



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-057122- -00000-0000

Fecha: 2011-05-10 14:44:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11. PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 70

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N° _____

54. TÍTULO NANOEMULSIONES.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL B82B 3/00

71. SOLICITANTE BAKER HUGHES INCORPORATED

DOMICILIO Houston, Texas, Estados Unidos de América.

74. APODERADO DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C. _____



No. 11-057122- -00000-0000

Fecha: 2011-05-10 14:44:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 70

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

1 SOLICITUD DE:

☒

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/US2009/066216

Fecha 01 de diciembre de 2009

Publicación Internacional No. WO 2010/065516 A2

Fecha 10 de junio de 2010

6 **TÍTULO (54)** NANOEMULSIONES.

7 **Clasificación Internacional (51)** B82B 3/00

8 **Prioridad**

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

Estados Unidos de América

Estados Unidos de América

(32) Fecha

01 de diciembre de 2008

25 de noviembre de 2009

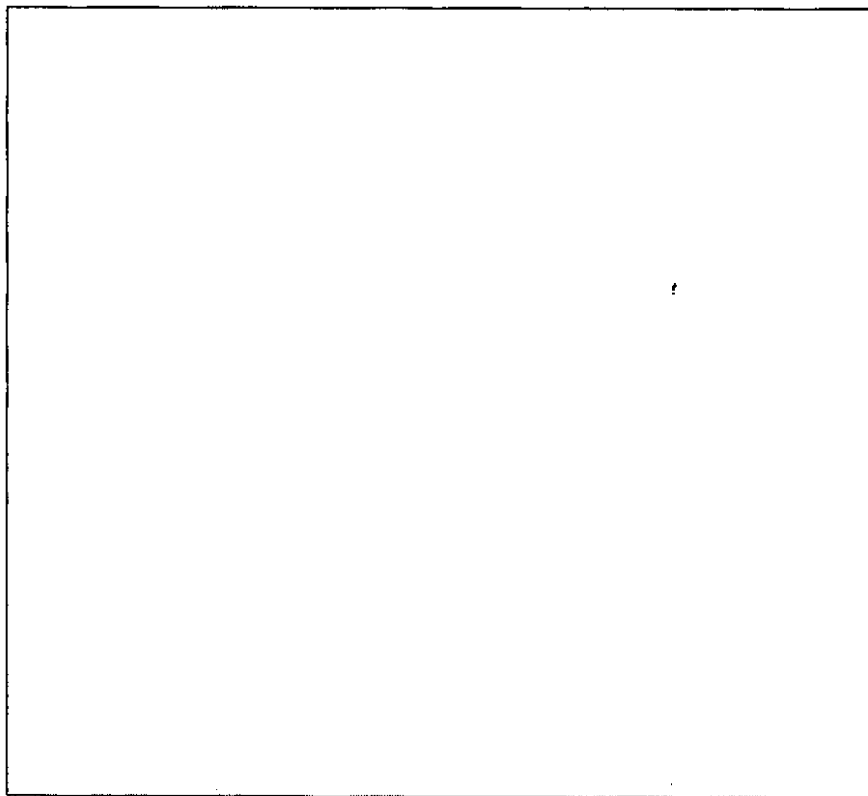
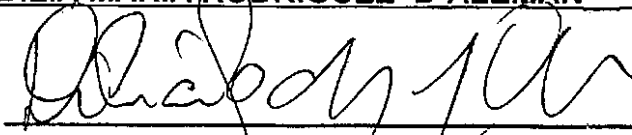
(31) Número de Solicitud

61/193,449

12/625,832

9 **Comprobante de pago** No.11-36029 // 11-36030 // 11-36365 // 11-27077 **Fecha** 15 de abril de 2011

- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita 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

11 FIGURA CARACTERÍSTICA**12 Solicito la concesión de la patente**NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMANFIRMA: 

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.)

MCKELLAR, Alexander, John

(38 Firethorn Place, The Woodlands, Texas 77382, Estados Unidos de América).

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0036029

Bogotá D.C., Abril 15 de 2011 - 18:03:59

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	431342063	15/04/2011	108.185.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	500.000.00	500.000.00
				\$500.000.00

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-057122- -00000-0000

Fecha: 2011-05-10 14:44:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 70

P-2909
3

Sede Contro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Abril 15 de 2011 - 18:06:30

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

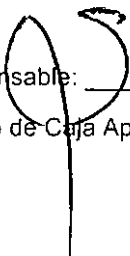
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 0036030
		Bogotá D.C., Abril 15 de 2011 - 18:03:59

RECIBIDO DE : CLARKE MODET NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	431342063	15/04/2011	108.185.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO Vr. CONCEPTO
1 50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	500.000.00 500.000.00
			<u>\$500.000.00</u>

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable:  _____
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-057122- -00000-0000
Fecha: 2011-05-10 14:44:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 70

4

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0036365

Bogotá D.C., Abril 15 de 2011 - 18:03:59

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	431342063	15/04/2011	108.185.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	2.000.00	2.000.00
				\$2.000.00

SON: **DOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-057122- -00000-0000

Fecha: 2011-05-10 14:44:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 70

5

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Abril 15 de 2011 - 18:06:40

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0027077

Bogotá D.C., Marzo 25 de 2011 - 07:06:52

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	325077546	23/03/2011	95.510.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	1.000.00	1.000.00
				\$1.000.00

SON: **MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-057122-00000-0000

Fecha: 2011-05-10 14:44:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 70

6

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Marzo 25 de 2011 - 07:07:26



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

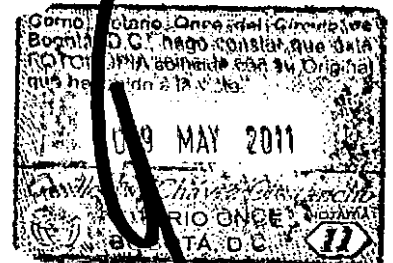
6. on September 23, 2009

7. by the Secretary of State of Texas

8. Certificate No. N-715714

9. Seal

10. Signature:



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 enseñas 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

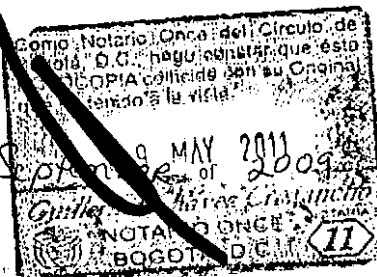
do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, identification card No. 40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of 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 objet 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 revoke such substitutions.

Granted and signed at

on this 18th day of September

Firma / signature



8

2

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 AMERICA firmó de su puño
y letra el documento que antecede.

2. Conoce al(a) 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 TECNOLOGIA 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



PENNY A. PFEFFER which
MY COMMISSION EXPIRES
October 22, 2011

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)

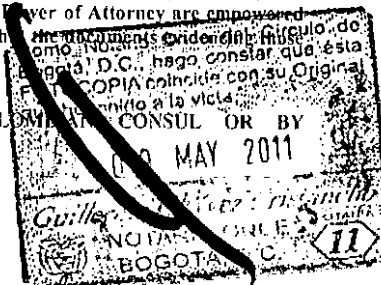
of legal age and domiciled at _____
_____ signed in his presence the foregoing
document, the grantor is to him personally known and that he/she has legal
capacity to execute the document.

Notary Public

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

For all other countries the Colombian Consul or before who 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 and circumstances were exhibited to him.

LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL OR BY APOSTILLE



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.

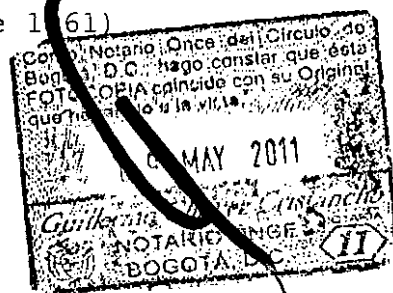
APOSTILLA

(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



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

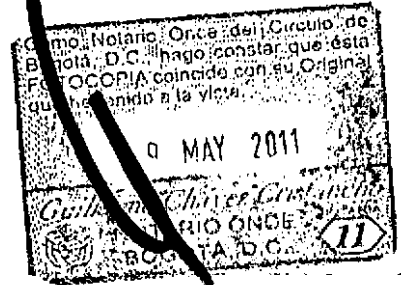
Jimena Escobar Uribe
JIMENA ESCOBAR URIBE
 Traductor e Intérprete Oficial
 Resolución No. 0369 Min. Justicia 1995

NO ASUME
 RESPONSABILIDAD
 DEL TEXTO

2009 OCT -7 A 9:23
Alfio
 SEFE A LEGALIZACIONES
 BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE
 RELACIONES
 EXTERIORES

140955
Alfio Escobar
 CERTIFICADO EN EL
 DOCUMENTO DESEMPENA
 LAS FUNCIONES INDICADAS



NANOEMULSIONES

RESUMEN

5 Se ha descubierto que las nanoemulsiones son útiles en el campo petrolífero. Más particularmente agua en petróleo (W/O), petróleo en agua (O/W) y otras clases de nanoemulsiones han encontrado aplicación benéfica en la perforación, completamiento, medidas reparadoras de los pozos y otras operaciones relacionadas con la industria del petróleo y gas. Adicionalmente, las nanoemulsiones pueden reducir las pérdidas de presión por fricción, así como también reducir la caída del material sólido pesado durante las operaciones petrolíferas y de gas. También se han descubierto nuevos métodos de preparación para nanoemulsiones.

15

12

NANOEMULSIONES

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUD RELACIONADA

5 [0001] Esta solicitud reivindica el beneficio de la solitud de Patente provisional U.S. No. 61/193,449 presentada en diciembre 1, 2008.

CAMPO TÉCNICO

10 [0002] La presente invención se relaciona con nanoemulsiones, su preparación y sus usos, tales usos incluyen aquellos que se relacionan con el campo petrolífero (la industria del petróleo y gas). Esta invención también se relaciona con emulsiones de agua en petróleo (W/O), petróleo en agua (O/W) y otras clases de
15 nanoemulsiones. Esta invención más particularmente se relaciona, con modalidades no limitantes, con nanoemulsiones y su preparación y uso en la perforación, completamiento, medidas reparadoras de pozo y otras operaciones relacionadas con la industria del petróleo y gas. Además, la invención se relaciona
20 con reducir las pérdidas de presión por fricción y/o reducir el desplome del material sólido pesado, tal como el pandeo de varita o el asentamiento de partículas en el ánulo de un pozo, durante las operaciones petrolíferas y de gas.

25

ANTECEDENTES

[0003] Las nanoemulsiones tienen muchas propiedades físicas que las distinguen de otras emulsiones. Debido a su tamaño de gota

13

medio pequeño, que es a menudo más pequeño que las longitudes de onda ópticas del espectro visible (menores de aproximadamente 4000 nm), las nanoemulsiones usualmente parecen transparentes o translucidas a simple vista, aún en altas fracciones de volumen de gota. Los términos emulsión sub-micrónica (SME) y micro-emulsión son a menudo utilizados como sinónimo para el término nanoemulsión. Las nanoemulsiones tienen mayor potencial para uso en muchas industrias y aplicaciones.

