modalidad no limitante por lo menos dos surfactantes en una mezcla pueden ser utilizados para crear emulsiones de fase simple in situ, así como otros fluidos in situ.

[0027] Los surfactantes adecuados pueden también incluir surfactantes de fluorocarbono, surfactantes de silicona, escindibles, surfactantes gemini y los también llamados como surfactantes de cadena extendida que contienen extensión central no iónica de brazo espaciador y un grupo polar iónico o no iónico. Los "surfactantes escindibles" son una clase especial de surfactantes con hojas medias controladas que son convertidas en inactivas por medio de la

escisión de algunas de sus uniones químicas débiles hechas a la medida, las cuales se quiebran bien sea bajo hidrólisis ácida, hidrólisis alcalina o bajo la presencia de luz ultravioleta, con el fin de hacer que el material sea compatible con un procedimiento subsecuente, o con el fin de remover selectivamente los productos de escisión, o con el fin de hacer que el producto de escisión imparta una nueva función. El surfactante de cadena extendida tiene un brazo espaciador lipofílico y una cabeza polar hidrofílica. La extensión central no iónica de brazo espaciador puede ser el resultado de polipropoxilación, polietoxilación, o una mezcla de los dos, en modalidades no limitantes. Alternativamente, el surfactante de cadena extendida puede tener un brazo espaciador propoxilado que tiene de 2 a 20 mitades propoxi y un brazo espaciador etoxilado que tiene de 0 a 20 mitades etoxi. El surfactante de cadena extendida puede tener una mitad lipofílica que incluye, pero que no necesariamente se limita a, cadenas de hidrocarburos lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen de 8 a 50 átomos de carbono. Además, el surfactante de cadena extendida tiene una cabeza polar hidrofílica que puede incluir, pero que no necesariamente se limita a, polioxietileno, sulfato, etoxisulfato, carboxilato, etoxi-carboxilato, azúcar C6, xilitol, di-xilitol, etoxi-xilitol, carboxilato y xitol, carboxilato y glucosa. Detalles adicionales sobre los surfactantes de cadena extendida pueden ser encontrados en la Solicitud de Patentes de EE.UU. con Serial No. 12/414,888 presentada en Marzo 31, 2009.

[0028] En otra modalidad no restrictiva, el SPME y la formulación de fluido in situ (por ejemplo, microemulsión, nanoemulsión, etc.) puede contener un co-surfactante el cual puede ser un alcohol que tiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 átomos de carbono, en otra modalidad no limitante de aproximadamente 4 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Un ejemplo específico de un co-surfactante adecuado incluye, pero no necesariamente se limita a butanol. Estos co-surfactantes pueden ser alcoxilados, por ejemplo, etoxilado y/o propoxilado, aunque en la mayoría de los casos la etoxilación suficiente debe estar presente para cumplir con los propósitos de los métodos acá descritos. En una modalidad no restrictiva la cantidad de unidades etoxi se encuentra en el rango de aproximadamente 3 a aproximadamente 15, alternativamente de aproximadamente 6, independientemente hasta aproximadamente 10.

[0029] En una versión no restrictiva, un co-surfactante opcional puede ser empleada. La proporción del co-surfactante a ser utilizado con el surfactante es difícil de especificar por adelantado y puede ser influenciado por una cantidad de factores interrelacionados que incluyen, pero que no necesariamente se limitan a, la naturaleza del surfactante, la naturaleza del co-surfactante, el tipo del fluido de perforación que está siendo removido, desplazado y de otra forma contactado o afectado, condiciones del pozo, y similares. En una modalidad no limitante, un fluido para ser bombeado incluye una mezcla de surfactante de sulfato de alquilo polietoxilado y ester de poliglicerol (tal como ester PG 8-10 disponible de Olean

N.V.) que tiene una relación molar de OH/esterificado libre OH de 3.4/1, opcionalmente con un alcohol de alquilo etoxilado con 7.5 o mayor EO.

[0030] En una modalidad no limitante acá descrita, el SPME o emulsión formada in situ contiene un líquido no polar, el cual puede incluir un fluido sintético que incluye, pero que no necesariamente se limita a, fluidos de ester; parafinas (tal como fluidos PARA-TEQ™ de Baker Hughes Drilling Fluids) y olefinas isomerizadas (tales como ISO-TEQ™ de Baker Hughes Drilling Fluids). Sin embargo, el diesel y los aceites minerales tales como petróleos o aceites ESCAID 110 (de EXXON) o ECD 99-DW (de TOTAL) pueden ser utilizados como un líquido no polar en la preparación de sistemas de fluidos acá descritos. Otros líquidos no polares adecuados incluyen, pero no necesariamente se limitan a, limoneno, pineno y otros terpenos, xileno, solventes mutuos, y similares. Como se notó anteriormente, una ventaja de formar la fórmula activa (por ejemplo, nanoemulsión, microemulsión de fase simple, etc.) in situ es que se necesita menos líquido no polar para ser utilizado (en comparación con una microemulsión preformada) toda vez que toda o la mayoría del líquido no polar es encontrado en los materiales no polares, OBM (o SBM) como tal. Esto da una mayor capacidad para la microemulsión, por ejemplo, para invertir la humectabilidad de la roca y solubilizar el petróleo y otras sustancias de los materiales no polares presentes.

[0031] Se apreciará que la cantidad del fluido in situ para ser creado o formado y las cantidades de los componentes que se forman in situ (fluido polar, fluido no polar y un surfactante y co-surfactante, si está presente) a ser adicionados o

incluidos son difíciles de determinar y predecir por adelantado con más precisión toda vez que éste es independiente con un número de factores interrelacionados que incluyen, pero que no necesariamente se limitan a, del tipo salmuera, el tipo OBM o SBM, la temperatura de la formación, el surfactante particular y la mezcla de surfactante utilizada, etc. Sin embargo, con el fin de dar alguna idea de las cantidades utilizadas, en una modalidad no limitante, la proporción de los componentes de no salmuera en el fluido in situ (por ejemplo microemulsión de fase simple) puede encontrarse en el rango de aproximadamente 15 a aproximadamente 85 porcentaje de volumen, aún aproximadamente 90% de volumen, y en otras modalidades no limitantes puede encontrarse en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 20% en volumen en una microemulsión diluida, algunas veces denominada como soluciones micelares, y de aproximadamente 70 a aproximadamente 95% en volumen en otra microemulsión diluida, algunas veces denominada como solución micelar inversa.

[0032] Se espera que la salmuera será un componente común del fluido in situ (por ejemplo microemulsión de fase simple), y cualquiera de las salmueras utilizadas comúnmente, y sales para fabricarlas, se espera que sean adecuadas en las composiciones y métodos acá descritos. Aunque el agua se espera que sea el líquido polar utilizado para fabricar las microemulsiones in situ, se apreciará que otros líquidos polares tales como alcoholes o glicoles, solos o en conjunto con agua, puedan ser utilizados.

[0033] Con mayor especificidad, los métodos y composiciones acá descritos pueden referirse a píldoras humectantes con agua de un viaje diseñadas para cambiar físicamente un OBM (por ejemplo, una emulsión inversa) y otros materiales no polares de modo tal que la roca se convierte en húmeda por agua o en gran medida húmeda por agua. El método inventivo no solo cambia físicamente la naturaleza de la superficie rocosa y cualquier material no polar presente, los componentes de petróleo resultantes los cuales son incorporados en la emulsión de fase simple (por ejemplo) formación in situ y luego microemulsificada o solubilizada, permiten la introducción más efectiva de píldoras con base de agua subsecuentes. Con la conversión del petróleo externo para el petróleo interno emulsificado en agua, la mayoría del fluido no polar y el material particulado es removido o micro adaptado en tamaño en la medida que una mínima o reducida cantidad de componentes no polares permanecen en la formación subterránea que está siendo tratada.