- 10 [0004] Una nanoemulsión se puede definir como un tipo de emulsión en donde la fase dispersada/discontinua tiene un tamaño de gota medio de menos de 1000 nm; los componentes de las fases continuas y dispersadas/discontinuas no deben ser miscibles lo suficiente para permitir la formación de la fase respectiva.
- 15 Algunas nanoemulsiones pueden tener un rango más pequeño para el tamaño de gota medio especificado, y es posible tener más de una fase dispersada/discontinua. Estas emulsiones están típicamente compuestas de una fase no polar (usualmente denominada como fase de aceite), una fase polar (típicamente acuosa y denominada como
- 20 la fase acuosa o de agua), un tensoactivo y opcionalmente uno o más co-tensoactivos. Puede haber una distribución de tamaño de gota estrecha dependiendo del proceso de preparación.

[0005] Las nanoemulsiones son usualmente estables contra la segmentación o cremaje con alta estabilidad cinética, probablemente porque el movimiento Browniano y las tasas de difusión son mayores que las sedimentación o tasas de cremado inducidas por la gravedad. Sin embargo, ellas son usualmente

sistemas sin equilibrio (que requieren típicamente entrada de energía para la formación), y así termodinámicamente inestables, y por lo tanto tienen una tendencia a separarse en las fases constitutivas.

5

[0006] En general existen dos métodos principales para preparar una nanoemulsión: (1) mediante "persuasión" y (2) mediante "fuerza bruta", que se describen en el capítulo, "Nanoemulsiones" por Salager, Forgiarini y Marquez, en *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*, (Segunda edición) Nielloud and Marti-Mestres editors, Taylor and Francis (Londres). La preparación mediante persuasión involucra tomar ventaja de ciertas transiciones de fase, aunque la preparación a través de la fuerza bruta involucra impartir suficiente corte para reducir el tamaño de la gota de una fase interna no miscible por debajo de 1000 nm. Estos métodos se pueden describir ahora como siguen.

(1) Mediante persuasión:

(1.1) La transición de fase de un estado cercano al óptimo por vía de cambio en variable única

20

[0007] Este método involucra cambiar en una variable de formulación tal como salinidad o temperatura por un sistema aproximadamente óptimo (HDL (Desviación hidrófila-lipófila) cerca a 0), tal como aplicar una temperatura mayor a una microemulsión Winsor III (una microemulsión de fase media en equilibrio con dos fases en exceso, agua en aceite; se puede entender como una acumulación de micelas hinchadas, tan numerosas que ellas se

25

tocan la una con la otra formando una estructura perfectamente bicontinua).

(1.2) Transición de fase de estado cercano al óptimo por vía de

5 cambio en múltiples variables.

[0008] Este método involucra el cambio en más de una variable de formulación, tal como aplicar mayor temperatura e inclusión de sal adicional en una microemulsión Winsor III.

10

(1.3) Inversión catastrófica

[0009] Este método involucra originar una emulsión de fase interna para invertirla de tal manera que la fase interna se vulva una fase externa.

15

(1.4) Transición de fase estabilizada mediante formación de cristal líquido

[0010] Este método involucra la estabilización de nanogotas mediante formación de cristal líquido desde un estado cercano a

20 HLD=0.

(2) mediante fuerza bruta

[0011] Este método pude involucrar el uso de un mezclador de alta velocidad, un homogenizador de alta presión, un dispositivo
25 ultrasónico de alta frecuencia, una membrana de poro pequeño, etc.

[0012] Las encuetas de literatura reciente muestran que la formulación de microemulsiones O/W y W/O mediante dispersión o métodos de dispersión o emulsificación de energía alta es aparentemente muy común, aunque la formación de microemulsión mediante condensación o métodos de emulsificación de "baja energía", que toman ventaja de las propiedades físico químicas de estos sistemas basados en la transición de fase que tiene lugar durante el proceso de emulsificación, aparentemente están comenzando a generar interés. El último de los procedimientos mencionados de "baja energía" se puede llevar a cabo al operar en aéreas particulares del diagrama de fase con una tensión interfacial muy baja, que son áreas de cristales líquidos y microemulsiones; al final del proceso de emulsificación, las nanoemulsiones formadas no están en equilibrio termodinámico como lo estaba el sistema original.

[0013] Las propiedades de las nanoemulsiones, tales como los de tamaño de gota pequeña, estabilidad cinética relativamente alta y ha transparencia óptica parecen depender de al menos muchos casos (no solo de las variables de la composición sino también de las variables de la preparación tal como la senda emulsificante, el grado de entrada energía de mezcla y el tiempo de emulsificación. Estas se describen además en T.G. Manson, J.N. Wilking K. Meleson, C.B. Chang, and S.M Graves, "Nanoemulsions: Formation, Structure, and Physical Properties", Journal of Physics: Condensed Matter, 18 (2006) R635-R666; and in C. Solans, J. Esquena. A.M. Forgiarini, N. Uson, D. Morales, P. Izquierdo, and N. Azemar, "Nanoemulsions: Formation, Properties and

Applications" in D. Shah, B. Moudgil, K.L. Mittal (Eds), Adsorption and Aggregation of Surfactants in Solution, Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York, 2003, pp 525-554.

5 [0014] Las nanoemulsiones son una tecnología emergente que son promisoras para la aplicación en muchas áreas industriales. Las aplicaciones principales habituales de las nanoemulsiones parecen concentrarse en los campos de alto valor agregado, tales como nanorreactores para polimerización, en aplicaciones químicas,
 10 cosmética y farmacéutica y en la industria de alimentos. Un ejemplo reciente de esto se relaciona con una composición y métodos para elaborar y utilizar nanoemulsiones como un sistema de suministro, las emulsiones creadas mediante una tecnología de tensión de alto corte, y dando aplicaciones en los campos
 15 nutricionales, farmacéutico y cosmético.

[0015] Se debe notar que en las nanoemulsiones se puede típicamente formular utilizando menos tensoactivo del que se requiere para muchas microemulsiones; así, es muy probable que
 20 las nanoemulsiones juegan un papel crecientemente importante comercialmente. Un componente de costo principal involucrado en producir nanoemulsiones es usualmente la entrada de energía requerida; los métodos para reducir estos costos de energía son de interés.

25

[0016] Una revisión de literatura recientemente conducida no reveló ninguna mención del uso de nanoemulsiones en la perforación, completamiento, medidas reparadoras o muchos otros

fluidos de campo petrolífero o procesos. Unos pocos ítems de interés se notaron.

[0017] Uno de tales ítems está en la WO 2005/090851 que se relaciona con el uso de las nanoemulsiones poliméricas que facilitan el flujo y reducen el arrastre y la fricción en tuberías de conducción multifase que contiene tanto petróleo como agua incluyendo petróleo/agua, petróleo/agua/gas, petróleo/agua/sólido, y petróleo/agua/gas/sólidos, tales como son utilizadas para la producción de petróleo o gas, el recogimiento, y la transmisión y para el hidro-transporte arenas petrolíferas de suspensiones de petróleo pesado. Los reductores de arrastre de la nanoemulsión polimérica se hacen al combinar los componentes con suficiente mezcla para formar las gotas de un tamaño aceptablemente pequeño con las nanoemulsiones reportadas para ser almacenadas de manera estable y para tener una baja viscosidad de aproximadamente 200 cP o menos que posibilita su fácil bombeo. Estas nanoemulsiones tienen una fase externa de hidrocarburo, gotas de una fase interna acuosa que tiene un polímero soluble en agua disuelto en este, donde las gotas tienen un tamaño promedio por debajo de aproximadamente 300 a un 200 nm, y al menos un tensoactivo. Un ejemplo de un polímero reductor de arrastre adecuado utilizado aquí es la poliacrilamida. Una aplicación particular de la composición es la inyección continua del producto del polímero de nanoemulsión a través de un umbilical submarino en líneas de flujo multifase para lograr la producción creciente y/o la reducción en la caída de presión a través del sistema tratado.

[0018] Otro ítem notado en la Publicación de Solicitud de Patente U.S. No. 2008/0110618 que describe los sistemas de nanoemulsión, macroemulsión, miniemulsión y microemulsión con exceso de petróleo o agua o ambos (comportamiento de fase Winsor I, II, o 5 III) o microemulsiones de fase única (Winsor IV) que mejoran la remoción de las tortas de filtro formadas durante la perforación del pozo del reservorio de hidrocarburo con lodos basados en petróleo. Los sistemas de macroemulsión, nanoemulsión, 10 miniemulsión y microemulsión con exceso de aceite o agua o ambos o la microemulsión de fase única remueve el aceite de los sólidos de la torta de filtro depositada. En una modalidad, el sistema de emulsión (una microemulsión, nanoemulsión u otra emulsión de fase única) se puede formar in situ (en el fondo del pozo) en lugar de 15 ser producida o preparada por adelantado y bombeada al fondo del pozo. El daño de la piel del depósito de la torta de filtro interna y externa se podría reducir utilizando estos sistemas.

[0019] Dado el poco suministro de energía en el mundo hoy, 20 subiste siempre la necesidad de producir petróleo y gas y los materiales relacionados más eficientemente. Existen muchas fuentes de ineficiencia; por ejemplo, es bien conocido que las pérdidas de presión por fricción y el desplome de los materiales sólidos de peso reducen tal eficiencia y que el uso de ciertos 25 aditivos lo puede incrementar; algunos de estos se describen con más detalle adelante.

20

[0020] Numerosos fluidos y procedimientos de perforación utilizados en la perforación de pozos de petróleo y gas subterráneos junto con muchos fluidos y procedimientos relacionados en la industria del petróleo y gas (tal como el completamiento y medidas reparadoras) son conocidas en la técnica. Mucha de la discusión que sigue sobre la perforación se puede aplicar a otros fluidos de campo petrolífero y a procesos también.

10 [0021] En la perforación rotatoria hay una variación de funciones y características que se esperan de los fluidos de perforación, también conocidos como los de perforación, o simplemente "nodos". Los fluidos de perforación se clasifican típicamente de acuerdo con su fluido base. En los nodos a base de
15 agua, las partículas sólidas se suspenden típicamente en agua o solución salina. El petróleo se puede emulsificar en el agua que es la fase continua. Los fluidos de perforación con base en solución salina son todas a base de agua (WBM) en los cuales el componente acuoso es una solución salina. Los lodos a base de
20 aceite (OBM) son lo opuesto o "inverso"; las partículas sólidas están típicamente suspendidas en aceite, y el agua o la solución salina se emulsifica en el aceite y por lo tanto el aceite es la fase continua. Los lodos a base de aceite pueden ser todas emulsiones de aceite o agua en aceite, que también son
25 denominadas emulsiones invertidas. En los lodos a base de aceite, el aceite puede consistir de cualquier aceite que pueda influir, pero no está limitado a, diesel, aceite mineral, ésteres, olefinas. Los OBM definidos aquí incluyen fluidos de base

21

sintética o lodos (SBM) que son sintéticamente producidos en lugar de refinados de materiales de ocurrencia natural. Los SBM a menudo incluyen pero no están necesariamente limitados a contener, oligómeros de etileno de olefinas, ésteres hechos de ácidos grasos vegetales y alcoholes, o ésteres y poliésteres hechos de alcoholes y polialcoholes, productos parafínicos y otros productos y mezclas de estos.