[0034] En una modalidad no limitante y en aún mayor detalle, las composiciones y métodos acá descritos utilizan una microemulsión u otro fluido in situ para convertir un OBM y partículas húmedas con petróleo a un fluido con base de agua y partículas húmedas con agua. Los beneficios de dichas conversiones, a menudo denominadas como inversión, son varios. Los materiales no polares son húmedos con petróleo y plantean problemas de compatibilidad para completar ciertas operaciones, tales como la inyección de agua y el empacado a granel, mientras que los componentes con base de agua o húmedos con agua son naturalmente

compatibles con la mayoría de píldoras de pérdida de fluido, inyección de agua y fluidos de portador de empaque a granel basados en salmuera. Adicionalmente, los WBM's y partículas húmedas con agua son ideales para la remediación de daños de reserva subterránea cuando los ácidos minerales, ácidos orgánicos, agentes oxidantes, enzimas solubles en agua (catalizadores) y generadores de ácido in situ son ubicados en un pozo después (o durante) del tratamiento.

[0035] En otra modalidad no limitante, las sales adecuadas para usar en la creación de salmuera incluyen, pero no necesariamente se limitan a, cloruro de amonio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, bromuro de sodio, bromuro de zinc, bromuro de calcio, formato de sodio, formato de potasio, formato de cesio, cloruro de magnesio o acetato y combinaciones de los mismos. La densidad de las salmueras puede encontrarse en el rango de aproximadamente 8.4 lb/gal a aproximadamente 17 lb/gal (aproximadamente 1 a aproximadamente 2.04 kg/litro), aunque otras densidades pueden ser dadas en algún otro lugar acá descrito.

[0036] El tratamiento de fluido in situ (por ejemplo microemulsión de fase simple) puede estar compuesto de diferentes mezclas de salmuera y petróleo, dependiendo de la densidad requerida del fluido para el pozo.

[0037] Esta tecnología no requiere o discrimina contra ninguna emulsión invertida. En otras palabras, la microemulsión de fase simple puede ser aplicada para revertir la humectabilidad de la reserva previamente contactada con cualquier sistema OBM sin importar del tipo de petróleo base o emulsionante utilizado para

formular el lodo. Esta versatilidad permite a un operador la flexibilidad de formular el fluido de perforación con base en las necesidades del pozo. Este no es el caso en algunos métodos anteriores en donde los emulsionantes de amina específicos son necesitados debido a que ellos requieren la protonación ácida para revertir la humectabilidad. En una modalidad no limitante los métodos y composiciones son practicados en la ausencia de emulsionantes de amina, tales como aminas de resina y/o emulsionantes de amina de la fórmula $R-N-[(CH_2CH_2R')_xH]_2$ tal como aquellos definidos en la Patentes de los EE.UU. No. 6,989,354. En otra modalidad no limitante los métodos y composiciones acá descritas son practicados y utilizados en ausencia de un propionato, particularmente utilizado como un co-surfactante y/o co-solvente como se describe en WO 2006/109016 A1.

[0038] Otra característica importante con relación a otro OBM, emulsión inversa u otros métodos de remoción de material no polar es que la fase de petróleo de la emulsión de OBM es micro-emulsionada en la microemulsión de fase simple (o en otro fluido in situ, tal como nanoemulsión, miniemulsión o emulsión de fase simple) por medio del empapamiento, que es simplemente contactar, permitiendo que la difusión produzca la mezcla por un intervalo de tiempo que se encuentra en el rango de unos pocos minutos a unos pocos días. El proceso de tratamiento inventivo reduce la energía necesaria para que la microemulsión se forme cuando se compara con los métodos anteriores. Esta eficiencia elimina o reduce la cantidad de viajes de tubería y reduce el tiempo requerido para completar el pozo.

[0039] La invención será ahora discutida con referencia al siguiente ejemplo el cual no pretende limitar la invención de ninguna forma, pero por el contrario está provisto para ilustrar una modalidad no limitante de la misma.

EJEMPLO 1

[0040] El siguiente procedimiento fue utilizado para el Ejemplo 1.

1. La costra de revoque fue construida por 3 horas con un equilibrio de 500 psi (3.4 MPa) a 150°F (66°C) en un disco filtro cerámico de 35 µm.
2. Después de construir la costra de revoque de OBM, el tratamiento de píldora de microemulsión fue aplicado con equilibrio de 100 psi (0.7 MPa) a 150°F (66°C) con la válvula de salida abierta para permitir que la píldora de tratamiento pase a través de la costra de revoque de OBM a una temperatura de interés hasta que toda o la mayoría del filtrado de tratamiento haya sido recolectado o hasta que se hayan logrado máximo 3 horas (FIG. 1). Un filtrado recolectado en menos de 3 horas es considerado como una buena píldora de tratamiento.
3. Después de que el filtrado de microemulsión ha sido recolectado, la píldora de LCM fue adicionada en la parte superior de la costra de revoque tratada y la celda fue presurizada a 1000 psi (6.9 MPa). La válvula de salida fue abierta y el filtrado de la píldora de LCM fue recolectada por 30 minutos (FIG. 2).

[0041] Las FIGS. 1 y 2 muestran los resultados de las pruebas con (1) una píldora de microemulsión, (2) una píldora de tratamiento de surfactante convencional y (3)

una píldora de salmuera (línea de base). Como se puede ver en la FIG. 2, la píldora de tratamiento de microemulsión mejoró significativamente la pérdida de fluido del LCM.

[0042] Una prueba de dispersión de sólidos en agua utilizando la costra de revoque de filtro OBM después del tratamiento con la microemulsión indica que el método acá descrito revirtió efectivamente la humectabilidad de la costa de revoque de húmeda con petróleo húmeda con agua lo cual promovió la alta pérdida de fluido. En el caso de los tratamientos con píldora de surfactante convencional y tratamientos de píldora de salmuera, la costra de revoque OBM residual fue húmeda con petróleo y los volúmenes del filtrado fueron muy bajos.

[0043] En la anterior descripción, la invención ha sido descrita con referencia a modalidades específicas de la misma, y ha sido sugerida como efectiva en suministrar métodos y composiciones efectivas para revertir la humectabilidad de reservas subterráneas y formaciones rocosas. Sin embargo, será evidente que varias modificaciones y cambios pueden ser realizados a la misma sin salirse del amplio alcance de la invención como se establece en las reivindicaciones adjuntas. De acuerdo con esto, la descripción es para ser tomada en cuenta como un sentido ilustrativo en lugar de restrictivo. Por ejemplo, las combinaciones específicas componentes formadores de microemulsión de fase simple y otros componentes para formar los fluidos in situ, tales como surfactantes, co-surfactantes, ácidos, solventes, líquidos no polares, etc. y proporciones de los mismos caigan dentro de los parámetros reivindicados, pero no identificados o

tratados específicamente en una composición particular para revertir la humectabilidad de formaciones rocosas acá descritas, son anticipadas para estar dentro del alcance de esta invención. Por ejemplo, en una modalidad no limitante, en el caso de reservas de petróleo que son naturalmente húmedos por petróleo, puede ser ventajoso utilizar el método acá descrito para cambiar la humectabilidad de las formaciones rocosas en otra dirección, que es para cambiar la humectabilidad de una formación rocosa previamente contactada con un lodo con base de agua (WBM) utilizando una píldora humectante por petróleo.