[0022] Las partículas sólidas son a menudo agregadas a los fluidos de perforación por varias razones. Los agentes densificantes tales como las partículas de barita, calcita o hemetita se pueden agregar al lodo de perforación para incrementar la densidad del fluido y asegurar que el fluido suministre adecuada presión hidrostática en el pozo. Estas partículas se pueden decantar y/o estratificar en el fluido en la medida en que estas son bombeadas a través del pozo. Es bien conocido que el asentamiento y arrastre de sólidos tales como la barita pueden conducir a problemas de seguridad y operacionales, particularmente en perforaciones inclinadas. En los lodos de perforación densificados, la barita así como también otros agentes densificantes tienden a segregarse lentamente, asentándose en el lado inferior de la perforación e iniciando el deslizamiento en los agujeros perforados a altos ángulos de la vertical. El principal problema causado por este fenómeno es el control de presión debido a las variaciones de densidad y los gradientes de presión hidrostática no lineal, la circulación pérdida, el alto torque y el arrastre. Los tubos atascados y las perforaciones taponadas y aún la circulación pérdida ocurren en

22

razón de la presencia de lechos de barita gruesos y herméticos. Tradicionalmente, las arcillas organófillas se han agregado a los fluidos de perforación para solucionar el problema de arrastre. Sin embargo, estos materiales incrementan la viscosidad del lodo de perforación originando una disminución en la eficiencia de perforación en razón a que se puede requerir una alta presión de bombeo.

[0023] Otra operación importante en petróleo y gas es el completamiento. El completamiento es la operación que prepara la perforación para de hecho producir petróleo o gas del reservorio. La meta de la operación de completamiento es optimizar el flujo de los fluidos del reservorio en la perforación, hasta a travesar la cadena de producción, y hacia el sistema de recolección de superficie. La naturaleza del reservorio ayuda a determinar el tipo de completamiento a ser utilizado, tal como hueco abierto o completamiento de hueco recubierto, así como también ayudar a determinar la selección del fluido. Muchos métodos y fluidos aplicables se describen en la técnica.

[0024] La medida reparadora en un pozo de petróleo y gas es importante para industria también. Esto se refiere a los intentos de restablecer las características iniciales de las rocas de formación de producción o la remoción del daño en la formación. Las medidas reparadoras pueden involucrar el uso de uno más de una variedad de fluidos y métodos de aplicación con muchos descritos en la técnica.

[0025] Existen otras operaciones de petróleo y gas importantes, incluyendo acidificación, estimulación y fractura. Muchos fluidos y procedimientos para estos son conocidos en la técnica.

5 [0026] Existe aún necesidad de métodos y composiciones mejoradas para estas varias operaciones, se encuentra que las nanoemulsiones llenan esta necesidad.

RESUMEN

10 [0027] Se suministran aquí composiciones de nanoemulsión que comprenden: (1) una fase continua, (2) una fase discontinua o dispersa con un tamaño de gota medio de menos de 1000 nm, (3) un tensoactivo (4) un agente densificante sólido; en donde, una de las fases (1) y (2) es una fase no-polar y la otra de estas es
15 una fase polar.

[0028] Una composición de nanoemulsión alternativa comprende: (1) una fase continua, (2) una fase discontinua o dispersa con un tamaño de gota medio de menos de 1000 nm, y (3) un tensoactivo,
20 en donde una de las fases (1) y (2) es una fase no polar y la otra de estas es una fase polar o acuosa, comprendiendo la fase polar o acuosa un disolvente polar o agua y una sal disuelta de ácido fórmico. Alternativamente, la sal de amonio se puede utilizar en lugar de o en combinación con la sal de ácido
25 fórmico. Estas composiciones de nanoemulsión alternativas pueden además comprender un co-tensoactivo y/o uno o más aditivos.

24

[0028] También se suministra en una de las modalidades no limitantes netos para elaborar composiciones de nanoemulsión que comprenden: (1) mezclar un grupo de componentes que comprende un aceite u otro disolvente no polar intensoactivo; (2) agregar una solución de sal polar o acuosa al resultado de (1) con la mezcla; (3) mezclar el resultado de (2); (4) agregar más de la solución de sal al resultado (3) mientras se mezcla; y (5) mezclar el resultado de (4).

10 [0030] Las composiciones de nao-emulsión no restrictivas adicionales se pueden definir en un sentido "producto por proceso" que corresponde a cada uno de los métodos para elaborar composiciones de nanoemulsión dados aquí (que incluyen todas las variaciones y combinaciones). Es valioso notar aquí que las composiciones de nanoemulsión pueden ser dependientes de la senda; esto es, diferentes composiciones pueden resultar cuando los mismos componentes se combinan utilizando diferentes métodos.

[0031] En otra versión no restrictiva si suministran métodos para utilizar composiciones de nanoemulsión en varios procesos que se relacionan con la industria del petróleo y gas. Tales métodos incluyen, pero no están necesariamente limitados a: Perforar o taladrar un orificio utilizando un fluido que comprende una nanoemulsión; completar un pozo utilizando un fluido que comprende una nanoemulsión; para reparar una formación subterránea utilizando un fluido que comprende una nanoemulsión; estimular una formación subterránea utilizando un fluido que comprende una nanoemulsión; y fracturar una formación subterránea

utilizando un fluido que comprende una nanoemulsión. Cualquiera de estos métodos se puede hacer con o sin ácido o acidificando según sea aplicable.

- 5 [0032] De manera similar, otros métodos para utilizar las nanoemulsión incluyen utilizar estas emulsiones en tratamientos acidificantes/ácidos per se o en combinación con otras operaciones, tratamientos de pozo generalmente, también como en tubos en la limpieza de tubos, tuberías, tanques, y recipientes.
- 10 Cualquiera de estos métodos se puede hacer con o sin ácido o acidificación según sea aplicable.

- [0033] Las composiciones de nanoemulsión se pueden utilizar en o como fluidos para operaciones de petróleo y gas que resultan en
- 15 la reducción de arrastre y/o reducción de la presión de la fricción comparado cuando ellas no se utilizan.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- [0034] Se ha descubierto que las nanoemulsión son útiles como
- 20 fluido de campo petrolífero, tal como fluido de perforación, completamiento o reparación, entre otros usos. Los métodos de preparación y los usos de estos también se establecen. Las nanoemulsiones son ordinariamente estables y pueden contener cantidades significativas de solución salina anuqué reteniendo la
- 25 dispersión uniforme. Ellos pueden permitir el control de la densidad con base en el tipo de sal, contenido y volumen de solución salina con y sin el uso de materiales densificantes sólidos, que le permiten la perforación eficiente, el

completamiento, la reparación u otros fluidos de campo petrolífero, a menudo con viscosidades muy bajas y/o contenido de sólidos. Las nanoemulsiones incluyen, pero no están necesariamente limitadas a, agua en aceite (W/O) aceite en agua (O/W) y otras clases de nanoemulsiones. Tales diseños usualmente tienen varios beneficios, e incluyendo pérdidas de presión reducidas y desplome reducido del material denso. La selección de una nanoemulsión particular puede ser por vía de un diagrama de fase.

10

[0035] Las nanoemulsiones se pueden utilizar en perforaciones novedosas y en otros fluidos de campo petrolífero para mejorar el desempeño y la eficiencia de las operaciones. Esto puede ser a través de varios medios tales como al reducir las pérdidas de presión por fricción, como medios para ayudar y mejorar la capacidad de suspender las partículas sólidas (que se podrán hacer dentro de las gotas de la nanoemulsiones) para reducir el asentamiento y el arrastre de partículas en el ángulo de un pozo durante la perforación o las operaciones de completamiento y en otros momentos y sitios en estas y en operaciones relacionadas y/o como medios para suministrar una mejor entrega de los aditivos.

20

[0036] Nótese que en toda esta descripción "nanoemulsión" y "composición de nanoemulsión" y similares se deben considerar como términos intercambiables, a menos que se indique otra cosa.

25

27

[0037] Las composiciones de la nanoemulsión comprende aquí: (1) una fase continua, (2) una fase discontinua o dispersa con un tamaño de gota medio de menos de 1000 nm, (3) un tensoactivo y (4) un agente densificante sólido; en donde, una de las fases (1) y (2) es una fase no polar y la otra de estas es una fase polar.

[0038] En estas composiciones de nanoemulsión, los disolventes para las fases (1) y (2) deben ser lo suficientemente no miscibles para permitir la formación de las fases especificadas. Se debe entender que los tensoactivos (3) pueden estar presentes dentro de la fase (1), o en la fase (2) entre la fase (1) y (2), en cualquier otra parte dentro de la composición de nanoemulsión o en alguna combinación de estos sitios, y similarmente e independientemente que la agente densificante sólido (4) pueda estar presente dentro de la fase (1), dentro de la fase (2), entre la fase (1) y (2), en cualquier otra parte dentro de la composición de nanoemulsión, o en alguna combinación de estos sitios. Los materiales seleccionados para el tensoactivo (3) y el agente densificante sólido (4) se toman como especies químicas únicas, distintas una de las otras, a menos que se especifique otra cosa. El tensoactivo (3) podría ser bifuncional, aún tensoactivo de especies químicas únicas, tal como uno que tiene poliglicol y poliamino funcionalmente en la misma molécula, sin embargo.

25

[0039] El tamaño de gota medio (sinónimo de diámetro de gota promedio) de la fase discontinua en estas composiciones puede estar alternativamente en un súper rango que viene dentro del

29

rango total de menos 1000 nm. Tales sub rangos (en nm) incluirían cualquiera que se pudiera describir en cualquiera de los siguientes números como su extremo superior (excepto el más bajo del curo) con cualquiera de los siguientes que es numero más bajo como el extremo más bajo, así como también cualquiera de los rangos que se pueden describir como "menos que" cualquiera de los siguientes números, siendo los números: 995, 950, 900, 800, 750, 700, 600, 500, 400, 300, 250, 200, 100, 75, 50, 25, 20, 10, 5 y 1. Por supuesto, el tamaño de gota medio se entiende siempre mayor que cero. Algunos rango específicos de interés incluyen pero no están necesariamente limitados a, 1 a 100 nm, 1 a 500 nm; 20 a 500 nm; 100 a 500 nm; 400 a 700 nm que es aproximadamente el rango de longitud de onda de luz visible; 1 a 995 nm; y menos de 1000, 750, 700, 500, 400, 100 o 75 nm.

15

[0040] El tamaño de gota medio (o diámetro promedio de las gotas) de la fase discontinua se puede determinar por vía del perfil de distribución de tamaño encontrado utilizando una técnica conocida en el arte como dispersión de luz dinámica (DLS) o Espectroscopia de copelación de fotón (PCS). En esta técnica, la distribución de los coeficientes de difusión se determinan mediante la medición y la correlación de las fluctuaciones estadísticas en la luz difundida desde un sistema de partículas (aquí las gotas) bajo la influencia del movimiento Browniano (también denominado "camino aleatorio"). El diámetro promedio de las partículas de dispersión se puede calcular con base en el coeficiente de difusión D y la viscosidad conocida del sistema al aplicar la relación de Stokes-Einstein:

29

$$D=kT/6\pi\eta r$$

Donde K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta en grados Kelvin, η es viscosidad del disolvente y r es el radio promedio de la partícula.

5

[0041] Podría ser útil en lagunas modalidades tener y/o distinguir las entre dos o más fases descontinúas.

[0042] En las composiciones de nanoemulsión, la fase no polar puede estar basada en aceite (tal como basada en diesel, aceite mineral, hidrocarburos, olefinas, ésteres y otros disolventes o mezclas de estos conocidos en la técnica para uso en la fase de aceite de una emulsión) y/o la fase polar puede ser acuosa (o basada en otro disolvente polar tal como metanol, etanol, o isopropanol). La fase polar puede comprender una sal disuelta y cuando esta fase es una fase acuosa, puede comprender agua y sal disuelta. En cualquier caso, la sal disuelta se toma por ser especies químicas únicas que son diferentes del material seleccionado para el tensoactivo (3) y para la agente de densificación sólido (4), según sea aplicable, a menos que se especifique otra cosa.

[0043] Para las nanoemulsiones W/O o O/W, el rango del índice volumétrico de peso del aceite: agua puede ser 99:1 a 1:99 o de otra manera, dependiendo de de la modalidad.

[0044] Se puede utilizar una variedad de tensoactivos para el tensoactivo (3) en las nanoemulsiones incluyendo, pero no

necesariamente limitado a tensoactivos anicónicos, tensoactivos no iónicos, tensoactivos catiónicos, tensoactivos anfotéricos y tensoactivos (extendidos) que contienen una extensión central del brazo espaciador no iónico y un grupo polar iónico o no iónico.

- 5 Más tensoactivos específicos de interés incluyen, pero no están necesariamente limitados a, tipos catiónicos y monoméricos y anfotérico monomérico. Otros ejemplos incluyen, pero no están necesariamente limitados a, tensoactivos aniónicos seleccionados del grupo que consiste de sulfatos de alquilo de metal alcalino, sulfunatos de alquileter, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, sulfatos de alquil éter lineales y ramificados y sulfonatos propoxilados de alcohol, sulfatos poliproxilados de alcohol, sulfatos polipropoxilados polietoxilados de alcohol, disulfonatos de alquilo, disulfonatos de alquilarilo, disulfatos de alquilo, sulfosuccinato de alquilo, sulfato de alquil éter, éter sulfatos lineales y ramificados, carboxilatos de metal alcalino, carboxilatos de ácido graso y ésteres de fosfato; tensoactivos no iónicos seleccionados del grupo que consiste de amidas, diamidas, ésteres de poliglicol, alquil poliglicosidos, ésteres de sorbitán, ésteres de metil glucósido y etoxilados de alcohol; los tensoactivos catiónicos seleccionados del grupo que consisten de metil ésteres de argimina, alcanolaminas y alquilenodiaminas; y tensoactivos (extendidos) que contiene una extensión central del brazo espaciador no-iónico resultante de la polipropoxilación, polietoxilación o ambos. Otros tensoactivos adecuados son tensoactivos diméricos o gemini tensoactivos divisibles y tensoactivos fluorinados.

[0045] Los materiales que se pueden utilizar para el agente densificante sólido (4) incluyen, pero no están necesariamente limitados a cualquiera de la variedad de materiales en el arte para este propósito tal como sulfato de bario, carbonato de calcio, hemetita, limonita, siderita, y tetraóxido de manganeso. El uso de una combinación de materiales aquí se puede especificar a veces también. La clave aquí es que estos materiales tienen una solubilidad muy limitada en agua o aceite, y ellos están presentes en una concentración suficiente como para ser en algún grado sólidos suspendidos en el fluido en cuestión. Se debe entender que la designación sulfato de bario es tomada para incluir las especies químicas así como también la forma mineral, barita, y similarmente para carbonato de calcio y calcita.

15 [0046] El diámetro promedio de las partículas de agentes densificante también puede ser significativo. En particular, puede ser útil para algunas veces especificar que al menos en la fase discontinua (y puede ser otras fases y/o el total en la nanoemulsión) que el diámetro promedio del agente densificante es más pequeño que el tamaño de la gota media en la fase discontinua de las nanoemulsiones correspondientes; los tamaños de gota media posibles son dados anteriormente y sirven como descripción específica para el tamaño de partícula del agente densificante sólido dentro de los límites especificados aquí. Así por ejemplo, cuando el tamaño de gota medio es 400 a 700 nm, el diámetro promedio de un agente densificante sólido utilizado se podría especificar como cualquier tamaño más pequeño de 400 nm tal como menos de 400, 300, 250, 200, 100, 75, 50, 25, 20, 10, 5 o 1

nanómetro (nm), o dentro de rangos que se pueden construir dentro de estos números. En otros casos, se pueden especificar otros criterios y tamaños, tales como el diámetro promedio del agente densificante en cualquiera o ambas fases como menos de 10, 5, 1, 5 0.5, 0.1, 0.05, 0.01, 0.005 o 0.001 milímetros (mm), o menos de 500, 250 o 100 nanómetros (nm).

[0047] Se debe entender que un material insoluble (tal como un mineral, un sólido polímero granizado o molido) diferente del que es "conocido en la técnica" como posible agente densificante sólido también se puede utilizar como agente densificante sólido (4) siempre y cuando este pueda efectuar una función densificante. Las consideraciones aplicables a agentes densificantes sólidos "estándar" dadas aquí, aplicarían también a 15 estos agentes densificantes sólidos "alternativos". SI tal material no efectúa una función densificante, entonces se puede utilizar como un aditivo, pero no sería considerado como siendo un agente densificante sólido (4) en tal caso, si no solo un aditivo.

20

[0048] La sal disuelta (tomada como totalmente distinta de los agentes densificantes, tensoactivos, cotensoactivos, aditivos, o similares, también están presentes, a menos que se indique otra cosa), si está presente en la fase polar o acuosa de las 25 composiciones de nanoemulsión puede ser cualquier sal que se pueda disolver en alguna proporción apreciable en la fase polar o acosa, incluyendo cualquiera de tales cloruros, bromuros, sulfatos, fosfatos, formatos, acetatos, o citratos o sales de

amonio solubles Algunos ejemplos más específicos incluyen
 cloruros solubles de sodio, potasio, calcio, plata, cobalto,
 níquel, cobre, zinc o hierro; un bromuro de sodio, potasio,
 calcio, plata, cobalto, níquel, cobre, zinc o hierro; un sulfato
 5 de sodio, calcio, plata, cobalto, níquel, cobre, zinc o hierro;
 un fosfato de sodio, calcio, plata, cobalto, níquel, cobre, zinc
 o hierro; un formato, acetato o citrato de sodio potasio, cesio u
 otro catión; cloruro de amonio, bromuro, sulfato, fosfato,
 formato, acetato o citrato o una sal de amonio de algún otro
 10 anión. En ocasiones la sal disuelta se puede de hecho especificar
 como una combinación de tales especies. En relación con la
 concentración, la cantidad de sal disuelta puede entre varias
 modalidades estar en rango posible de mayor de cero a saturación;
 como un ejemplo el porcentaje de peso promedio de la sal disuelta
 15 en la fase polar o acuosa puede ser al menos (o alternativamente
 menos de) 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.75,
 0.8, 0.9, 0.95, 0.99 del porcentaje en peso de esta sal en agua a
 25°C a una solubilidad máxima con otros ejemplos que utilizan
 rangos hechos desde cualquier combinación posible de estas mismas
 20 fracciones de saturación, tal como 0.1 a 0.99, 0.1 a 0.9, 0.25
 a 0.75, etc.

[0049] También se puede utilizar adicionales o co-tensoactivos
 en la composición. Se debe entender que cualquier co-tensoactivo
 25 está independientemente presente dentro de la fase (1), fase (2)
 entre la fase (1) y (2), en cualquier otra parte dentro de la
 composición de nanoemulsión, o en alguna combinación de estas
 ubicaciones. El co-tensoactivo se toma como una especie química

única que es diferente del material seleccionado para el tensoactivo (3), para agente densificante sólido (4) y para la sal disuelta si está presente, a menos que se especifique otra cosa. Ejemplos de materiales que son a menudo seleccionados como co-tensoactivos incluyen monoalcoholes, polialcoholes, ácidos orgánicos (tales como fórmico, acético o cítrico), sales de ácidos orgánicos (tales como formatos, acetatos y citratos), aminas, polietileno glicoles, disolventes etoxilados y adictivos de superficie activos.

10

[0050] Las composiciones de nanoemulsión pueden además comprender uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en solventes de asfalto, disolventes de cera, inhibidores de corrosión, viscosificadores, adelgazantes, agentes de control de pérdida de fluido, materiales de circulación pérdida, agentes de control de alcalinidad, inhibidores de shale, antiespumantes, biocidas, lubricantes, absorbedores de oxígeno, y defloculantes. De manera similar, ellos además comprenden un ácido mineral/inorgánico (tal como CHL o H_2SO_4) o un aditivo ácidos orgánicos (tales como fórmico, acético o cítricos). Los aditivos pueden estar presentes en la fase continua o la dispersa/discontinua o ambas.

20

[0051] Para minimizar la condición de los posibles traslapamientos de los componentes, en toda esta descripción, los aditivos presentes se toman como distintos unos del otro y del tensoactivo (3), el agente densificante (4), cualquier sal

25

disuelta, el co-tensoactivo, o similar presente y viceversa para todos estos.

[0052] Es posible tener variedades libres de polímero (disueltas y/o de otra manera) de las nanoemulsiones también; el polímero libre puede aplicar a tales nanoemulsiones en total no solamente a una o más fases individualmente allí. Las consideraciones similares aplican a las aminas, lignina y/o tensoactivos aniónicos.

10

[0053] Una composición de nanoemulsión alternativa comprende: 1 una fase continua, 2 una fase discontinua o dispersa con un tamaño de gota medio de menos de 1000 nm, y 3 un tensoactivo; en donde, una de las fases 1 y 2 es una fase no polar y la otra de estas es una fase polar o acuosa, comprendiendo la fase polar o acuosa un disolvente polar o agua y una sal disuelta de ácido fórmico, acético o cítrico, de una sal de amonio o una mezcla de estos. La sal disuelta puede ser otra de las sales también denominadas aquí. Esta composición de nanoemulsión alternativa puede además comprender un co-tensoactivo y/o uno o más aditivos, los aditivos seleccionados del grupo que consisten de ácido mineral (tal como HCL o H₂SO₄) o ácido orgánico (tal como fórmico, acético o cítricos), disolventes de asfalto, disolventes de cera, inhibidores de corrosión, viscosificadores, adelgazantes, agentes de control de pérdida de fluido, materiales de circulación pérdida, agentes de control de alcalinidad, inhibidores de shale, antiespumantes, biocidas, lubricantes, absorbedores de oxígeno, y desfloculantes. Esta descripción y

20

25

36

discusión en detalle y las variaciones dadas previamente para otras nanoemulsiones se pueden aplicar aquí también según sea aplicable.

5 [0054] Se debe entender que la descripción dada aquí se debe interpretar lo suficientemente amplia de tal manera que cualquier variación discutida en relación con la composición se puede utilizar en combinación con cualquiera otras a menos que esto fuera contradictorio o de otra forma obviamente inapropiado bajo
10 las circunstancias. El mismo entendimiento se debe aplicar a los métodos así como también a las combinaciones que se relacionan con los métodos y las composiciones según sea aplicable.

[0055] Las nanoemulsiones se pueden formar mediante muchos
15 métodos que incluyen los siguientes (descritos en detalle en el capítulo, "Nanoemulsiones", por Salger, Forgiarini y Marquez, en *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*, (Segunda edición) Nielloud and Marti-Mestres editors, Taylor and Francis (Londres), incorporado aquí mediante referencia en sus totalidad para este
20 propósito) según sea aplicable-adaptable lo cual es parte de la invención en relación con esto:

(1)Mediante persuasión:

(1.1) La transición de fase de estado cercano al óptimo cercano por vía de cambio en variable única.