[0044] Como se utiliza acá, y en las reivindicaciones, los términos “que comprende” y “comprende” se debe interpretar que significa “que incluye pero que no se limita a”.

[0045] La presente invención puede adecuadamente comprender, consistir o esencialmente consistir de los elementos divulgados y puede ser practicado en la ausencia de un elemento no divulgado.

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Un método para cambiar la humectabilidad de una formación rocosa previamente contactada con un lodo con base de petróleo (OBM), el método comprende:

bombear una píldora humectante con agua en la formación rocosa, donde la píldora humectante con agua se selecciona del grupo que consiste de:

una composición seleccionada del grupo que consiste de una miniemulsión, una nanoemulsión, una emulsión, y una microemulsión, donde la composición comprende:

al menos un surfactante;

al menos un fluido no polar; y

al menos un fluido polar; y

componentes formadores de emulsión in situ que comprenden:

al menos un surfactante; y

al menos un fluido polar;

contactar de este modo la formación rocosa con la composición y/o la emulsión formada in situ, donde en por lo menos el caso de los componentes formadores de emulsión in situ, por lo menos alguno del primer fluido no polar es incorporado en la emulsión formada in situ;

cambiar la humectabilidad de por lo menos una parte de la formación rocosa a húmeda por agua; y
subsecuentemente bombear una segunda píldora en la formación rocosa donde la píldora subsecuente comprende agua.

2. El método de la reivindicación 1 donde la segunda píldora se selecciona del grupo que consiste de píldoras de pérdida de fluido, píldoras reticulares, píldoras limpiadoras de roca de reserva, píldoras curadoras horizontales y combinaciones de los mismos.

3. El método de la reivindicación 1 donde por lo menos un surfactante se selecciona del grupo que consiste de surfactantes no iónicos, surfactantes aniónicos, surfactantes catiónicos, surfactantes anfotéricos, surfactantes de flurocarbono, surfactantes de silicona, escindibles, surfactantes gemini, y surfactantes extendidos que contienen una extensión central de brazo espaciador no iónica y un grupo polar iónico o no iónico, y mezclas de los mismos.

4. El método de la reivindicación 3 donde en los surfactantes:
los surfactantes no iónicos se seleccionan del grupo que consiste de poliglicosidos de alquilo, esteres de sorbitán, esteres glucósidos de metilo, esteres de poliglicol, y etoxilatos de alcohol;

los surfactantes aniónicos se seleccionan del grupo que consisten de sulfatos de alquilo metal alakli, sulfonatos de alquilo o alquilarilo, sulfatos y sulfonatos de éter alquilo lineales o ramificados, alcohol polipropoxilatado y/o sulfatos polietoxilatados, disulfonatos de alquilo o alquilarilo, disulfatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquilo, sulfatos de alquiléter, sulfatos de éter lineales o ramificados;

los surfactantes catiónicos se seleccionan del grupo que consiste de esterres de metilo arginina, alcanolaminas, y alquilendiamidas; y

los surfactantes de cadena extendida comprenden brazos especiadores propoxilados y/o etoxilados, y mezclas de los mismos.

5. El método de la reivindicación 1 o 4 donde por lo menos un fluido polar además comprende salmuera.

6. El método de la reivindicación 1 o 4 donde los componentes formadores de emulsión in situ además comprenden un fluido seleccionado del grupo que consiste de un fluido no polar, un fluido de polaridad intermedia y mezclas de los mismos.

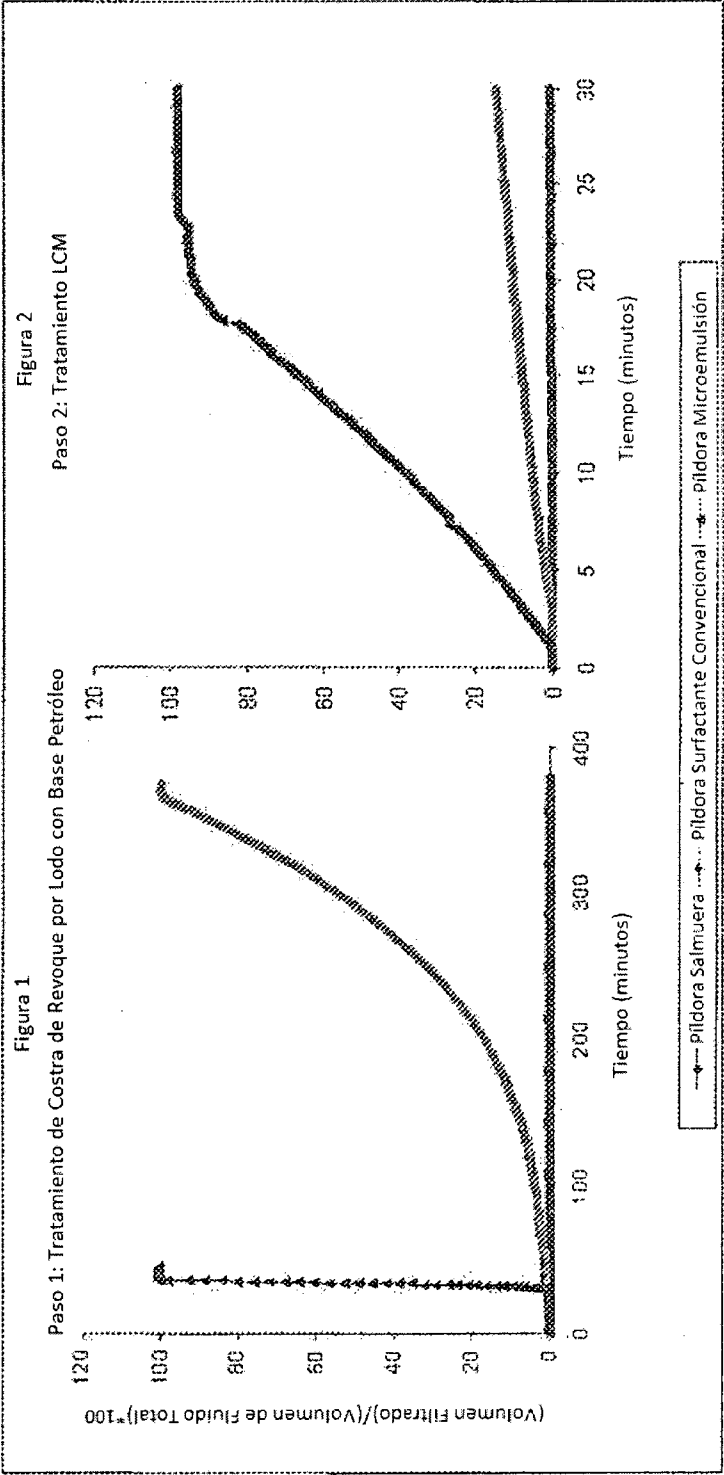
7. El método de la reivindicación 1 o 4 donde las composiciones y/o la emulsión formada in situ es una mezcla estable termodinámicamente, macroscópicamente homogénea de por lo menos tres componentes, donde los

tres componentes comprenden una fase polar del fluido polar, una fase no polar por lo menos parcialmente del primer fluido no polar del OBM, y el por lo menos un surfactante.

8. El método de la reivindicación 1 o 4 donde el surfactante en la píldora humectante con agua es un surfactante iónico y la píldora humectante con agua además comprende un co-surfactante.

9. El método de la reivindicación 8 donde el co-surfactante es una sustancia de superficie activa seleccionada del grupo que consiste de mono o poli alcoholes, ácidos o aminas orgánicas de bajo peso molecular, polietilenglicol, solventes de baja etoxilación y mezclas de los mismos.

10. El método de la reivindicación 1 o 4 donde la píldora humectante con agua además comprende un ácido.



15

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
30 December 2009 (30.12.2009)



(10) International Publication Number
WO 2009/158478 A3

(51) International Patent Classification:
C09K 8/504 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2009/048624

(22) International Filing Date:
25 June 2009 (25.06.2009)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
61/076,022 26 June 2008 (26.06.2008) US
12/490,783 24 June 2009 (24.06.2009) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **BAKER HUGHES INCORPORATED** [US/US]; 2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, TX 77019-2118 (US).

(72) Inventors: **QUINTERO, Lirio**; 128 Gessner Road, Houston, Texas 77024 (US). **CLARK, David, E.**; 19107 Putting Green, Humble, Texas 77348 (US). **JONES, Thomas, A.**; 12930 Peach Meadow Drive, Cypress, TX 77429 (US).

(74) Agents: **LITTLEFIELD, Stephen, A.** et al.; Baker Hughes Incorporated, P.O. Box 4740, Houston, TX 77027 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report (Art. 21(3))
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))

(88) Date of publication of the international search report:
25 March 2010

(54) Title: METHOD FOR CHANGING THE WETTABILITY OF ROCK FORMATIONS

(57) Abstract: Single-phase microemulsions (SPMEs) and *in situ*-formed microemulsions in water-wetting pills may be used to reverse the wettability of subterranean rock previously drilled with an oil-based mud or synthetic-based mud before pumping a high fluid loss squeeze pill or crosslink pill or other water-based pill. This wettability reversal occurs by solubilization of the non-polar material into the microemulsion when the water-wetting pill contacts the non-polar material. An *in situ* microemulsion may be formed when one or more surfactant and a polar phase (e.g. water or brine), and eventually some amount of organic phase, contacts the reservoir formation and reverses the wettability encountered in the porous media. The microemulsions are effective for reversing the wettability that occurs from non-polar materials which include, but are not necessarily limited to, oil-based mud, synthetic-based mud, paraffins, asphaltenes, emulsions, slugs, and combinations thereof.

WO 2009/158478 A3

42

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

PCT/US09/48624

International Application No.

25 JUNE 2009 (25.06.09)

International Filing Date

PCT INTERNATIONAL
APPLICATION RO/US

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum) 154-46156-WO

Box No. I TITLE OF INVENTION	
Method for Changing the Wettability of Rock Formations	
Box No. II APPLICANT ☐ This person is also inventor	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) Baker Hughes Incorporated 2929 Allen Parkway, Suite 2100 Houston, Texas 77019-2118 US	
Telephone No. 281-276-5770	Facsimile No. 281-276-5787
Applicant's registration No. with the Office	
☒ E-mail authorization: Marking this check-box authorizes the receiving Office, the International Searching Authority, the International Bureau and the International Preliminary Examining Authority to use the e-mail address indicated in this Box to send, if the Office or Authority so wishes, advance copies of notifications in respect of this international application. (See also the Notes to Boxes Nos. II and III.)	
E-mail address penny.pfeffer@bakerhughes.com	
State (that is, country) of nationality: US	State (that is, country) of residence: US
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☒ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.	
Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE	
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: ☒ agent ☐ common representative	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) LITTLEFIELD, Stephen A. Baker Hughes Incorporated P.O. Box 4740 Houston, Texas 77027 US	
Telephone No. 281-276-5771	Facsimile No. 281-276-5787
Agent's registration No. with the Office 27,923	
☒ E-mail authorization: Marking this check-box authorizes the receiving Office, the International Searching Authority, the International Bureau and the International Preliminary Examining Authority to use the e-mail address indicated in this Box to send, if the Office or Authority so wishes, advance copies of notifications in respect of this international application. (See also the Notes to Boxes Nos. II and III.)	
E-mail address penny.pfeffer@bakerhughes.com	
☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.	

43

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)*If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.*

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

QUINTERO, Lirio
128 Gessner Road
Houston, Texas 77024
US

This person is:

- ☐ applicant only
☐ applicant and inventor
☒ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:
USState (that is, country) of residence:
US

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

CLARK, David E.
19107 Putting Green
Humble, Texas 77346
US

This person is:

- ☐ applicant only
☐ applicant and inventor
☒ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:
USState (that is, country) of residence:
US

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

JONES, Thomas A.
12930 Peach Meadow Drive
Cypress, Texas 77429
US

This person is:

- ☐ applicant only
☐ applicant and inventor
☒ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:
USState (that is, country) of residence:
US

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

- ☐ applicant only
☐ applicant and inventor
☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

- ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.

44

Supplemental Box*If the Supplemental Box is not used, this sheet should not be included in the request.*

1. If, in any of the Boxes, except Boxes Nos. VIII(i) to (v) for which a special continuation box is provided, the space is insufficient to furnish all the information: in such case, write "Continuation of Box No." (indicate the number of the Box) and furnish the information in the same manner as required according to the captions of the Box in which the space was insufficient, in particular:
- (i) if more than one person is to be indicated as applicant and/or inventor and no "continuation sheet" is available: in such case, write "Continuation of Box No. III" and indicate for each additional person the same type of information as required in Box No. III. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below;
 - (ii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the indication "the States indicated in the Supplemental Box" is checked: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the applicant(s) involved and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is applicant;
 - (iii) if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the inventor or the inventor/applicant is not inventor for the purposes of all designated States or for the purposes of the United States of America: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the inventor(s) and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is inventor;
 - (iv) if, in addition to the agent(s) indicated in Box No. IV, there are further agents: in such case, write "Continuation of Box No. IV" and indicate for each further agent the same type of information as required in Box No. IV;
 - (v) if, in Box No. VI, there are more than four earlier applications whose priority is claimed: in such case, write "Continuation of Box No. VI" and indicate for each additional earlier application the same type of information as required in Box No. VI.
2. If the applicant intends to make an indication of the wish that the international application be treated, in certain designated States, as an application for a patent of addition, certificate of addition, inventor's certificate of addition or utility certificate of addition: in such a case, write the name or two-letter code of each designated State concerned and the indication "patent of addition," "certificate of addition," "inventor's certificate of addition" or "utility certificate of addition," the number of the parent application or parent patent or other parent grant and the date of grant of the parent patent or other parent grant or the date of filing of the parent application (Rules 4.11(a)(i) and 49bis.1(a) or (b)).
3. If the applicant intends to make an indication of the wish that the international application be treated, in the United States of America, as a continuation or continuation-in-part of an earlier application: in such a case, write "United States of America" or "US" and the indication "continuation" or "continuation-in-part" and the number and the filing date of the parent application (Rules 4.11(a)(ii) and 49bis.1(d)).