25

[0056] Se contempla que las nanoemulsiones se puedan preparar mediante transición de fase, tomando ventaja de las propiedades físico químicas de los sistemas de tensoactivo aceite/agua,

37

preferiblemente pero no limitado a las transiciones debido a los cambios de temperatura, tal como se reporto en Shinoda, K, et al., "The stability of O/W type emulsions as a function of temperature and the HLB of emulsifiers: The emulsification by the PIT-method", *J Colloid Interface Sci.* 1969, 30, 258-263 (este método se incorpora aquí mediante referencia en su totalidad), o cualquiera de las variables que afectan la desviación hidrófila-lipófila(HLD).El HLD es una expresión sin dimensiones que representa la desviación de la formulación del "optimo" en el cual el sistema de tensoactivo aceite/agua exige un comportamiento de tres fases es decir, del tipo i,e Winsor III, y una tensión inter facial mínima, como se describió por Salgar et al., "Partitioning of ethoxilanded octylphenol surfactants in microemulsion-oil-water systems. Influence of temperature and relation between partitioning coefficient and physicochemical formulation", *Langmuir* 2000, 16, 5334-5539 (es incorporada aquí mediante referencia en su totalidad para este propósito). Los cambios en la temperatura o cualquiera de las variables que afectan el HLD permiten la preparación de las nanoemulsiones mediante (i) iniciando el proceso de emulsificación en la región de formulación óptima ($HLD=0$) y cambiando lentamente esta o (ii) cruzando la formulación óptima y desplazando la formulación ligeramente desde este óptimo, lo cual en ambos en casos resulta en una disminución en la solubilización o la fase aceitosa o acuosa y produce una liberación de la fase en exceso bajo la forma de gotas del tamaño de la nanoemulsión.

[0057] Las nanoemulsiones se pueden preparar mediante transición de fase cambiando variables que afectan la desviación hidrófila-lipófila HLD tal como la temperatura, salinidad de la fase acuosa, naturaleza del tensoactivo, naturaleza de la fase aceitosa y cambios en el efecto del alcohol. En una modalidad no limitante, el sistema de tensoactivo aceite/agua cercano a la formulación óptima (HLD cercano a 0) exhibe un comportamiento monofásico, es decir, del tipo Winsor IV que puede producir nanoemulsiones monodispersadas uniformes.

10

(1.2) Transición de fase del estado cercano al óptimo por vía de cambio en múltiples variables.

[0058] Las nanoemulsiones pueden algunas veces ser preparadas mediante transición de fase combinando cambios en la temperatura o cual quiera de las variables que afectan la desviación hidrófila-lipófila (HLD), y cambios menores en la proporción de agua a aceite del sistema. En una realización, cambios menores en la proporción de agua a aceite implican que el comportamiento de la fase del sistema de aceite/agua opera a través de la formación de una fase de cristal líquido.

20

(1.3) Inversión catastrófica

[0059] Se contempla un método para elaborar las nanoemulsiones mediante inversión catastrófica de una emulsión de fase interna baja que agrega pequeñas cantidades de fase interna bajo mezcla de duración baja y larga, que da como resultado la inversión de las gotas del tamaño de la nanoemulsión que producen la emulsión

25

de la fase externa original. Permitir que el propósito de un mecanismo aquí no deba de ninguna manera considerarse como limitante del alcance de los presentes métodos y composiciones, se cree que este proceso de inversión es ayudado por la formulación y la formación inicial de múltiples emulsiones que hacen que la proporción de fase interna aparente mucho mayor que la totalidad.

(1.4) Transición de fase estabilizada por formación de cristal líquido

[0060] Las nanoemulsiones aquí pueden algunas veces ser preparadas mediante una transición de fase que es estabilizada por la presencia de capas de cristal líquido que se envuelven alrededor de las gotas del tamaño de la nanoemulsiones liberadas, como se describió por Forgiarini et al., "Formation and stability of nano-emulsions in mixed nonionic surfactant systems", *Prog. Colloids Polymer Sci.* 2001, 118, 184-189 (aparece incorporada aquí mediante referencia en sus totalidad para este propósito). En una modalidad restrictiva, las nanoemulsiones preparadas mediante transición se estabilizan mediante un cambio rápido en la formulación a temperatura después de la emulsificación que produce un cambio rápido en la formulación desde la región cercana a $HLD=0$ para evitar la coalescencia rápida de las nanogotas y la estabilidad segura, como se describió por Salager, J.L. "Emulsions properties and related know-how to attain them" in Nielloud F & Marti-Mestres G, eds. *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*, Chapter 3, New York: Marcel Dekker, 2000:73-125

(aparece incorporada aquí mediante referencia en sus totalidad para este propósito).

2. Mediante fuerza bruta:

5 [0061] Las nanoemulsiones aquí pueden algunas veces también ser producidas utilizando un mezclador de alta velocidad, un dispositivo ultrasónico de alta frecuencia, un homogenizador de alta presión, una membrana de poro pequeño y/o similares. Utilizando los métodos tipo fuerza bruta, las nanoemulsiones aquí
10 son preparadas al suministrar cualquier entrada de energía externa del sistema de tensoactivo/ aceite/agua utilizando tensión de alto corte o afectamiento inercial quizás para contrarrestar el efecto de la tensión interfacial y alcanzar los niveles de presión Laplace de las gotas que tienen el tamaño
15 esperado a gotas microescala de gran fragmento en la nanoescala. En esta realización, está presente un exceso de tensoactivo en la fase continua en la forma de micelas que disocian en monómeros que absorben rápidamente sobre el área de superficie recientemente creada de las gotas tamaño nanoemulsión y recubren
20 la película interfacial, evitando de esta manera la coalescencia inducida por el corte. La concentración del tensoactivo en el sistema también juega un papel en determinar el tamaño de gotas limitantes cuando todos los otros parámetros son fijos. El aparato adecuado para preparar las nanoemulsiones mediante de
25 entrada de energía mecánica incluye, pero no está limitado a, dispositivos que ofrecen una alta densidad de energía con una pequeña y bien definida zona de afectación que incluye:

41

[0062] (2.1) Máquinas rotor-extractor de alta velocidad tal como los molinos de coloide, los mezcladores estáticos con geometría de orificio especial que combinan el corte y el flujo de elongación o los homogenizadores que suministran densidad de energía alta a través de una gota de gran presión y producen elongación axial o radial;

[0063] (2.2) los homogenizadores de alta presión del microfluidizador que ofrecen un flujo turbulento continuo alto y un corte de extensión extremo, combinado con la compresión, aceleración, y alta presión. En este tipo de dispositivo, las cadenas de emulsión premezclada fluyen a través de los microcanales rígidos;

[0064] (2.3) Dispositivos ultrasónicos de alta frecuencia que suministran afectamiento ultrasónico que crea cavidades de vacíos seguidas mediante implosiones y válvulas de choque de alta presión hacia atrás y hacia adelante que descomponen la gota de la emulsión a micro escala gruesa premezclada inicial. En este proceso, que efectúa un número de etapas de recirculación se puede requerir o contener distribuciones de tamaño de gota razonablemente uniformes;

[0065] (2.4) La nanoemulsión al pasar la fase interna a través del poro de una membrana que contacta un flujo cruzado de la fase continua; las nanoemulsiones obtenidas a través de este método son prácticamente monodispersadas.

42

[0066] Los métodos para elaborar composiciones de nanoemulsión comprende además:

(1) Mezclar un grupo de componentes que comprende un aceite u otro disolvente tensoactivo no polar; (2) agregar una solución polar con base polar acuosa al resultado de (1) con la mezcla; (3) mezclar el resultado de (2); (4) agregando más de la solución salina al resultado de (3) aunque mezclado; y (5) mezclando el resultado de (4).

[0067] Algunas "variaciones" de ayuda en las etapas de este procedimiento básico pueden incluir una o más de dos: en la etapa (2), el agregar está entre una tasa mínima y máxima con mezcla y/o continuación hasta que la viscosidad se incrementa a al menos un valor mínimo a una temperatura dada; en la etapa (3), mezclar el resultado de (2) continua hasta que la viscosidad cae a al menos por debajo de un valor dado a una temperatura dada y/o exististe una condición de adición de energía de importancia aquí (y/o en otra etapa) también; en la etapa (4), el agregar la solución de sal se continua solamente a un total efectivo predeterminado; y en la etapa (5), mezclar el resultado de (4) continua hasta que la turbidez es por lo menos menor que un valor dado.

[0068] En estos métodos de elaboración de composiciones de nanoemulsión, el grupo de los componentes de la etapa (1) puede además comprender una o más tensoactivos adicionales.

[0069] En estos métodos, la sal (tomada de manera diferente en un todo desde los agentes densificantes, tensoactivos, con

tensoactivos, aditivos o similares también presentes, a menos que se indique otra cosa) en la solución salina puede estar cualquier sal que se puede disolver en alguna extensión apreciable en una fase polar o acuosa, que incluyen pero no necesariamente está limitada a, cloruros, bromuros, sulfatos, fosfatos, formatos, acetatos, o citratos o sales de amonio solubles. En particular la solución de sal puede comprender una sal soluble que es un cloruro de sodio, potasio, calcio, plata, cobalto, níquel, cobre, zinc o hierro; un bromuro de sodio, potasio, calcio, plata, cobalto, níquel, cobre, zinc o hierro; un sulfato de sodio, calcio, plata, cobalto, níquel, cobre, zinc o hierro; un fosfato de sodio, calcio, plata, cobalto, níquel, cobre, zinc o hierro; un formato, acetato o citrato de sodio potasio, cesio u otro catión; cloruro de amonio, bromuro, sulfato, fosfato, formato, acetato o citrato o una sal de amonio de algún otro anión; o en algunos casos una combinación de estos. En relación con la concentración de las soluciones salinas utilizados en estos métodos, la cantidad de sal disuelta en estas soluciones puede entre varias modalidades estar en cualquier rango posible de mayor de cero de saturación; como un ejemplo, el porcentaje de peso promedio de la sal disuelta en la fase polar o acuosa puede ser al menos (o alternativamente menor de) 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.75, 0.8, 0.9, 0.95, 0.99 del porcentaje en peso de esta sal en agua a 25°C a una solubilidad máxima con otros ejemplos que utilizan rangos hechos desde cualquier combinación posible de estas mismas fracciones de saturación, tal como 0.1 a 0.99, 0.1 a 0.9, 0.25 a 0.75, etc.

44

[0070] Estos métodos pueden además comprender el agregar al resultado de la etapa (5), un agente densificante sólido y/o uno o más aditivos, los aditivos seleccionados del grupo que consisten de ácidos minerales (tales como HCL o H_2SO_4), ácidos orgánicos (tales como fórmico, acético o cítricos), desvolvedores de asfalteno, desvolvedores de cera e inhibidores de corrosión, viscosificadores, adelgazantes, agentes de control de pérdida de fluido, materiales de circulación pérdida, agentes de control de alcalinidad, inhibidores de shale, antiespumantes, biocidas, lubricantes, absorbedores de oxígeno, y desfloculantes. El agente densificante sólido puede ser del tipo, cantidad o de otra forma como se dio previamente en la discusión de las composiciones de nanoemulsión; de manera similar, los aditivos aquí puede incluir aquí los mencionados en conjunto con la descripción de agentes densificantes sólidos "alternativos" anteriores. Los aditivos pueden estar presentes en la fase continua o la dispersada/discontinúa o ambas. Para minimizar la confusión de posibles componentes que se traslapen, en toda esta descripción, los aditivos presente son tomados como diferentes uno del otro y el tensoactivo, cualquier agente densificante, sal disuelta, con tensoactivo o similar presente y viceversa para todos.