Cont. (Box No: IV)

RIDDLE, J. Albert 33,445; CARSON, Matt W. 33,662;
 DONOUGHUE, Timothy M. 46,668; FITZGERALD,
 Carmen 51,680; LITTLEFIELD, Stephen A. 27,923;
 WELBORN, Brian S. 39,065; DUPHORNE, Darin
 39,506; PORTER, Andre 50,341

Box No. V DESIGNATIONS

The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a) the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents. However,

- ☐ DE Germany is not designated for any kind of national protection
- ☐ JP Japan is not designated for any kind of national protection
- ☐ KR Republic of Korea is not designated for any kind of national protection
- ☐ RU Russian Federation is not designated for any kind of national protection

(The check-boxes above may only be used to exclude (irrevocably) the designations concerned if, at the time of filing or subsequently under Rule 26bis.1, the international application contains in Box No. VI a priority claim to an earlier national application filed in the particular State concerned, in order to avoid the ceasing of the effect, under the national law, of this earlier national application.)

Box No. VI PRIORITY CLAIM

The priority of the following earlier application(s) is hereby claimed:

Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country or Member of WTO	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1) 26 June 2008 (26.06.08)	61/076,022	US		
item (2) 24 June 2009 (24.06.09)	12/490,783	US		
item (3)				
item (4)				

☐ Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.

Transmit certified copy: the receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) *(only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of this international application is the receiving Office)* identified above as:

☒ all items ☐ item (1) ☐ item (2) ☐ item (3) ☐ item (4) ☐ other, see Supplemental Box

Restore the right of priority: the receiving Office is requested to restore the right of priority for the earlier application(s) identified above or in the Supplemental Box as item(s) (_____). *(See also the Notes to Box No. VI: further information must be provided to support a request to restore the right of priority.)*

Incorporation by reference: where an element of the international application referred to in Article 11(1)(iii)(d) or (e) or a part of the description, claims or drawings referred to in Rule 20.5(a) is not otherwise contained in this international application but is completely contained in an earlier application whose priority is claimed on the date on which one or more elements referred to in Article 11(1)(iii) were first received by the receiving Office, that element or part is, subject to confirmation under Rule 20.6, incorporated by reference in this international application for the purposes of Rule 20.6.

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA) *(if more than one International Searching Authority is competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):*

ISA/ KR.....

46

Box No. IX CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING

This international application contains:		This international application is accompanied by the following item(s) (mark the applicable check-boxes below and indicate in right column the number of each item):	Number of items
(a) on paper, the following number of sheets:		1. ☒ fee calculation sheet	:
request (including declaration and supplemental sheets)	: 5	2. ☐ original separate power of attorney	:
description (excluding sequence listing and/or tables related thereto)	: 18	3. ☐ original general power of attorney	:
claims	: 3	4. ☒ copy of general power of attorney; reference number, if any:	:
abstract	: 1	5. ☐ statement explaining lack of signature	:
drawings	: 1	6. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):	:
Sub-total number of sheets	28	7. ☐ translation of international application into (language):	:
sequence listing	:	8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material	:
tables related thereto	:	9. ☐ sequence listing in electronic form (indicate type and number of carriers)	:
(for both, actual number of sheets if filed on paper, whether or not also filed in electronic form: see (c) below)	:	(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application):	:
Total number of sheets	28	(ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (c)(i) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter	:
(b) ☐ only in electronic form (Section 801(a)(i))		(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing mentioned in left column	:
(i) ☐ sequence listing		10. ☐ tables in electronic form related to sequence listing (indicate type and number of carriers)	:
(ii) ☐ tables related thereto		(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Section 802(b-quater) only (and not as part of the international application)	:
(c) ☐ also in electronic form (Section 801(a)(ii))		(ii) ☐ (only where check-box (b)(ii) or (c)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Section 802(b-quater)	:
(i) ☐ sequence listing		(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the tables mentioned in left column	:
(ii) ☐ tables related thereto		11. ☐ copy of results of earlier search(es) (Rule 12bis.1(a))	:
Type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other) on which are contained the		12. ☒ other (specify): Transmittal Letter	:
☐ sequence listing:			
☐ tables related thereto:			
(additional copies to be indicated under items 9(ii) and/or 10(ii), in right column)			
Figure of the drawings which should accompany the abstract:		Language of filing of the international application:	English

Box No. X SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).



Stephen A. Littlefield

For receiving Office use only		2. Drawings: ☐ received: ☐ not received:
1. Date of actual receipt of the purported international application:	25 JUNE 2009 (25.06.09)	
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:		
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):		
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA /KR	6. ☐ Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

For International Bureau use only

Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

47

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

OSF

To:

LITTLEFIELD STEPHEN A.

BAKER HUGHES INCORPORATED P.O. BOX 4740
HOUSTON TX 77027 USA02.12.2010
847

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT AND
THE WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL
SEARCHING AUTHORITY, OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)

Date of mailing
(day/month/year) 02 FEBRUARY 2010 (02.02.2010)

Applicant's or agent's file reference

154-46156-WO

FOR FURTHER ACTION See paragraphs 1 and 4 below

International application No.

PCT/US2009/048624

International filing date
(day/month/year)

25 JUNE 2009 (25.06.2009)

Applicant

BAKER HUGHES INCORPORATED

02-08-10 17:19 IN

1. ☒ The applicant is hereby notified that the international search report and the written opinion of the International Searching Authority have been established and are transmitted herewith.

Filing of amendments and statement under Article 19:

The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the international application (see Rule 46):

When? The time limit for filing such amendments is normally two months from the date of transmittal of the international search report.**Where?** Directly to the International Bureau of WIPO, 34 chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland, Facsimile No.: +41 22 338 82 70**For more detailed instructions,** see the notes on the accompanying sheet.

2. ☐ The applicant is hereby notified that no international search report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect and the written opinion of the International Searching Authority are transmitted herewith.
3. ☐ **With regard to any protest** against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:
- ☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.
- ☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. Reminders

Shortly after the expiration of 18 months from the priority date, the international application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau as provided in Rules 90bis.1 and 90bis.3, respectively, before the completion of the technical preparations for international publication.

The applicant may submit comments on an informal basis on the written opinion of the International Searching Authority to the International Bureau. The International Bureau will send a copy of such comments to all designated Offices unless an international preliminary examination report has been or is to be established. These comments would also be made available to the public but not before the expiration of 30 months from the priority date.

Within 19 months from the priority date, but only in respect of some designated Offices, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase until 30 months from the priority date (in some Offices even later); otherwise, the applicant must, within 20 months from the priority date, perform the prescribed acts for entry into the national phase before those designated Offices.

In respect of other designated Offices, the time limit of 30 months (or later) will apply even if no demand is filed within 19 months.

See the Annex to Form PCT/IB/301 and, for details about the applicable time limits, Office by Office, see the *PCT Applicant's Guide*, National Chapters.

Name and mailing address of the ISA/KR

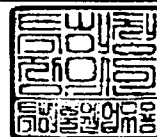
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro,
Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

COMMISSIONER

Telephone No. 82-42-481-5207



48

NOTES TO FORM PCT/ISA/220

These Notes are intended to give the basic instructions concerning the filing of amendments under Article 19. The Notes are based on the requirements of the Patent Cooperation Treaty, the Regulations and the Administrative Instructions under that Treaty. In case of discrepancy between these Notes and those requirements, the latter are applicable. For more detailed information, see also the *PCT Applicant's Guide*.

In these Notes, "Article", "Rule" and "Section" refer to the provisions of the PCT, the PCT Regulations and the PCT Administrative Instructions, respectively.

INSTRUCTIONS CONCERNING AMENDMENTS UNDER ARTICLE 19

The applicant has, after having received the international search report and the written opinion of the International Searching Authority, one opportunity to amend the claims of the international application. It should however be emphasized that, since all parts of the international application (claims, description and drawings) may be amended during the international preliminary examination procedure, there is usually no need to file amendments of the claims under Article 19 except where, e.g. the applicant wants the latter to be published for the purposes of provisional protection or has another reason for amending the claims before international publication. Furthermore, it should be emphasized that provisional protection is available in some States only (see *PCT Applicant's Guide*, Annex B).

The attention of the applicant is drawn to the fact that amendments to the claims under Article 19 are not allowed where the International Searching Authority has declared, under Article 17(2), that no international search report would be established (see *PCT Applicant's Guide*, paragraph 296).

What parts of the international application may be amended ?

Under Article 19, only the claims may be amended.

During the international phase, the claims may also be amended (or further amended) under Article 34 before the International Preliminary Examining Authority. The description and drawings may only be amended under Article 34 before the International Preliminary Examining Authority.

Upon entry into the national phase, all parts of the international application may be amended under Article 28 or, where applicable, Article 41.

When ? Within 2 months from the date of transmittal of the international search report or 16 months from the priority date, whichever time limit expires later. It should be noted, however, that the amendments will be considered as having been received on time if they are received by the International Bureau after the expiration of the applicable time limit but before the completion of the technical preparations for international publication (Rule 46.1).

Where not to file the amendments ?

The amendments may only be filed with the International Bureau and not with the receiving Office or the International Searching Authority (Rule 46.2).

Where a demand for international preliminary examination has been/is filed, see below.

How ? Either by cancelling one or more entire claims, by adding one or more new claims or by amending the text of one or more of the claims as filed.

A replacement sheet or sheets containing a complete set of claims in replacement of all the claims previously filed must be submitted.

Where a claim is cancelled, no renumbering of the other claims is required. In all cases where claims are renumbered, they must be renumbered consecutively in Arabic numerals (Section 205(a)).

The amendments must be made in the language in which the international application is to be published.

What documents must/may accompany the amendments ?

Letter (Section 205(b)):

The amendments must be submitted with a letter.

The letter will not be published with the international application and the amended claims. It should not be confused with the "Statement under Article 19(1)" (see below, under "Statement under Article 19(1)").

The letter must be in English or French, at the choice of the applicant. However, if the language of the international application is English, the letter must be in English; if the language of the international application is French, the letter must be in French.

49

NOTES TO FORM PCT/ISA/220 (continued)

The letter must indicate the differences between the claims as filed and the claims as amended. It must, in particular, indicate, in connection with each claim appearing in the international application (it being understood that identical indications concerning several claims may be grouped), whether

- (i) the claim is unchanged;
- (ii) the claim is cancelled;
- (iii) the claim is new;
- (iv) the claim replaces one or more claims as filed;
- (v) the claim is the result of the division of a claim as filed.

The following examples illustrate the manner in which amendments must be explained in the accompanying letter:

1. [Where originally there were 48 claims and after amendment of some claims there are 51]:
"Claims 1 to 29, 31, 32, 34, 35, 37 to 48 replaced by amended claims bearing the same numbers; claims 30, 33 and 36 unchanged; new claims 49 to 51 added."
2. [Where originally there were 15 claims and after amendment of all claims there are 11]:
"Claims 1 to 15 replaced by amended claims 1 to 11."
3. [Where originally there were 14 claims and the amendments consist in cancelling some claims and in adding new claims]:
"Claims 1 to 6 and 14 unchanged; claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added." or
"Claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added; all other claims unchanged."
4. [Where various kinds of amendments are made]:
"Claims 1 - 10 unchanged; claims 11 to 13, 18 and 19 cancelled; claims 14, 15 and 16 replaced by amended claim 14; claim 17 subdivided into amended claims 15, 16 and 17; new claims 20 and 21 added."

"Statement under Article 19(1)" (Rule 46.4)

The amendments may be accompanied by a statement explaining the amendments and indicating any impact that such amendments might have on the description and the drawings (which cannot be amended under Article 19(1)).

The statement will be published with the international application and the amended claims.

It must be in the language in which the international application is to be published.

It must be brief, not exceeding 500 words if in English or if translated into English.

It should not be confused with and does not replace the letter indicating the differences between the claims as filed and as amended. It must be filed on a separate sheet and must be identified as such by a heading, preferably by using the words "Statement under Article 19(1)."

It may not contain any disparaging comments on the international search report or the relevance of citations contained in that report. Reference to citations, relevant to a given claim, contained in the international search report may be made only in connection with an amendment of that claim.

Consequence if a demand for international preliminary examination has already been filed

If, at the time of filing any amendments and any accompanying statement, under Article 19, a demand for international preliminary examination has already been submitted, the applicant must preferably, at the time of filing the amendments (and any statement) with the International Bureau, also file with the International Preliminary Examining Authority a copy of such amendments (and of any statement) and, where required, a translation of such amendments for the proceduer before that Authority (see Rules 55.3(a) and 62.2, first sentence). For further information, see the Notes to the demand form (PCT/IPEA/401).

If a demand for international preliminary examination is made, the written opinion of the International Searching Authority will, except in certain cases where the International Preliminary Examining Authority did not act as International Searching Authority and where it has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b), be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority. If a demand is made, the applicant may submit to the International Preliminary Examining Authority a reply to the written opinion together, where appropriate, with amendments before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later (Rule 43bis.1(c)).

Consequence with regard to translation of the international application for entry into the national phase

The applicant's attention is drawn to the fact that, upon entry into the national phase, a translation of the claims as amended under Article 19 may have to be furnished to the designated/elected Offices, instead of, or in addition to, the translation of the claims as filed.

For further details on the requirements of each designated/elected Office, see the *PCT Applicant's Guide*, National Chapters.

50

* Attention

Copies of the documents cited in the international search report can be searched in the following Korean Intellectual Property Office English website for three months from the date of mailing of the international search report.

<http://www.kipo.go.kr/en/> => Patent Search => PCT-Service

ID : PCT international application number

PW : **NL6DZ61R**

Inquiries related to PCT International Search Report or Written Opinion prepared by KIPO as an International Searching Authority can be answered not only by KIPO but also through IPKC (Intellectual Property Korea Center), located in Vienna, VA, which functions as a PCT Help Desk for PCT applicants.

Homepage: <http://www.ipkcenter.com>

Email: ipkc@ipkcenter.com

Phone: +1 703 388 1066

Fax: +1 703 388 1084

51

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 154-46156-WO	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/US2009/048624	International filing date (<i>day/month/year</i>) 25 JUNE 2009 (25.06.2009)	(Earliest) Priority Date (<i>day/month/year</i>) 26 JUNE 2008 (26.06.2008)
Applicant BAKER HUGHES INCORPORATED		

This International search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 3 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. **Basis of the report**

a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed
☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. ☐ This international search report has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6bis(a)).

c. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box No. II)

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (See Box No. III)

4. With regard to the **title**,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant.
☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract**,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant.
☐ the text has been established, according to Rule 38.2, by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regard to the **drawings**,

- a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. _____
☐ as suggested by the applicant.
☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.
☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.
b. ☒ none of the figure is to be published with the abstract.

52

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2009/048624**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***C09K 8/504(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 8/504; C09K 7/00; C09K 8/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models since 1975.
Japanese utility models and applications for utility models since 1975.