[0071] Los factores adicionales en importancia posible en los métodos aquí presentes incluyen temperatura, salinidad, cantidades, componentes y proporciones, así como también factores que se relacionan con la entrada de energía.

45

[0072] En una modalidad mas especifica de los métodos presentes aquí para la elaboración de composiciones de nanoemulsión, las etapas (1) a (5) anteriores son hechas con un tensoactivo agregado en la mezcla en la etapa (1) y además: (a) en el grupo de componentes de (1), el aceite es aceite mineral hidrogenado, el tensoactivo es imidazol con 1 a 5% (a menudo a aproximadamente 3%) de metanol en peso y el co-tensoactivo es succinato con el tensoactivo y co-tensoactivo en una proporción en peso de aproximadamente 4:1, y el aceite al total de tensoactivo y co-tensoactivo en un proporción de aproximadamente 0.043 bbl: 1.0 lb (15.0 litros: 1kg); y (b) la solución de sal acuosa es de bromuro de calcio de aproximadamente 45 por ciento en peso en agua con la cantidad de esta cantidad de esta solución de sal agregada en (2) y (4), por 1.0 bbl (la alternativa SI es un metro cubico) o aceite mineral hidrogenado en (1) que es de aproximadamente 0.42 bbl (la alternativa SI es 0.84 metros cúbicos) y aproximadamente 0.84 bbl, respectivamente. Estos es similar al ejemplo 1 dado adelante. La modalidad que se acaba de dar puede ser "extendida" con el fin de comprender además agregarle al resultado de (5) un homopolímero de polipropileno de tal manera que la proporción de peso resultante del homopolímero de polipropileno a succinimida es de aproximadamente 0.63:1.0; un homopolímero de polipropileno y sulfato de bario de tal manera que la proporción en peso resultante del homopolímero de polipropileno succinimida a sulfato de bario de aproximadamente 0.64:1.0:17.5; o tetraóxido de manganeso de tal manera que las proporción en peso resultante del tetraóxido de manganeso a succinimida es de aproximadamente 52.5:10. Esta "extensión" es similar al ejemplo 2 de adelante.

ub

[0073] Las dos modalidades previas (aquellas establecidas como similares en los Ejemplos 1 y 2) pueden algunas veces ser "mejorada" en donde el agregar con la mezcla de la etapa (2) continua hasta que la viscosidad de la composición (2) alcanza una viscosidad de dicha al menos aproximadamente 275 cP cuando se mide en una tasa de corte de 500/s a 25°C; y la mezcla de (3) continua hasta que la viscosidad de composición de (3) cae por debajo de aproximadamente 20 cP cuando se mide a una tasa de corte de 500/s a 25°C.

[0074] Las composiciones de nanoemulsión adicionales se pueden definir en un sentido de producto por proceso que corresponde a la enseñanza de los métodos para elaborar composiciones de nanoemulsiones dadas en esta descripción (que incluyen todas las variaciones y combinaciones) y son descritas por medio de la presente. Es valioso añorar aquí que las composiciones de nanoemulsión pueden ser dependientes de las sendas de formación; esto es, diferentes composiciones pueden resultar cuando los mismos componentes se combinan utilizando diferentes métodos.

[0075] Utilizar composiciones de nanoemulsión también se contemplan en varios procesos que se relacionan con la industria del petróleo y gas. Tales métodos incluyen, pero no están necesariamente limitados a los métodos que comprenden: (1) taladrar una perforación utilizando un fluido que comprende una nanoemulsión; (2) completar el pozo utilizando un fluido que comprende una nanoemulsión; cuando el (3) remediar una formación

subterránea utilizando un fluido que comprende una nanoemulsión;
(4) estimular una formación subterránea que utiliza un fluido que
comprende una nanoemulsión; y/o (5) fracturar una formación
subterránea utilizando un fluido que comprende una nanoemulsión.

5 Cualquiera de estos métodos se puede efectuar con o sin ácido o
acidificando según sea aplicable. Las nanoemulsiones de estos
métodos incluyen nanoemulsiones generalmente así como también
como también cualquiera de aquellas en particular de las aquí
presentes.

10

[0076] De manera similar, otros métodos para el uso de las
nanoemulsiones incluye en utilizar estas emulsiones en
tratamientos acidificantes/ácidos per se o en combinación con
otras operaciones, los tratamientos de pozo generalmente, así
15 como también en la limpieza de tubos, tuberías, tanques y
recipientes. Cualquiera de estos métodos se puede hacer con o sin
ácido o acidificación según sea aplicable. Las composiciones de
nanoemulsiones generalmente se pueden utilizar en estos métodos
así como también cualquiera de aquellas descritas en particular
20 aquí.

[0077] Otros métodos incluyen aquellos donde las composiciones
de la nanoemulsión generalmente de aquellas descritas aquí en
particular son utilizadas en o como fluidos para operaciones de
25 aceite y gas que resultan en una reducción del arrastre y/o
reducción de la presión de fricción comparada cuando ellas no se
utilizan. De acuerdo a una modalidad no limitante en esta área,
la reducción de las pérdidas de presión por fricción y la

reducción del arrastre de partícula sólida en un fluido de campo petrolífero incluye suspender las partículas sólidas en fase dispersada y/o continua de una nanoemulsión. La composición del fluido resultante se puede utilizar como un fluido de campo petrolífero tal como un fluido de perforación o de completamiento. La reducción en el arrastre se logra es en el rango de aproximadamente 10% a aproximadamente 30% cuando se compara con un fluido de la misma composición que no incluye una nanoemulsión. El uso de una nanoemulsión en una composición del fluido del campo petrolífero no significa usualmente incrementar la viscosidad del fluido. En una modalidad no restrictiva, el cambio de viscosidad aparente de la composición de fluido es de menos de aproximadamente 5, 10, 15, 20, o 25% a 25°C. Las modalidades descritas en este párrafo pueden hacer uso de nanoemulsiones generalmente o aquellas descritas en particular aquí.

[0078] Los métodos para uso de nanoemulsiones pueden hacer uso de nanoemulsiones en general, nanoemulsiones en donde el tamaño de gota medio de la fase dispersada/discontinua menores de 750, 500, 250 o 100 nm, y aquellos de WO2007/112967 descritas previamente, el último documento aquí incorporado mediante referencia es en su totalidad para este propósito.

[0079] Nótese que en esta descripción, a menos que se indique otra cosa, una cantidad de componente dado en porcentaje es por ciento en peso.

[0080] Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar algunas características de la presente invención, pero no se deben tomar como exhaustivos o limitados a este respecto.

5 **EJEMPLO 1: Una nanoemulsión sin un agente densificante sólido**

[0081] Varias formulaciones de emulsión externas de aceite fueron preparadas utilizando varias salinidades de fase acuosa (WPS) con el fin de demostrar la formación de una nanoemulsión. La solución salina del bromuro de calcio se empleo como la fase
10 interna de las emulsiones, mientras que el aceite mineral hidrogenado (EDC 99/DW; Fuente: Total) se utilizo como la fase externa. Un emulsificador (imidazolina con aproximadamente 3% en peso de metanol) y un agente humectante (succinimida) se incluyeron para estabilizar adecuadamente las emulsiones.

15

[0082] Las formulaciones se prepararon para demostrar la formación de una emulsión de solución salina en aceite asi como también de una nanoemulsión de solución salina en aceite. La formulación de cada fluido se muestra adelante en la tabla 1.

TABLA 1

FORMULACIONES FLUIDO PARA EL EJEMPLO 1

(Los equivalentes del SI o métricos son dados)

<u>Producto</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Aceite mineral hidrogenado, bbl (litros)	0.430 (68.4)	0.430 (68.4)	0.430 (68.4)
*Emulsificador, lb (Kg)	8 (3.63)	8 (3.63)	8 (3.63)
**Agente humectante, lb (Kg)	2 (0.91)	2 (0.91)	2 (0.91)
Solución salina bromuro de calcio, bbl (litros)	0.540 (85.9)	0.540 (85.9)	0.540 (85.9)
WPS, peso%CaBr ₂	40	45	47.5
Aceite/porción en volumen de solución salina	46/54	46/54	46/54

*Emulsificador en el tensoactivo

5 **Agente humectante es el tensoactivo

[0083] Las emulsiones fueron preparadas utilizando el siguiente procedimiento:

1. Medir la cantidad apropiada de aceite, emulsificante, agente
10 humectante y solución salina de bromuro de calcio de la salinidad
apropiada para preparar 1 barril lab de cada mezcla hacer hecha.
2. Utilizar un multimezclador y una copa de mezcla cónica de
acero inoxidable, iniciar la mezcla de aceite. Agregar el
emulsificante y el agente humectante utilizando una jeringa.
- 15 3. Permitirle a la mezcla de aceite/emulsificante/agente
humectante mezclarse durante 1 minuto.
4. Iniciar agregando la solución salina lentamente. Una vez
aproximadamente la mitad de la solución salina se ha agregado, la
viscosidad de la mezcla se incrementara al punto en que el
20 vórtice se cerrara. Permitir dos minutos de mezcla para que se

5)

reduzca la viscosidad, agregar entonces la cantidad restante de solución salina.

5. Permitirle a la emulsión estabilizarse al mezclar durante al menos 30 minutos adicionales (al menos 35 minutos en total).

5

[0084] Utilizar las formulaciones y método de preparación listado anteriormente, alícuotas de 1 barril lab se hicieron de cada uno de los fluidos. Después de mezclar, la apariencia y propiedades de cada uno de los fluidos se documento como se muestra en la Tabla 2 adelante. La apariencia de los fluidos A y C fue sustancialmente idéntica. A ambos de estos fluidos formaron emulsiones estables, de aceite externo turbio después de la mezcla. El fluido B se manifestó como una nanoemulsión de solución salina en aceite estable transparente. Las mediciones de estabilidad eléctrica fueron efectuadas para cada una de las tres muestras; las mediciones efectuadas para estos fluidos indicaron que cada una fue un fluido continuo de aceite (W/O).

[0085] La turbidez de cada una de las muestra indico la diferencia en el tamaño de la gota entre las muestras. Estas mediciones se hicieron utilizando un turbidometro LaMotte 2020e. Para las emulsiones inversas normales A y C la turbidez fue $>>1,000$ NTU, mientras que la muestra B tubo una turbidez de solamente 60 NTU. La muestra B fue tan trasparente que las palabras impresas podrían ser leyes a través del fluido cuando se mantenían detrás de un frasco con 1/2 pulgada (1.3 cm) de diámetro. Los sistemas dispersados (sistemas compuestos de una fase no miscible dispersada en una segunda fase) que son

translucidos o transparentes usualmente tiene un tamaño de gota promedio de menos de un micrómetro (1000 nm).

TABLA 2

PROPIEDADES DE EMULSIÓN PARA EL EJEMPLO 1

<u>Propiedades</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Estabilidad eléctrica, V	330	440	500
Turbidez, NTU	>2,000	60	1,250

5

[0086] La preparación de estos fluidos es diferente que construir una emulsión de solución salina en aceite estándar. Típicamente, cuando se mezcla una emulsión externa de aceite tal como aquellas utilizadas para los fines de perforación a base de aceite, se observa una baja viscosidad en la etapa inicial de la mezcla. En la medida en que se agrega más y más solución salina, la viscosidad comienza a incrementarse y eventualmente los niveles de la adición de solución salina se completan.

10

15

[0087] En el caso de este ejemplo, cuando la solución salina se agrega al aceite, el emulsificante, y agente humectante de cada una de las muestras A, B, y C, se nota una viscosidad extremadamente alta después de que aproximadamente la mitad de la solución salina se ha agregado. La formación y una fase de cristal líquido ordenada fueron probablemente responsable por el incremento observado en la viscosidad. Impartir energía de la mezcla adicional al fluido origina una descomposición muy rápida de la viscosidad del fluido, indicando que probablemente ocurriría una transición de fase. Las muestras A y C hicieron transición a una fase de emulsión externa de aceite opaco estándar después de la mezcla adicional. El fluido D sin embargo,

20

25

hizo transición a un fluido de nanoemulsión de solución salina del aceite. Después de que la transición a través de la fase de cristal líquido (aparente) al fluido de nanoemulsión, otras adiciones de solución salina no originaron la reforma de la fase
5 viscosa.

[0088] Para las muestras preparadas como fluido B demuestra anterior, la viscosidad máxima se determina sobre el mezclador a una tasa de corte de 500/s fue de 275 cP a 25°C. Esto se
10 determina al colocar el aceite y los emulsificantes en una copa de muestra de un reómetro MCR 301 Anton Para equipado con un agitador de paleta. El agitar fue entonces arrancado, seguido por la adición de la solución salina. Esta mezcla se le permitió agitarse durante 90 minutos. Durante la mezcla, ocurrió la
15 viscosidad máxima después de 1 minuto y se encontró que era de 275 cP a 25°C. La viscosidad final de la nanoemulsión después de la mezcla se encontró que era de 20 cP a 25°C.

[0089] En este ejemplo, una nanoemulsión estable a solución
20 salina en aceite (muestra de fluido B) fue exitosamente formulada y probada. El método de formación de la nanoemulsión involucrado escogió los elementos de composición apropiados (o que escoge los elementos de composición apropiados están como la salinidad de la fase interna) con la aplicación de energía de mezcla mecánica. La
25 nanoemulsión formada fue transparente con una estabilidad eléctrica alta.

[0090] El proceso de formar una nanoemulsión en la muestra B fue probablemente una combinación de los dos métodos principales de elaborar una nanoemulsión—mediante “fuerza bruta”, al impartir suficiente corte para crear gotas finas y mediante con ellas
5 “persuasión”, al seleccionar elementos particulares de la composición a una senda de formulación para dar como resultado una nanoemulsión. En el caso de la muestra B, descrita anteriormente, los dos métodos se combinaron para formar una nanoemulsión transparente. Solamente a través del uso de un rango
10 estrecho de concentración de sal se puede formar la nanoemulsión. El empleo de una fase interna con una salinidad por fuera de este rango estrecho dará como resultado la formación de una emulsión de solución salina en aceite opaca estándar en lugar de una nanoemulsión como se dijo anteriormente.

15

[0091] La aplicación de energía de mezcla es importante en este caso también. La reparación de un fluido de la misma composición como la muestra de fluido anterior en un tubo de vidrio estrecho sin el uso de un dispositivo de mezcla mecánico parece conducir a
20 la formación de la fase de cristal líquido viscosa con una transición aparente muy lenta a un estado Winsor II. Cuando este procedentito se lleva a cabo y han pasado 24 horas, el equilibrio no se avía aún alcanzado. Una fase superior largamente compuesta del aceite base con una cantidad pequeña de tensoactivo presente
25 fue vista, mientras que se noto una fase inferior de una fase acuosa gelificada. Una fase media pensada por ser una fase de cristal líquido, se vio aparentemente en el proceso de separar en las fases de aceite y acuosa. Comparando la apariencia de la

SS

muestra formada con el corte pequeño con aquella de la muestra de fluido B anterior (formada con corte mayor), es evidente que la aplicación del corte fue crítica para formar la nanoemulsión aquí.

5

Ejemplo 2: Algunas nanoemulsiones formuladas con agentes densificantes sólidos.

[0092] Todas las formulaciones en este ejemplo se prepararon de la misma manera que la nanoemulsión en el ejemplo 1 (fluido B de muestra), excepto que el viscosificador y los agentes densificantes sólidos se agregaron después de la formación de una nanoemulsión para formar sistemas con cargas de sólidos densificados-pasados según sea aplicable.

15 [0093] Una nanoemulsión de viscosidad moderada se formulo con la composición descrita en la Tabla 3 de adelante (formulación 1). Su viscosidad versus el esfuerzo fue de aproximadamente 100 cP a 0.75/s versus aproximadamente 20 cP a 500/s, ambos a 25°C. La adición de sulfato de bario a esta formulación (es más
20 precisamente, una casi como esta, ver Tabla 3 adelante), mostro que este fluido no presenta problemas de arrastre a partículas sólidas; no se observa diferencia en la densidad entre la parte superior e inferior de la muestra después de 24 horas de envejecimiento estático.

25

[0094] La formulación 2 preparo con los componentes listados en la Tabla 3 de adelante; este contenía un agente densificante

56

sólido, tetra óxido de manganeso, y permaneció estable sin problemas de asentamiento también.

TABLA 3

5 FORMULACIONES DE NANOEMULSIÓN PARA EL EJEMPLO 2

(Los equivalentes en SI o métricos son dados)

Producto	Formulación de nanoemulsión 1	"Formulación 1" de nanoemulsión (con agente densificante Sulfato de Bario)	Formulación de nanoemulsión 2 (con el agente densificante Tetra óxido de Manganeso)
EDC 99/bbl (litros)	0.4285(68.1)	0.4185(66.5)	0.4047(64.3)
Emulsificante, lb (Kg)	7.97(3.61)	7.79(3.54)	7.53(3.42)
Agente humectante, lb (Kg)	1.99(0.9)	1.95(0.89)	1.88(0.85)
12.9 lb/gal CaBar ₂ (litros)	0.5370(85.4)	0.5245(83.4)	0.5072
Fibra, lb(Kg)	1.25(0.57)	1.25(0.57)	--
Tetraóxido de Manganeso, lb(Kg)	--	--	98.73(44.8)
Sulfato de Bario, lb(Kg)	--	34.07(15.47)	--
Densidad, lb/gal (Kg/litro)	10.09(1.21)	10.67(1.28)	11.86(1.42)

EDC 99/DW es un aceite mineral hidrogenado (Fuente: Total)

El emulsificante es imidazolina con aproximadamente 3% en peso de
10 metanol (tensoactivo)

El agente humectante de succinimida (co-tensoactivo)

12.9 lb/gal de Bromuro de Calcio es la mismo que (1.55 kg/litros)

La figura es un homopolímero de polipropileno (un viscosificador)

El tetraóxido de manganeso es un agente densificante sólido

57

El Sulfato de Bario es un agente densificante sólido

EJEMPLO 3: Tamaño de gota medio de la fase discontinua de una nanoemulsión

[0095] El tamaño de gota medio (diámetro de gota promedio) de la fase discontinua del fluido B de la nanoemulsión del Ejemplo 1 se determina mediante difusión de luz dinámica (DLS), también conocida como espectroscopia de correlación de Fotón (PCS). Esta técnica se describió previamente. El valor contenido fue de aproximadamente 56.9 nm.

[0096] Los solicitantes aplican nanoemulsiones para pérdidas por presión de fricción y el desplome de los materiales densificantes sólidos, así como también otras necesidades para una mejor eficiencia a través de su uso en perforación, completamiento, reparación y otros fluidos y procesos en capas petrolíferas.

[0097] En la especificación anterior, la invención se ha descrito con referencia a las modalidades específicas de las mismas, y se han sugerido como efectivas para suministrar métodos efectivos y composiciones para mejorar los fluidos de perforación y completar los fluidos utilizados en la perforación y completando reservorios y las formaciones subterráneas. Los métodos y fluidos aquí presentes son también útiles en corregir y estimular las formaciones, tales como mediante fractura. Sin embargo, será inminente que haya modificaciones y cambios que se puedan hacer a esta sin apartarse del escrito más amplio en su alcance de la invención, se establece en las reivindicaciones anexas. De acuerdo con las reivindicaciones finales. De acuerdo

con esto, la especificación se debe considerar como ilustrativa del lugar en un sentido restrictivo. Por ejemplo, las combinaciones específicas de los componentes y/o las condiciones de reacción para formar las nanoemulsiones, ser modificadas para tener formas particulares a ciertos grupos funcionales de estos, pero no especialmente identificados o ensayados en una perforación particular o en un fluido de completamiento para mejorar las propiedades presentes allí, se anticipan para estar dentro del alcance de esta invención.

10

[0098] La presente invención puede comprender adecuadamente, consistir, o consistir esencialmente a los elementos descritos y se pueden practicar en ausencia de un elemento no descrito.

15 [0099] Las palabras "que comprende" y "comprende" como se utilizan en toda la reivindicaciones se deben interpretar "incluyendo pero no limitadas a".

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica:

5 1. Una composición de nanoemulsión que comprende:

(1) Una fase continua

(2) Una fase discontinua con un tamaño de gota media de menos de 10000 nm,

(3) Un tensoactivo;

10 (4) Un agente densificante sólido;

En donde, una de las fases (1) y (2) es una fase de base no polar y la otra de estas es una fase de base polar.

2. La composición de nanoemulsión de la reivindicación 1, en
15 donde el tamaño de gota medio de la fase discontinua es de menos de 400 nm, y la fase de base no polar es una fase de aceite y la fase de base polar es una fase acuosa.

3. La de nanoemulsión de la reivindicación 2, en donde el agente
20 densificante sólido se selecciona del grupo que consiste de sulfato de bario, carbonato de calcio, hematita, ilmanita, siderita, tetraóxido de manganeso y combinaciones de los mismos.

4. La composición de nanoemulsión de la reivindicación 2, en
25 donde la fase acuosa comprende agua y una sal disuelta, la sal disuelta es diferente del material seleccionado para el tensoactivo (3) y para el agente densificante sólido (4).

60

5. La composición de nanoemulsión de la reivindicación 4, en donde la sal disuelta en la fase acuosa se selecciona del grupo que consiste de:

Un cloruro de sodio, potasio, calcio, plata, cobalto, níquel, cobre, zinc o hierro;

Un bromuro de sodio, potasio, calcio, plata cobalto, níquel, cobre, zinc o hierro; un sulfato de sodio potasio, calcio, plata cobalto, níquel, cobre, zinc o hierro;

Un fosfato de sodio, potasio, calcio, plata cobalto, níquel, cobre, zinc o hierro;

Un formato de sodio, potasio, cesio u otro catión;

Una sal de amonio; y

Combinaciones de los mismos

6. La composición de nanoemulsión de la reivindicación 2, que comprende además un co-tensoactivo, en donde el co-tensoactivo es diferente del material seleccionado para el tensoactivo (3) y para el agente densificante sólido (4) y se selecciona del grupo que consiste de un mono-alcohol, un poli-alcohol, un ácido orgánico, una sal de ácido orgánico, una amina, un polietilenglicol, un disolvente de etoxilado de combinaciones de los mismos.

7. La composición de nanoemulsión de la reivindicación 1, en donde el tensoactivo (3) se selecciona del grupo y consiste de

Un tensoactivo aniónico seleccionado del grupo que consiste de sulfatos de alquilo de metal alcalino, éter sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo,

éter sulfatos y sulfonatos de alquilo lineales y ramificados, sulfatos polipropoxilados de alcohol, sulfatos polietoxilados de alcohol, sulfatos polipropoxilados politoxilados de alcohol, disulfonatos de alquilo, disulfonatos de alquilarilo, disulfato de alquilo, sulfosuccinato de alquilo, éter sulfato de alquilo, éter sulfatos lineales y ramificados, carboxilatos de metal alcalino, carboxilatos de ácido graso, ésteres de fosfato;

10 Un tensoactivo no iónico seleccionado del grupo que consiste de amidas, diamidas, ésteres de poliglicol, poliglicósidos de alquilo, ésteres de sorbitán, ésteres de metil glucósido y de etoxilato de alcohol;

Un tensoactivo catiónico seleccionado del grupo que consiste de metil ésteres de arginina; alcalonaminas y alquilenodiaminas;

20 Un tensoactivo que contiene una extensión central con un brazo espaciador no iónico y un grupo polar iónico o no iónico, en donde la extensión central del brazo espaciador no iónico resulta de un proceso seleccionado del grupo que consiste de polipropoxilación, polietoxilación, y ambos; y

Los tensoactivos diméricos, los tensoactivos gemini, los tensoactivos divisibles y los tensoactivos fluorinados; y

25 Combinaciones de los mismos.

8. Un método que comprende:

62

Introducir una nanoemulsión en una perforación donde la nanoemulsión comprende:

(1) Una fase continúa

(2) Una fase discontinua con un tamaño de gota media de menos
5 de 1000 nm,

(3) Un tensoactivo,

En donde, una de las fases (1) y (2) es una fase de base no-polar y la otra de estas es una fase de base polar; y

Un procedimiento adicional seleccionado del grupo que consiste
10 de:

Perforar o taladrar un orificio utilizando un fluido que comprende la nanoemulsión;

Completar un pozo utilizando un fluido que comprende la nanoemulsión;

15 Preparar una formación subterránea, diferente de acidificar, utilizando un fluido que comprende la nanoemulsión;

Estimular una formación subterránea utilizando un fluido que comprende la nanoemulsión;

Fracturar una formación subterránea utilizando un fluido que
20 comprende la nanoemulsión; y

Combinaciones de los mismos.

9. El método de la reivindicación 8 donde la nanoemulsión comprende además (4) un agente densificante sólido.

25

10. El método de la reivindicación 9, en donde la nanoemulsión, el agente densificante sólido se selecciona del grupo que consiste de sulfato de bario, carbonato de calcio, hemetita,

63

limonita, siderita, tetraóxido de manganeso y combinaciones de los mismos.

11. El método de la reivindicación 8, en donde en la
5 nanoemulsión, el tamaño de gota medio de la fase discontinua es de menos de 400 nm, la fase de base no-polar es una fase de aceite la fase de base polar es una fase acuosa.

12. El método de la reivindicación 11, donde en la nanoemulsión,
10 la fase acuosa comprende agua y una sal disuelta, la sal disuelta es diferente del material seleccionado para el tensoactivo (3) y para el agente densificante sólido (4).

13. El método de la reivindicación 12, en donde la sal disuelta
15 en la fase acuosa se selecciona del grupo que consiste de:

Un cloruro de sodio, potasio, calcio, plata, cobalto, níquel, cobre, zinc o hierro;

Un bromuro de sodio, potasio, calcio, plata cobalto, níquel, cobre, zinc o hierro; un sulfato de sodio potasio, calcio, plata
20 cobalto, níquel, cobre, zinc o hierro;

Un fosfato de sodio, potasio, calcio, plata cobalto, níquel, cobre, zinc o hierro;

Un formato de sodio, potasio, cesio u otro catión;

Una sal de amonio; y

25 Combinaciones de los mismos

14. El método de la reivindicación 8, en donde la nanoemulsión comprende además un co-tensoactivo, donde el co-tensoactivo es

64

diferente del material seleccionado para el tensoactivo (3) y para el agente densificante sólido (4) y se selecciona del grupo que consiste de un mono-alcohol, un poli-alcohol, un ácido orgánico, una sal de ácido orgánico, una amina, un polietilenglicol, un disolvente etoxilado y combinaciones de los mismo.

15. El método de la reivindicación 8, en donde en la nanoemulsión el tensoactivo (3) se selecciona del grupo que consiste de

10 Un tensoactivo aniónico seleccionado del grupo que consiste de sulfatos de alquilo de metal alcalino, éter sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, éter sulfatos y sulfonatos de alquilo lineales y ramificados, sulfatos polipropoxilados de alcohol, sulfatos polietoxilados de alcohol, sulfatos polipropoxilados politoxilados de alcohol, disulfonatos de alquilo, disulfonatos de alquilarilo, disulfato de alquilo, sulfosuccinato de alquilo, éter sulfato de alquilo, éter sulfatos lineales y ramificados, carboxilatos de metal alcalino, carboxilatos de ácido graso, ésteres de fosfato;

20

Un tensoactivo no iónico seleccionado del grupo que consiste de amidas, diamidas, ésteres de poliglicol, poliglicosidos de alquilo, ésteres de sorbitán, ésteres de metil glucósido y de etoxilato de alcohol;

25

Un tensoactivo catiónico seleccionado del grupo que consiste de metil ésteres de arginina; alcalonaminas y alquilenodiaminas;

Un tensoactivo que contiene una extensión central con un brazo espaciador no iónico y un grupo polar iónico o no iónico, en donde la extensión central del brazo espaciador no iónico resulta de un proceso seleccionado del grupo que consiste de

polipropoxilación, polietoxilación, y ambos; y
Los tensoactivos diméricos, los tensoactivos gemini, los tensoactivos divisibles y los tensoactivos fluorinados; y
Combinaciones de los mismos.

16. El método de la reivindicación 9 donde el fluido tiene una propiedad mejorada seleccionada del grupo que consiste de pérdida de presión de fricción reducida, un desplome del agente densificante reducido y ambos, comparados de otra manera con fluido idéntico ausente de la nanoemulsión.

17. Un método que comprende taladrar una perforación utilizando un fluido de taladrado que comprende una nanoemulsión donde la nanoemulsión comprende:

(1) Una fase continúa

(2) Una fase discontinua con un tamaño de gota media de menos de 4000 nm, y

(3) Un tensoactivo;

(4) Un agente densificante sólido;

En donde, una de las fases (1) y (2) es una fase de base no polar y la otra de estas es una fase de base polar.

18. El método de la reivindicación 17, en donde en la nanoemulsión, el agente densificante sólido se selecciona del grupo que consiste de sulfato de bario, carbonato de calcio, hemetita, limonita, siderita, tetraóxido de manganeso y
5 combinaciones de los mismos.

19. El método de la reivindicación 17, donde en la nanoemulsión, la fase de base polar comprende agua y una sal disuelta, la sal disuelta es diferente del material seleccionado para el
10 tensoactivo (3) y para el agente densificante sólido (4).

20. El método de la reivindicación 17, donde la nanoemulsión comprende además un co-tensoactivo, donde el co-tensoactivo es diferente del material seleccionado para el tensoactivo (3) y
15 para el agente densificante sólido (4) y se selecciona del grupo que consiste de un monoalcohol, un polialcohol, o un ácido orgánico, una sal de un ácido orgánico, una amina, un polietilenglicol, un disolvente etoxilado y combinaciones de los mismos.

20

21. Un método para elaborar una composición de nanoemulsión que comprende:

- (1) Mezclar un grupo de componentes que comprenden un aceite un tensoactivo,
- 25 (2) Agregar una solución de sal acuosa al resultado de (1) con mezcla,
- (3) Mezclar el resultado de (2)

67

(4) Agregar más de una solución de sal acuosa al resultado de (3) mientras se mezcla, y

(5) Mezclar el resultado de (4)

5 22. El método de la reivindicación 21, en donde el grupo de componentes (1) comprende además un co-tensoactivo.

23. El método de la reivindicación 22, en donde la solución de sal acuosa comprende una sal que se selecciona del grupo que
10 consiste de:

Un cloruro de sodio, potasio, calcio, plata, cobalto, níquel, cobre, zinc o hierro;

Un bromuro de sodio, potasio, calcio, plata cobalto, níquel, cobre, zinc o hierro; un sulfato de sodio potasio, calcio, plata
15 cobalto, níquel, cobre, zinc o hierro;

Un fosfato de sodio, potasio, calcio, plata cobalto, níquel, cobre, zinc o hierro;

Un formato de sodio, potasio, cesio u otro catión;

Cloruro de amonio, bromuro, sulfato, fosfato, formato;

20 Una sal de amonio; y

Combinaciones de los mismos;

Con la condición de que el porcentaje de peso promedio de la sal en la solución de sal acuosa es al menos un décimo del porcentaje en peso de esta sal en agua a 25°C; a solubilidad máxima.

25

24. El método de la reivindicación 21, que comprende además agregar un agente densificante sólido al resultado de (5)

25. El método de la reivindicación 21, en donde el agregar con mezcla de (2) ocurre hasta que la viscosidad de la composición de (2) alcanza una viscosidad de al menos aproximadamente 275 cP cuando se mide a una tasa de corte de 500/s a 25°C; y la mezcla
5 de (3) ocurre hasta que la viscosidad de la composición de (3) cae por debajo de aproximadamente 20 cP cuando se mide a una tasa de corte de 500/s a 25C.

26. La composición de nanoemulsión producida mediante el método
10 de la reivindicación 21.



(43) International Publication Date
10 June 2010 (10.06.2010)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2010/065516 A2

(51) International Patent Classification:
B82B 3/00 (2006.01) *B01F 3/00* (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2009/066216

(22) International Filing Date:
1 December 2009 (01.12.2009)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
61/193,449 1 December 2008 (01.12.2008) US
12/625,832 25 November 2009 (25.11.2009) 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; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **QUINTERO, Lirio** [US/US]; 128 Gessner Road, Houston, TX 77024 (US). **CLARK, David, E.** [US/US]; 19107 Putting Green, Humble, TX 77348 (US). **MCKELLAR, Alexander, John** [US/US]; 38 Firethorn Place, The Woodlands, TX 77382 (US).

(74) Agent: **LITTLEFIELD, Stephen, A.**; Baker Hughes Incorporated, P.O. Box 4740, Houston, TX 77210-4740 (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, LK, 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, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report (Rule 48.2(g))

(54) Title: NANOEMULSIONS

(57) Abstract: Nanoemulsions have been discovered to be useful to the oil field. More particularly water-in-oil (W/O), oil-in-water (O/W) and other classes of nanoemulsions have found beneficial application in drilling, completion, well remediation and other oil and gas industry related operations. Additionally, nanoemulsions may reduce friction pressure losses, as well as reduce subsidence of solid weight material during oil and gas operations. New preparation methods for nanoemulsions have also been discovered.

WO 2010/065516 A2

20



No. 11-057122-00000-0000

Fecha: 2011-05-10 14:44:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 70

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DL

☐	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 ☐