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: wettability, rock formation, wetting pill, surfactant, polar fluid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2005-0239664 A1 (ARVIND PATEL et al.) 27 October 2005 See sections [0024] to [0052] and claims 1 to 8	1,3 2,4-10
A	US 2002-0055438 A1 (CLAIRE GIARD-BLANCHARD et al.) 09 May 2002 See sections [0073] to [0090]	1-10
A	US 2006-0223715 A1 (M-I L.L.C.) 05 October 2006 See sections [0022] to [0025] and [0057] to [0061]	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 JANUARY 2010 (18.01.2010)

Date of mailing of the international search report

02 FEBRUARY 2010 (02.02.2010)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-
gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

LEE, Young Jae

Telephone No. 82-42-481-8305



53

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2009/048624

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005-0239664 A1	27.10.2005	BR P10510307A	16.10.2007
		CA 2564621-A1	10.11.2005
		EP 1756394 A2	28.02.2007
		N020065361A	23.11.2006
		US 7211549 B2	01.05.2007
		WO 2005-104701 A3	28.09.2006
US 2002-0055438 A1	09.05.2002	EP 1190754 A1	27.03.2002
		FR 2814087 A1	22.03.2002
		N020014493A	18.03.2002
		US 7160843 B2	09.01.2007
		ZA200107488A	11.03.2003
US 2006-0223715 A1	05.10.2006	CA 2603744-A1	12.10.2006
		CN 101180447 A	14.05.2008
		EP 1866515 A1	19.12.2007
		N020075486A	21.12.2007
		US 2006-223714 A1	05.10.2006
		WO 2006-108044 A1	12.10.2006
		WO 2006-108122 A1	12.10.2006

54

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

LITTLEFIELD STEPHEN A.

BAKER HUGHES INCORPORATED P.O. BOX 4740
HOUSTON TX 77027 USA

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) **02 FEBRUARY 2010 (02.02.2010)**

Applicant's or agent's file reference
154-46156-WO

FOR FURTHER ACTION

See paragraph 2 below

International application No.

PCT/US2009/048624

International filing date (day/month/year)

25 JUNE 2009 (25.06.2009)

Priority date(day/month/year)

26 JUNE 2008 (26.06.2008)

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC

C09K 8/504(2006.01)i

02-08-10 17:29 IN

Applicant

BAKER HUGHES INCORPORATED

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139
Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302
-701, Republic of Korea
Facsimile No. 82-42-472-7140

Date of completion of this opinion

18 JANUARY 2010 (18.01.2010)

Authorized officer

LEE, Young Jae

Telephone No.82-42-481-8305



WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/US2009/048624

Box No. 1 Basis of this opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of :

- ☒ the international application in the language in which it was filed
- ☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

2. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a))

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of:

a. type of material

- ☐ a sequence listing
- ☐ table(s) related to the sequence listing

b. format of material

- ☐ on paper
- ☐ in electronic form

c. time of filing/furnishing

- ☐ contained in the international application as filed.
- ☐ filed together with the international application in electronic form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.

4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

5. Additional comments:

56

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.

PCT/US2009/048624

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	2,4-10	YES
	Claims	1,3	NO
Inventive step (IS)	Claims	2,4-10	YES
	Claims	1,3	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims	NONE	NO

2. Citations and explanations :

A. Reference is made to the following documents:

D1: US 2005-0239664 A1 (ARVIND PATEL et al.) 27 October 2005

B. Reasoned statement with regard to novelty and inventive step:

The present invention relates to single-phase microemulsions (SPMEs) and in situ-formed microemulsions in water-wetting pills used to reserve the wettability of subterranean rock previously drilled with an oil-based mud or synthetic-based mud before pumping a high fluid loss squeeze pill or crosslink pill or other water-based pill.

D1 discloses a method for releasing a stuck drill string in the borehole of an underground formation employing an non-aqueous drilling fluid. The method including contacting the stuck drill string with a non-emulsion based, homogeneous additive composition effective in reducing the annular pressure exerted by the drilling fluid.

1. Novelty and Inventive step regarding claims 1 and 3

D1, which is considered to represent the most relevant state of the arts, discloses a method for releasing a stuck drill string in the borehole of an underground formation employing an non-aqueous drilling fluid including contacting the stuck drill string with a non-emulsion based, homogeneous additive composition effective in reducing the annular pressure exerted by the drilling fluid.

Claim 1 describes a method of changing the wettability of a rock formation previously contacted with an oil-based mud (OBM) comprising pumping water-wetting pill into the rock formation, changing the wettability of at least part of the rock formation to water-wet and pumping a second pill into the rock formation, and claim 3, a dependent claim of claim 1, specify the surfactant, which are identical to the method of D1.

(cont'd on the next page.)

5X

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/US2009/048624

Supplemental Box

In case the space in any of the preceding boxes is not sufficient.
Continuation of:

Box No. V

Accordingly, all of the features of claims 1 and 3 are disclosed in D1. As all of the features of claims 1 and 3 are disclosed in D1, these claims are anticipated by D1. Therefore, claims 1 and 3 lack novelty under PCT Article 33(2).

2. Novelty and Inventive step regarding claims 2 and 4-10

The subject matters of claims 2 and 4-10 are different from that of D1 in that the specification of the second pill (claim 2), the specification of nonionic, anionic and cationic surfactants (claim 4), the addition of brine (claim 5), fluid (claim 6), co-surfactant (claims 8 and 9) and acid (claim 10), and the creation of in situ-formed emulsion in thermodynamically stable and macroscopically homogeneous mixture (claim 7). In addition, these features are not disclosed in any other available prior art documents.

Accordingly, claims 2 and 4-10 are not anticipated by any of the documents, nor is it obvious by the documents, taken alone or in combination. Therefore, claims 2 and 4-10 are novel and involve an inventive step under PCT Article 33(2) and (3).

C. Reasoned statement with regard to industrial applicability:

Claims 1-10 meet the criteria set out in PCT Article 33(4), because all the claims are considered to be industrially applicable.

TRATADO DE COOPERACION EN MATERIA DE PATENTES

De: AUTORIDAD INTERNACIONAL DE EXAMINACIÓN PRELIMINAR

A: LITTLEFIELD STEPHEN A. BAKER HUGHES INCORPORATED P.O.Box 4740 Houston, Texas 77027 USA	PCT OPINION ESCRITA (PCT Regla 43bis.1)	
Referencia del solicitante o agente Ver formato PCT/ISA/220 Solicitud Internacional No. PCT/US2009/048624	Fecha de Envío (día/mes/año) Fecha de presentación internacional (día/mes/año) 25 de junio de 2009	Fecha de prioridad (día/mes/año) 26 de junio de 2008
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o clasificación nacional e IPC C09K 8/504 (2006.01)i		
Solicitante BAKER HUGHES INCORPORATED.		

1. Este opinión contiene indicaciones relacionadas con los siguientes puntos:

- I. ☒ Base de la opinion
- II. ☐ Prioridad
- III. ☐ El no-establecimiento de opinión en relación con la novedad, nivel inventivo y aplicación industrial
- IV. ☐ Falta de unidad de invención
- V. ☒ Declaración motivada conforme a la Regla 43bis.1 (a)(i) con relación a la novedad, nivel inventivo o aplicación industrial; citaciones y explicaciones que soportan dicha declaración
- VI. ☐ Ciertos documentos citados
- VII. ☐ Ciertos defectos en la solicitud internacional
- VIII. ☐ Ciertas observaciones en la solicitud internacional

2. SIGUIENTE ACCIÓN

Si una solicitud de examen preliminar internacional es hecha, esta opinión será usualmente considerada como una opinión escrita de la autoridad del examen preliminar internacional. Sin embargo, esto no aplica si el solicitante escoge otra autoridad como IPEA y la escogida IPEA ha notificado a la oficina internacional bajo la regla 66.1 bis (b) que opiniones escritas de la autoridad de búsqueda internacional no serán considerados.

En esta opinión, como se indica arriba, será considerada como una opinión escrita de la IPEA, el solicitante es invitado a presentar a la IPEA una respuesta escrita junto con, si fuera apropiado, modificaciones antes de la expiración de tres meses desde la fecha de envío del formato PCT/ISA/220 o antes de la expiración de 22 meses de la fecha de prioridad, cualquiera que expire con posterioridad.

Para opciones adicionales, ver formato PCT/ISA/220.

3. Para opciones adicionales ver notas de la formato PCT/ISA/220.

Nombre y dirección de la autoridad encargada del examen preliminar internacional: Oficina de Patentes Coreana Government Complex-Daejeon, 139 – Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republica de Korea Fax:+82-42-472-7140	Fecha de finalización de esta opinión Ver formulario PCT/ISA/210	Oficial Autorizado/ Examinador LEE, Young Jae Teléfono No.: +82-42-481-8305
--	--	--

I. BASE DEL INFORME

1. En relación con el **idioma**, esta opinión ha sido establecida con base en la solicitud internacional como fue presentada, a menos que se indique lo contrario en este ítem.

X Esta opinión fue establecida con base en la traducción de la lengua original al siguiente idioma____, que es el idioma de traducción prescrito para los presupuestos de la búsqueda internacional. (bajo las reglas 12. 3 y 23.1 (b)).

2. La opinión ha sido establecida teniendo en cuenta la rectificación de un error autorizado por o notificado a la autoridad bajo la regla 91 (regla 43bis.1(a)).

3. Respecto a cualquier secuencia **nucleótido y/o aminoácido** revelado en la solicitud internacional, el examen preliminar internacional fue llevado a cabo con base en la lista de secuencias:

a. tipo de material

____ lista de secuencias.

____ tabla relacionada con la lista de secuencias.

b. formato del material.

____ en formato escrito.

____ en formato de computador leíble.

c. tiempo de presentación

____ contenido en la solicitud internacional como fue presentado.

____ presentado con la solicitud internacional en computador y leíble a computador.

____ allegado subsiguientemente a esta autoridad para los propósitos de la búsqueda.

- 4.____ En adición, en caso de que haya mas de una copia o versión de la lista de secuencias o/y tabla relacionada presentada, las requeridas opiniones relacionadas con que la información en la subsiguiente o adicionales copias son idénticas de aquellas de la solicitud como fue presentada y que no van mas allá de la solicitud como fue presentada, fueron proporcionadas.

5. Comentarios adicionales:

V. Declaración motivada conforme a la Regla 43bis.1 (a)(i) con relación a la novedad, nivel inventivo o aplicación industrial; citas y explicaciones que sustentan dicha declaración

1. Declaración

Novedad (N)	SI:	Reivindicaciones	2,4 - 10
	NO:	Reivindicaciones	1,3
Nivel inventivo (IS)	SI:	Reivindicaciones	2,4.- 10
	NO:	Reivindicaciones	1,3
Aplicación Industrial (IA)	SI:	Reivindicaciones	1-10
	NO:	Reivindicaciones	

2. Citas y explicaciones

A. Se realiza referencia a los siguientes documentos:

D1: US 2005-0239664 A1 (ARVIND PATEL et al.) Octubre 27, 2005

B. Declaración razonada con relación a la novedad y el nivel inventivo:

La presente invención se relaciona con microemulsiones de fase simple (SPMEs) y las microemulsiones formadas in situ en píldoras humectantes con agua utilizadas para revertir la humectabilidad de rocas subterráneas previamente perforadas con un lodo a base de petróleo o lodo de base sintética antes del bombeo de una píldora de alta pérdida de fluido o píldora entrecruzada u otra píldora con base de agua.

D1 divulga un método para liberar una cadena de perforación pegada en el pozo de una formación subterránea empleando un fluido de perforación no acuoso. El método incluye contactar la cadena de perforación pegada con una composición de aditivo con base no emulsión, homogénea efectiva en la reducción de la presión anular ejercida por el fluido de perforación.

1. Novedad y Nivel Inventivo con relación a las reivindicaciones 1 y 3

6'

D1, el cual es considerado para representar el estado del arte más relevante, divulga un método para liberar una cadena de perforación pegada en el pozo de una formación subterránea empleando un fluido de perforación no acuoso que incluye contactar la cadena de perforación pegada con una composición de aditivo de base no emulsión, homogénea efectiva en la reducción de la presión anular ejercida por el fluido de perforación.

La reivindicación 1 describe un método para cambiar la humectabilidad de una formación rocosa previamente contactada con un lodo de base petróleo (OBM) que comprende bombear la píldora humectante con agua en la formación rocosa, cambiar la humectabilidad de por lo menos parte de la formación rocosa a húmeda por agua y

bombear una segunda píldora en la formación rocosa, y la reivindicación 3, una reivindicación dependiente de la reivindicación 1, especifica el surfactante, lo cual es idéntico al método de D1.

continúa en la siguiente página)

Recuadro Suplementario

En caso que el espacio en cualquiera de los cuadros precedentes no sea suficiente.
Continuación de:

Recuadro No. V

De acuerdo con lo anterior, todas las características de las reivindicaciones 1 y 3 son divulgadas en D1. Dado que todas las características de las reivindicaciones 1 y 3 son divulgadas en D1, estas reivindicaciones son anticipadas por D1. Por lo tanto, las reivindicaciones 1 y 3 carecen de novedad bajo el Artículo 33(2) del PCT.

2. Novedad y Nivel Inventivo con relación a las reivindicaciones 2 y 4-10

La materia objeto de las reivindicaciones 2 y 4-10 es diferente de la de D1 en que la especificación de la segunda píldora (reivindicación 2), la especificación de los surfactantes no iónicos, aniónicos y catiónicos (reivindicación 4), la adición de salmuera (reivindicación 5), fluido (reivindicación 6), co-surfactante (reivindicaciones 8 y 9) y ácido (reivindicación 10), y la creación de la emulsión formada in situ en la mezcla termodinámicamente estable y macroscópicamente homogénea (reivindicación 7). Adicionalmente, estas características no son divulgadas en ningún otro documento del arte previo disponible.

De acuerdo con lo anterior, las reivindicaciones 2 y 4-10 no son anticipadas por ningún documento, ni es obvio mediante los documentos, tomados de forma independiente o en combinación. Por lo tanto, las reivindicaciones 2 y 4-10 son novedosas e involucran un nivel inventivo bajo el Artículo 33(2) y (2) del PCT.

C. Declaración razonada con relación a la aplicabilidad industrial:

Las reivindicaciones 1-10 cumplen con el criterio establecido en el artículo 33(4) del PCT, toda vez que todas las reivindicaciones son consideradas que son industrialmente aplicables.

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ☐ Indicación que se solicita una patente.
☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐ Descripción de la invención
☐ Dibujos de ser estos pertinentes
☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☒ Indicación que se solicita una PCT
☒ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☒ Dibujos de ser estos pertinentes
☒ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita Diseño industrial
☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐ incompleta ☐