



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N°

04-97180

54. TÍTULO "USO DE POLIMEROS DE DISPERSION COMO REDUCTORES DE FRICCION EN FLUIDOS
FRACTURANTES ACUOSOS"

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL E21B 43/26

71. SOLICITANTE NALCO ENERGY SERVICES, L.P.

DOMICILIO TEXAS, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. REPRESENTANTE LEGAL ALICIA LLOREDA RICAURTE

T.P 53.215
Código 231

22. BOGOTÁ, D.C. 29 SET 2004

PETITORIO



SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
 Radicación : 04097100 00000000 Folios: 71
 Fecha (HH): 2004-09-29 16:56:00
 Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTE
 Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO UNICO 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: NALCO ENERGY SERVICES, L.P. Dirección: 7701 Highway 90-A, Sugar Land, Texas 77475, Estados Unidos de América. Nacionalidad o Domicilio: Texas, Estados Unidos de América. Lugar de Constitución: Delaware, Estados Unidos de América. Teléfono: 3264270 Fax: 6069701 E-mail: jllcco@lloredacamacho.com	IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____	
REPRESENTANTE APODERADO	Nombre: ALICIA LLOREDICA RICAURTE Dirección: Calle 72 No. 5-83 Piso 5º, Bogotá- Colombia Teléfono: 3264270 Fax: 6069701 E-mail: jllcco@lloredacamacho.com	C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número <u>39.690.713</u> TP <u>53.215</u>	
4 INVENTOR(ES) (72)	Nombre: BLAIR, Cecil, C.; CHANG, Kin-Tai; TREYIG, Duane, S. y GERKEN, Kurt S. Dirección: 911 River Oaks Court, East Barnard, TX 77435; 1126 Misty Lake Drive, Sugar Land, TX 77478; 1715 Heddon Falls Drive, Sugar Lands, TX 77479 y 1714 Hearthsides Court, Richmond, TX 77469. Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América		
5 PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/USO3/10260</u> Fecha: <u>03/04/03</u> Publicación Internacional No. <u>WO 03/085232 A1</u> Fecha: <u>18/10/03</u>			
6 Título (54) "USO DE POLIMEROS DE DISPERSIÓN COMO REDUCTORES DE FRICCIÓN EN FLUIDOS FRACTURANTES ACUOSOS"			
7 Clasificación Internacional (51) <u>E 21B 43/26</u>			
8 Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen <u>US</u>	(32) Fecha <u>03-04-2002</u>	(31) Número de Solicitud <u>10/115.852</u>
9 Comprobante de Pago No. <u>04- 74,988</u> Fecha: <u>Septiembre 22 de 2004</u>			

tojetas OK

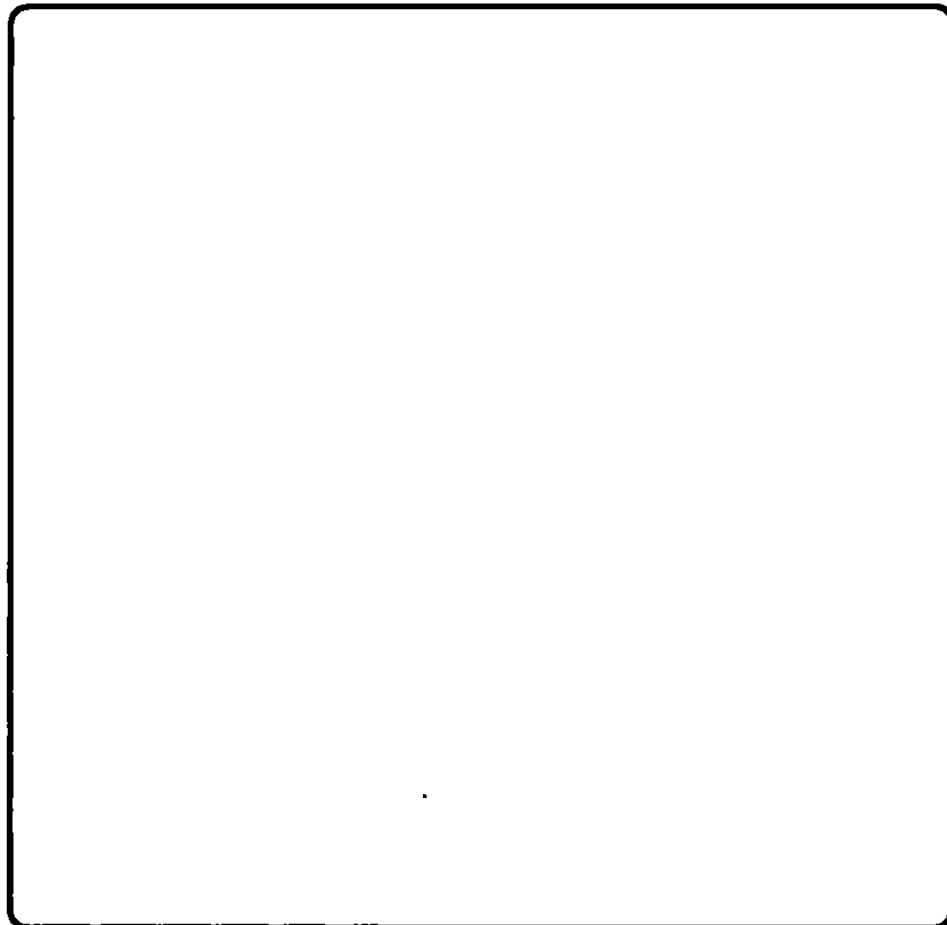
10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Documento de Representación Legal.
- ☐ 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)
- ☒ 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 del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ Arte Final 12X12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por, el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud Internacional.
- ☒ Otros Reporte de Búsqueda Internacional con su traducción, Publicación con su traducción, Opinión Escrita con su traducción, Capítulo Reivindicatorio como fue originalmente presentado en fase internacional con su traducción y Anexo explicativo de modificaciones a las reivindicaciones.

11

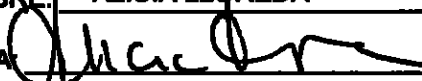
FIGURA CARACTERISTICA:



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: ALICIA LLOREDA

FIRMA: 

C.C.39.690.713 Usaquén

T.P. 53.215

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 04097100 00000000 Folios: 71
Fecha (GND): 2004-09-29 16:56:00
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE INCI 411 PRESENTM
Dependencia: 2929 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 900176087-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 04 - 74,988
FECHA : SEPTIEMBRE 22 DE 2004

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
LLOREDA Y CIA S. A	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	24585990	22/09/2004	18,196,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. HISTORICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	422,000.00
	TOTAL :	422,000.00

SON: CUATROCIENTOS VEINTIDOS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Folio 3, 4 y 5.
extracto y targetas
Septiembre 104.

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES
PCT
REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

(PCT Artículo 18 y Reglas 43 y 44)

Registro de referencia del solicitante o agente 115,852	PARA FUTURAS ACCIONES ver Notificación o Transmisión del Reporte de Búsqueda Internacional (Forma PCT/ISA/220) así como, donde aplique, el ítem 5 a continuación.	
Solicitud internacional No. PCT/US 03/10260	Fecha de registro internacional (día/mes/año) 3 de abril de 2003 (03.04.2003)	Fecha de Prioridad (Primera) (día/mes/año) 3 de abril de 2002 (03.04.2002)
Solicitante ONDEO NALCO COMPANY		

Este Reporte de Búsqueda Internacional ha sido preparado por esta Autoridad de Búsqueda Internacional y es transmitido al solicitante Según el Artículo 18. Una copia será transmitida a la Oficina Internacional.

Este Reporte de Búsqueda Internacional consta de un total de 3 hojas.

☒ También está acompañado de una copia de cada documento técnico anterior citado en este reporte.

1. Bases del reporte

a. Respecto al lenguaje, la búsqueda internacional se llevó a cabo según la solicitud internacional en el lenguaje en el cual se presentó, a menos que se indique de otro modo en este ítem.

☐ la búsqueda internacional se llevó a cabo según la traducción de la solicitud internacional proporcionada a esta Autoridad (Regla 23.1(b)).

b. Respecto a una secuencia de ácido nucleótico y/o amino revelado en la solicitud internacional, la búsqueda internacional se llevó a cabo según la lista de la secuencia:

☐ contenido en la solicitud internacional en forma escrita.

☐ presentada junto con la solicitud internacional en forma legible por computador.

☐ proporcionada subsiguientemente a esta Autoridad en forma escrita.

☐ proporcionada subsiguientemente a esta Autoridad en forma legible por computador.

☐ se ha proporcionado la afirmación de que el listado de secuencias escrito proporcionado subsiguientemente no va más allá de la revelación en la solicitud internacional según se presentó.

☐ se ha proporcionado la afirmación de que la información registrada en forma legible por computador es idéntica al listado de la secuencia escrita.

2. ☐ Ciertas reivindicaciones no pudieron localizarse (Ver Recuadro I).

3. ☐ Falta unidad de invención (ver Recuadro II).

4. Respecto al título,

☒ El texto es aprobado según lo presenta el solicitante.

☐ Esta Autoridad ha establecido que el texto se lee así:

5. Respecto al resumen,

☒ El texto es aprobado según lo presenta el solicitante.

☐ Esta Autoridad ha establecido el texto de acuerdo con la Norma 38.2(b), según aparece en el Recuadro III. El solicitante puede, un mes después de la fecha de haber enviado por correo este reporte de búsqueda internacional, presentar comentarios a esta Autoridad.

6. La figura de los dibujos que se publicará con el resumen es la Figura No.

☐ como lo sugirió el solicitante.

☐ porque el solicitante no sugirió una figura.

☐ porque esta figura caracteriza mejor a la invención-

☐ Ninguna de las figuras.

REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL		Solicitud Internacional No. PCT/US03/10260
A. CLASIFICACION DE MATERIA IPC(7): E21B 43/26, C09K 3/00 US CL: 507/222, 225, 226, 922; 166/308 Según la Clasificación de Patentes Internacional (CPI) o según la clasificación nacional y la CPI		
B. CAMPOS BUSCADOS		
Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de símbolos de clasificación)		
U.S.: 507/222, 225, 226, 922; 166/308		
Documentación buscada fuera de documentación mínima hasta donde dichos documentos se incluyan en los campos buscados		
Base de datos electrónica consultada durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, donde sea práctico, buscar términos usados)		
Por favor ver continuación de la hoja		
C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Citación de documento, con indicación, donde sea apropiado, de los textos relevantes	Relevante a la reivindicación No.
X	US 4,152,274 A (PHILLIPS et al) 1 de mayo de 1979 (01.05.1979), ver columna 1, líneas 30-54	1-5, 10-12
X	US 4,752,404 A (BURNS et al) 21 de junio de 1988 (21.06.1988), ver columna 1, líneas 60-68	1,6,12
X	US 4,323,123 A (SWANSON) 6 de abril de 1982 (06.04.1982), ver columna 5, líneas 47-columna 9, línea 10.	1-3,5,6,8,10-12
X	US 3,254,719 A (ROOT) 7 de junio de 1966 (07.06.1966), ver columna 2, líneas 59-columna 3, línea 2.	1,6,7,9-12
☐ En el recuadro C se enumeran más documentos. ☐ En el anexo se enumeran miembros de la familia de patentes.		
* Categorías especiales de documentos citados: 'A' documento que define el estado general de la técnica el cual no se considera de relevancia particular 'E' documento anterior pero publicado en o después de la fecha de presentación internacional 'L' documento que puede arrojar dudas sobre reivindicaciones de prioridad o que se cita para establecer la fecha de publicación de otra citación u otra razón especial (según se especifica) 'O' documento que se refiere a una revelación oral, uso, exhibición u otros medios 'P' documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero después de la fecha de prioridad reivindicada 'T' documento posterior publicado después de la fecha de presentación internacional o fecha de prioridad y que no esté en conflicto con la solicitud pero citado para entender el principio o teoría que sustenta la invención 'X' documento de relevancia particular; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o no puede considerarse que comprende un paso inventivo cuando el documento se toma solo 'Y' documento de relevancia particular; la invención reivindicada no puede considerarse que comprende un paso inventivo cuando el documento se combina con uno o más documentos, siendo dicha combinación obvia para una persona experta en la técnica '&' documento miembro de la misma familia de patentes		
Fecha de la terminación real de la búsqueda internacional		Fecha de envío por correo del reporte de búsqueda internacional
16 de junio de 2003 (16.06.2003)		21 de julio de 2003
Nombre y dirección del correo de ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Fax No. (703) 305-3230		Funcionario autorizado Philip C Tucker Teléfono No. 703-308-0651

REPORTE DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud Internacional No.
PCT/US03/10260

Continuación de B. Campos Buscados Item 3:
Este
Términos buscados: Fluido fracturante, polímeros de dispersión, acrilamida

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 115,852	FOR FURTHER ACTION	see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below.
International application No. PCT/US03/10260	International filing date (day/month/year) 03 April 2003 (03.04.2003)	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 03 April 2002 (03.04.2002)
Applicant ONDEO NALCO COMPANY		

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

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



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

1. Basis of the Report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.



the international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

b. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international search was carried out on the basis of the sequence listing:



contained in the international application in written form.



filed together with the international application in computer readable form.



furnished subsequently to this Authority in written form.



furnished subsequently to this Authority in computer readable form.



the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.



the statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box I).

3. ☐ Unity of invention is lacking (See Box II).

4. With regard to the title,



the text is approved as submitted by the applicant.



the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,



the text is approved as submitted by the applicant.



the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. The figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. _____



as suggested by the applicant.



because the applicant failed to suggest a figure.



because this figure better characterizes the invention.



None of the figures

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US03/10260

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) : E21B 43/26, C09K 3/00
US CL : 507/222, 225, 226, 922; 166/308

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
U.S. : 507/222, 225, 226, 922; 166/308

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4,152,274 A (PHILLIPS et al) 01 May 1979 (01.05.1979), see column 1, lines 30-54.	1-5, 10-12
X	US 4,752,404 A (BURNS et al) 21 June 1988 (21.06.1988), see column 1, lines 60-68.	1, 6, 12
X	US 4,323,123 A (SWANSON) 06 April 1982 (06.04.1982), see column 5, line 47 - column 9, line 10.	1-3, 5, 6, 8, 10-12
X	US 3,254,719 A (ROOT) 07 June 1966 (07.06.1966), see column 2, line 59 - column 3, line 2.	1, 6, 7, 9-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

Special categories of cited documents:	
* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	* "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
* "B" earlier application or patent published on or after the international filing date	* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	* "Y" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
* "O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	* "A" document member of the same patent family
* "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

16 June 2003 (16.06.2003)

Date of mailing of the international search report

21 JUL 2003

Name and mailing address of the ISA/US

Mall Stop PCT, Attn: ISA/US
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. (703)305-3230

Authorized officer

Philip C Tucker

Telephone No. 703-308-0651

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US03/10260

Continuation of B. **FIELDS SEARCHED** Item 3:
EAST
search terms: fracturing fluid, dispersion polymer, acrylamide

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA SEGÚN EL TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de Propiedad Intelectual
Oficina Internacional

(43) Fecha de Publicación

16 de Octubre de 2003 (16.10.2003)

(10) Número de Publicación Internacional

PCT

WO 03/085232 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes²: E21B 43/26,
C09K 3/00

(21) Número de Solicitud Internacional:

PCT/US03/10260

(81) Estados Designados (nacional): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Fecha de Registro Internacional: 3 de Abril de 2003 (03.04.2003)

(25) Idioma de registro:

Ingles

(26) Idioma de Publicación:

Ingles

(84) Estados Designados (regionales): Patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente Eursiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) Patente Europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), Patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Información de Prioridad:

10/115,852

3 de Abril de 2002 (03.04.2002)

US

Publicado:

- con reporte de búsqueda internacional

(71) Solicitante: ONDEO NALCO ENERGY SERVICES L.P.
[US/US]; 7701 Highway 90-A, Sugarland, Texas 77478 (US)Para los códigos de dos letras y otras abreviaturas, refiérase a
"Las Notas Gulas sobre Códigos y Abreviaturas" que aparecen
al comienzo de cada emisión regular de la Gaceta PCT.(72) Inventores: BLAIR, Cecil, C.; 911 River Oaks Court, East Bernard, TX
77435 (US). CHANG, Kin, Tai; 1126 Minty Lake Drive, Sugar Land, TX
77478 (US). TREYBIG, Duane, S.; 1715 Heddon Falls Drive, Sugar Land,
TX 77479 (US). GERKEN, Kurt, S.; 1714 Hearthside Court, Richmond, TX
77469 (US).(74) Agente: KEEFER, Timothy J.; Wildman Harrold, Allen & Dixon, 225
West Wacker Drive, Suite 2800, Chicago, IL 60606 (US).(54) Título: "USO DE POLIMEROS DE DISPERSION COMO REDUCTORES DE FRICCION EN FLUIDOS
FRACTURANTES ACUOSOS"

57) Resumen: Un método para reducir la fricción que resulta de flujo turbulento en un fluido fracturante acuoso en un proceso de fracturación en un campo petrolífero, que comprende agregar al fluido fracturante acuoso una cantidad reductora de fricción eficaz de uno o más polímeros de dispersión, en donde el polímero de dispersión está constituido de aproximadamente 5 a aproximadamente 95 moles por ciento de uno o más monómeros no iónicos, y de aproximadamente 95 a aproximadamente 5 moles por ciento de uno o más monómeros catiónicos o aniónicos que tiene un peso molecular de por lo menos 100,000.

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
16 October 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/085232 A1

- (51) International Patent Classification: E21B 43/26. (74) Agent: KEEFER, Timothy, J.; Wildman, Harrold, Allen & Dixon, 225 West Wacker Drive, Suite 2800, Chicago, IL, 60606 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US03/10260
- (22) International Filing Date: 3 April 2003 (03.04.2003)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 10/115,852 3 April 2002 (03.04.2002) US
- (71) Applicant: ONDEO NALCO ENERGY SERVICES L.P. [US/US]; 7701 Highway 90-A, Sugarland, Texas 77478 (US).
- (72) Inventors: BLAIR, Cecil, C.; 911 River Oaks Court, East Bernard, TX 77435 (US). CHANG, Kin, Tai; 1126 Missy Lake Drive, Sugar Land, TX 77478 (US). TREYBIG, Duane, S.; 1715 Heddon Falls Drive, Sugar Land, TX 77479 (US). GERKEN, Kurt, S.; 1714 Hearthside Court, Richmond, TX 77469 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SI, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- Published: — with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/085232 A1

(54) Title: USE OF DISPERSION POLYMERS AS FRICTION REDUCERS IN AQUEOUS FRACTURING FLUIDS

(57) Abstract: A method of reducing friction resulting from turbulent flow in an aqueous fracturing fluid in an oil field fracturing process comprising adding to the aqueous fracturing fluid an effective friction-reducing amount of one or more dispersion polymers, wherein the dispersion polymer is composed of from about 5 to about 95 mole percent of one or more nonionic monomers and from about 95 to about 5 mole percent of one or more cationic or anionic monomers and has a molecular weight of at least 100,000.

**CAPITULO REIVINDICATORIO COMO FUE
ORIGINALMENTE PRESENTADO EN FASE
INTERNACIONAL JUNTO CON SU
TRADUCCION**

REIVINDICACIONES

1. Un método para reducir la fricción que resulta del flujo turbulento en un fluido fracturante acuoso en un proceso de fracturación en un campo petrolífero, caracterizado porque comprende agregar al fluido fracturante acuoso una cantidad eficaz reductora de fricción de uno o más polímeros de dispersión, en donde el polímero de dispersión está constituido por 5 a 95 moles por ciento de uno o más monómeros no iónicos y de 95 a 5 moles por ciento de uno o más monómeros catiónicos o aniónicos, y que tiene un peso molecular de por lo menos 100,000.

2. El método de la reivindicación 2, caracterizado porque el polímero de dispersión está constituido de 5 a 50 moles por ciento de uno o más monómeros no iónicos y de 95 a 50 moles por ciento de uno o más monómeros catiónicos que se seleccionan del grupo que consiste de acrilatos y metacrilatos de dialquilaminoalquilo y sus sales cuaternarias o de ácido.

3. El método de la reivindicación 2, caracterizado porque los monómeros catiónicos se seleccionan de la sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de metilo y la sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de bencilo.

4. El método de la reivindicación 3,

caracterizado porque el polímero de dispersión es el terpolímero de acrilamida/sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de metilo/sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de bencilo.

5. El método de la reivindicación 3, caracterizado porque el polímero de dispersión es el copolímero de acrilamida/sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de metilo.

6. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de dispersión está constituido de 5 a 50 moles por ciento de uno o más monómeros no iónicos y de 95 a 50 moles por ciento de uno o más monómeros aniónicos que se seleccionan del grupo que consiste de ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, y sales de los mismos.

7. El método de la reivindicación 6, caracterizado porque el polímero de dispersión es el copolímero de acrilamida/sal de sodio del ácido acrílico.

8. El método de la reivindicación 6, caracterizado porque el polímero de dispersión es acrilamida/ácido acrílico.

9. El método de la reivindicación 6, caracterizado porque el polímero de dispersión es el terpolímero de acrilamida/ácido acrílico/sal de sodio del ácido acrílico.

10. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de dispersión tiene un peso molecular de por lo menos 1,000,000.

11. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de dispersión tiene un peso molecular de por lo menos 5,000,000.

12. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el fluido fracturante se selecciona del grupo que consiste de agua fresca, salmueras y ácidos acuosos.

13. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque además comprende agregar uno o más inhibidores de corrosión al fluido fracturante.

14. El método de la reivindicación 11, caracterizado porque el inhibidor de corrosión se selecciona del grupo que consiste de sales de amonio cuaternarias, heterociclos sustituidos con alquilo, amidas e imidazolinas.

WE CLAIM:

1. A method of reducing friction resulting from turbulent flow in an aqueous fracturing fluid in an oil field fracturing process comprising adding to the aqueous fracturing fluid an effective friction-reducing amount of one or more dispersion polymers,
5 wherein the dispersion polymer is composed of from about 5 to about 95 mole percent of one or more nonionic monomers and from about 95 to about 5 mole percent of one or more cationic or anionic monomers and has a molecular weight of at least 100,000.
- 10 2. The method of claim 2 wherein the dispersion polymer is composed of from about 5 to about 50 mole percent of one or more nonionic monomers and from about 95 to about 50 mole percent of one or more cationic monomers selected from the group consisting of dialkylaminoalkyl acrylates and methacrylates and their quaternary or acid salts.
- 15 3. The method of claim 2 wherein the cationic monomers are selected from dimethylaminoethyl acrylate methyl chloride quaternary salt and dimethylaminoethyl acrylate benzyl chloride quaternary salt.
4. The method of claim 3 wherein the dispersion polymer is
20 acrylamide/dimethylaminoethyl acrylate methyl chloride quaternary salt/dimethylaminoethyl acrylate benzyl chloride quaternary salt terpolymer.
5. The method of claim 3 wherein the dispersion polymer is
25 acrylamide/dimethylaminoethyl acrylate methyl chloride quaternary salt copolymer.
6. The method of claim 1 wherein the dispersion polymer is composed of from about 5 to about 50 mole percent of one or more nonionic monomers and from about 95 to about 50 mole percent of one or more anionic monomers selected from the group consisting of

acrylic acid, methacrylic acid and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid and the salts thereof.

7. The method of claim 6 wherein the dispersion polymer is acrylamide/acrylic acid
5 sodium salt copolymer.

8. The method of claim 6 wherein the dispersion polymer is acrylamide/acrylic acid.

9. The method of claim 6 wherein the dispersion polymer is acrylamide/acrylic
10 acid/acrylic acid sodium salt terpolymer.

10. The method of claim 1 wherein the dispersion polymer has a molecular weight of at least 1,000,000.

15 11. The method of claim 1 wherein the dispersion polymer has a molecular weight of at least 5,000,000.

12. The method of claim 1 wherein the fracturing fluid is selected from the group consisting of fresh water, brines and aqueous acids.

20

13. The method of claim 1 further comprising adding one or more corrosion inhibitors to the fracturing fluid.

14. The method of claim 11 wherein the corrosion inhibitor is selected from the group
25 consisting of quaternary ammonium salts, alky-substituted heterocycles, amides and imidazolines.

17

TRATADO DE COOPERACION DE PATENTES
PCT
REPORTE DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL
(PCT Artículo 36 y Regla 70)

Referencia Solicitantes o agentes 115,852	SI SE REQUIERE ACCION POSTERIOR Ver Notificación de Transmisión de Informe de Examen Preliminar Internacional (Formato PCT/IPEA/416)	
Solicitud Internacional No. PCT/US03/10260	Fecha de registro internacional (día/mes/año) 3 de abril de 2003 (03.04.2003)	Fecha de prioridad (día/mes/año) 3 de abril de 2002 (03.04.2002)
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o clasificación nacional e IPC IPC(7): E21B 43/26, C09K 3/00 y US Cl.: 507/222, 225, 226, 922; 166/308		
Solicitante ONDEO NALCO COMPANY		
1. Este informe de examen preliminar internacional ha sido preparado por esta Autoridad Examinadora Preliminar Internacional y se transmite al solicitante de conformidad con el Artículo 36. 2. Este REPORTE consta de un total de <u>4</u> páginas, incluyendo la carátula. ☐ Este reporte también está acompañado de ANEXOS, es decir, páginas de descripción, reivindicaciones y/o dibujos que han sido modificados y son la base de este informe y/o páginas que contienen rectificaciones hechas ante esta Autoridad (ver Regla 70.16 y la Sección 607 de las Instrucciones Administrativas de conformidad con el PCT). Estos anexos constan de un total de _____ páginas.		
3. Este informe contiene indicaciones relacionadas con los siguientes ítems: I ☒ Bases del reporte II ☐ Prioridad III ☐ No establecimiento de opinión respecto a novedad, nivel inventivo y aplicabilidad Industrial IV ☐ Falta de unidad de invención V ☒ Afirmación razonada de conformidad con el Artículo 35(2) respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citaciones y explicaciones que sustentan dicha afirmación VI ☐ Ciertos documentos citados VII ☐ Ciertos defectos en la solicitud internacional VIII ☒ Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional		
Fecha de presentación de la demanda 10 de julio de 2003 (10.07.2003)	Fecha de terminación de este reporte 21 de mayo de 2004 (21.05.2004)	
Nombre y dirección de correo de IPEA/US Mail Stop PCT, Attn: IPEA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Fax No. (703) 305-3230	Funcionario autorizado Philip C Tucker Teléfono No. 571-272-1700	

Form PCT/IPEA/409 (portada) (Julio 1998)

REPORTE DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL
Solicitud internacional
No.PCT/US03/10260
I. Bases del reporte
1. Respecto a los elementos de la solicitud internacional:*
☒ la solicitud internacional según se presentó originalmente

☒ la descripción:

Páginas 1-16 _____, según se presentaron originalmente

Páginas NINGUNA _____, presentadas con la demanda

Páginas NINGUNA _____, presentadas con la carta de _____

☒ las reivindicaciones:

Páginas 17-18 _____, según se presentaron originalmente

Páginas NINGUNA _____, según se enmendaron (junto con cualquier declaración) de conformidad con el artículo 19

Páginas NINGUNA _____, presentadas con la demanda

Páginas NINGUNA _____, presentadas con la carta de _____

☐ los dibujos:

Páginas NINGUNA _____, según se presentaron originalmente

Páginas NINGUNA _____, presentadas con la demanda

Páginas NINGUNA _____, presentadas con la carta de _____

☐ la secuencia que enumera parte de la especificación:

Páginas NINGUNA _____, según se presentaron originalmente

Páginas NINGUNA _____, presentadas con la demanda

Páginas NINGUNA _____, presentadas con la carta de _____

2. Respecto al idioma, todos los elementos marcados anteriormente estuvieron disponibles o fueron suministrados a esta Autoridad en el idioma en el cual la solicitud internacional fue presentada, a menos que se indique lo contrario bajo este ítem.

Estos elementos estuvieron disponibles o fueron suministrados a esta Autoridad en el idioma, el cual es:

☐ el idioma de una traducción suministrada para una búsqueda internacional (según la Regla 23.1 (b)).

☐ el idioma de una publicación de la solicitud internacional (según la Regla 48.3 (b)).

☐ el idioma de la traducción suministrada para el examen preliminar internacional (según las Reglas 55.2 y/o 55.3).

3. Respecto al nucleótido y/o secuencia amino ácida revelado en la solicitud internacional, se llevó a cabo el examen preliminar internacional según el listado de secuencia:
☐ contenido en la solicitud internacional en forma escrita.

☐ registrado junto con la solicitud internacional en forma legible por computador.

☐ proporcionado subsiguientemente a esta Autoridad en forma escrita.

☐ proporcionado subsiguientemente a esta Autoridad en forma legible por computador.

☐ Se ha proporcionado la afirmación respecto a la cual el listado de secuencia escrito proporcionado subsiguientemente no va más allá de la revelación en la solicitud internacional según se presentó.

☐ Se ha proporcionado la afirmación respecto a la cual la información presentada en forma legible por computador es idéntica al listado de secuencia escrita.

4. ☐ Las modificaciones han resultado en la cancelación de:
☐ la descripción, páginas NINGUNA

☐ las reivindicaciones, Nos. NINGUNA

☐ los dibujos, páginas/fig NINGUNA

5. ☐ Este reporte ha sido establecido como si (algunas) de las modificaciones no se hubiesen hecho, ya que se ha considerado que van más allá de la revelación según se presentó, como se indicó en Casilla Suplementaria (Regla 70.2 (c)):

* Las páginas de remplazo que se han proporcionado a la Oficina que recibe en respuesta a una invitación según el Artículo 14 a las que se hace referencia en este reporte como "registradas originalmente" y se anezan a este reporte ya que no contienen enmiendas (Norma 70.16 y 70.17).

** Cualquier página de remplazo que contenga dichas enmiendas debe hacerse referencia bajo el ítem I y anezarse a este reporte.

REPORTE DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL		Solicitud internacional No. PCT/US03/10260	
V. Afirmación razonada bajo el Artículo 35(2) respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que sustentan dicha afirmación			
1. Afirmación			
Novedad (N)	Reivindicaciones	<u>13-14</u>	SI
	Reivindicaciones	<u>1,12</u>	NO
Nivel inventivo (IS)	Reivindicaciones	<u>NINGUNA</u>	SI
	Reivindicaciones	<u>1-14</u>	NO
Aplicabilidad industrial (IA)	Reivindicaciones	<u>1-14</u>	SI
	Reivindicaciones	<u>NINGUNA</u>	NO
2. CITAS Y EXPLICACIONES			
A las reivindicaciones 1-5, 10 y 12 les falta novedad bajo el Artículo 33(2) del PCT como anticipa Phillips et al. (US 4152274). Phillips enseña un método para reducir pérdida de fluido en un proceso de fracturación de pozo utilizando un copolímero de acrilamida y un monómero de sal catiónico DMAEM. El agente catiónico puede ser cloruro de metilo, y la acrilamida puede estar en niveles tan bajos como en un 40% (columna 1, líneas 30-54). A la presente invención por lo tanto le falta novedad sobre la de Phillips. A las reivindicaciones 1-3, 5, 6, 8 y 10-12 les falta novedad bajo el Artículo 33(2) del PCT como anticipa Swanson (US 4323123). Swanson enseña un método para fracturar una formación subterránea, que comprende utilizar fluidos acuosos que contienen el mismo polímero que en la presente invención (ver la columna 5, línea 47 – columna 9, línea 10). Dicho método ocasionaría inherentemente reducción de la fricción como en la presente invención. A las reivindicaciones 1, 6 y 12 les falta novedad bajo el Artículo 33(2) del PCT como anticipa Burns et al. (4752404). Burns enseña un método para fracturar utilizando un fluido de fracturación acuoso que comprende un copolímero de acrilamida/AMOS dentro del alcance de la presente invención (columna 1, líneas 60-68). Dicho método ocasionaría inherentemente reducción de la fricción como en la presente invención. A las reivindicaciones 1, 6, 7 y 9-12 les falta novedad bajo el Artículo 33(2) del PCT como anticipa Root (US 3254719). Root enseña un método para reducir pérdida de fricción en un proceso de fracturación acuoso que puede utilizar copolímeros de acrilamida y otros monómeros tales como ácido acrílico y sales alcali de las mismas (ver la columna 2, línea 59 – columna 3, línea 2). A las reivindicaciones 13 y 14 les falta nivel inventivo bajo el Artículo 33(3) por ser obvias sobre la de Phillips (US 4152274), Swanson (US 4323123), Burns (US 4752404) o Root (US 3254719). Phillips, Swanson, Burns y Root todos enseñan métodos de fracturación que utilizan polímeros que ocasionarían reducción de la fricción. Difieren en que no enseñan específicamente que un inhibidor de corrosión se usa en el fluido de fracturación. Sin embargo, dichos inhibidores de corrosión son aditivos convencionales para fracturar fluidos, y su uso sería una variación obvia para una de las habilidades ordinarias en la técnica. Las reivindicaciones 1-14 cumplen con los criterios expresados en el Artículo 33(4) del PCT, y por lo tanto tienen aplicabilidad industrial porque la materia objeto reivindicada puede hacerse o usarse en la industria. _____ CITACIONES NUEVAS _____			

REPORTE DE EXAMEN PRELIMINAR INTERNACIONAL	Solicitud internacional No. PCT/US03/10260
VIII. Ciertas observaciones en la solicitud internacional	
Se hacen las siguientes observaciones sobre la claridad de las reivindicaciones, descripción y dibujos o sobre las preguntas referentes a si las reivindicaciones están sustentadas completamente por la descripción: Las reivindicaciones 2-5 son objetadas bajo la Regla 68.2(a)(v) del PCT porque les falta claridad bajo el Artículo 6 del PCT porque las reivindicaciones 2-5 son indefinidas por la siguiente razón(es): La reivindicación 2 depende de sí misma, por lo tanto el alcance de la reivindicación 2 y las reivindicaciones dependientes 3-5 les falta claridad bajo el Artículo 6 del PCT.	

PATENT COOPERATION TREATY

51
21

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:
TIMOTHY J. KEEFER
WILDMAN, HARROLD, ALLEN & DIXON
225 WEST WACKER DRIVE
SUITE 2800
CHICAGO, IL 60606

PCT NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 71.1)

Date of Mailing
(day/month/year) **14 JUN 2004**

Applicant's or agent's file reference

115,852

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/US03/10260

International filing date (day/month/year)

03 April 2003 (03.04.2003)

Priority date (day/month/year)

03 April 2002 (03.04.2002)

Applicant

ONDEO NALCO COMPANY

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary examination report and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.
4. **REMINDER**

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices)(Article 39(1))(see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

Name and mailing address of the IPEA/US

Mail Stop PCT, Ann: IPEA/US
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

Philip C Tucker

Telephone No. 571-272-1700

Jean Proctor
Paralegal Specialist

Form PCT/IPEA/416 (July 1992)

NOTES TO FORM PCT/ISA/220

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

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

INSTRUCTIONS CONCERNING AMENDMENTS UNDER ARTICLE 19

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

What parts of the international application may be amended?

The claims only.

The description and the drawings may only be amended during international preliminary examination under Chapter II.

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

Where not to file the amendments?

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

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

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

A replacement sheet must be submitted for each sheet of the claims which, on account of an amendment or amendments, differs from the sheet originally filed.

All the claims appearing on a replacement sheet must be numbered in Arabic numerals. Where a claim is cancelled, no renumbering of the other claims is required. In all cases where claims are renumbered, they must be renumbered consecutively (Administrative Instructions, Section 205(b)).

What documents must/may accompany the amendments?

Letter (Section 265(b)):

The amendments must be submitted with a letter.

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

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

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

NOTES TO FORM PCT/ISA/220 (continued)

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

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

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

The amendments may be accompanied by a statement explaining the amendments and indicating any impact that such amendments might have on the description and the drawings (which cannot be amended under Article 12(1)).

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

The statement should be brief, it should not exceed 500 words if in English or if translated into English.

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

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

In what language?

The amendments must be made in the language in which the international application is published. The letter and any statement accompanying the amendments must be in the same language as the international application if that language is English or French; otherwise, it must be in English or French, at the choice of the applicant.

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

If, at the time of filing any amendments under Article 19, a demand for international preliminary examination has already been submitted, the applicant must preferably, at the same time of filing the amendments with the International Bureau, also file a copy of such amendments with the International Preliminary Examining Authority (see Rule 62.2(a), first sentence).

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

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

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

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 115,852	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/US03/10260	International filing date (day/month/year) 03 April 2003 (03.04.2003)	Priority date (day/month/year) 03 April 2002 (03.04.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC IPC(7): E21B 43/26, C09K 3/00 and US Cl.: 507/222, 225, 226, 922; 166/308		
Applicant ONDEO NALCO COMPANY		
1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet. ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of <u>0</u> sheets.		
3. This report contains indications relating to the following items: I ☒ Basis of the report II ☐ Priority III ☐ Non-establishment of report with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV ☐ Lack of unity of invention V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI ☐ Certain documents cited VII ☐ Certain defects in the international application VIII ☒ Certain observations on the international application		
Date of submission of the demand 10 July 2003 (10.07.2003)	Date of completion of this report 21 May 2004 (21.05.2004)	
Name and mailing address of the IPEA/US Mail Stop PCT, Attn: IPEA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer Philip C Tucker Telephone No. 571-272-1700 Jean Prosser Paralegal	

Form PCT/IPEA/409 (cover sheet)(July 1998)

51
24

28

1. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description:
pages 1-16 as originally filed
pages NONE, filed with the demand
pages NONE, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims:
pages 17-18, as originally filed
pages NONE, as amended (together with any statement) under Article 19
pages NONE, filed with the demand
pages NONE, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings:
pages NONE, as originally filed
pages NONE, filed with the demand
pages NONE, filed with the letter of _____.
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages NONE, as originally filed
pages NONE, filed with the demand
pages NONE, filed with the letter of _____.

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in printed form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages NONE
- ☐ the claims, Nos. NONE
- ☐ the drawings, sheets/fig NONE

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/US03/10260

26

V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(II) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. STATEMENT**

Novelty (N)	Claims <u>13-14</u>	YES
	Claims <u>1-12</u>	NO
Inventive Step (IS)	Claims <u>NONE</u>	YES
	Claims <u>1-14</u>	NO
Industrial Applicability (IA)	Claims <u>1-14</u>	YES
	Claims <u>NONE</u>	NO

2. CITATIONS AND EXPLANATIONS

Claims 1-5, 10 and 12 lack novelty under PCT Article 33(2) as being anticipated by Phillips et al. (US 4152274).

Phillips teaches a method of reducing fluid loss in a well fracturing process utilizing a copolymer of acrylamide and a DMAEM quaternary salt monomer. The quaternary agent can be methyl chloride, and the acrylamide may be at levels as low as 40% (column 1, lines 30-54). The present invention thus lacks novelty over Phillips.

Claims 1-3, 5, 6, 8 and 10-12 lack novelty under PCT Article 33(2) as being anticipated by Swanson (US 4323123).

Swanson teaches a method of fracturing a subterranean formation, which comprises using aqueous fluids containing the same polymer as in the present invention (see column 5, line 47 - column 9, line 10). Such would inherently cause friction reduction as in the present invention.

Claims 1, 6 and 12 lack novelty under PCT Article 33(2) as being anticipated by Burns et al (4752404).

Burns teaches a method of fracturing utilizing an aqueous fracturing fluid comprising an acrylamide/AMPS copolymer within the scope of the present invention (column 1, lines 60-68). Such would inherently cause friction reduction as in the present invention.

Claims 1, 6, 7 and 9-12 lack novelty under PCT Article 33(2) as being anticipated by Root (US 3254719).

Root teaches a method of reducing friction loss in a fracturing process which can utilize copolymers of acrylamide, and other monomers such as acrylic acid and the alkali metal salts thereof (see column 2, line 59 - column 3, line 2).

Claims 13 and 14 lack an inventive step under PCT Article 33(3) as being obvious over Phillips (US 4152274), Swanson (US 4323123), Burns (US 4752404) or Root (US 3254719). Phillips, Swanson, Burns and Root all teach fracturing methods which utilize polymers which would cause friction reduction. They differ in not specifically teaching that a corrosion inhibitor is used in the fracturing fluid. However, such corrosion inhibitors are conventional additives for fracturing fluids, and their use would be an obvious variation to one of ordinary skill in the art.

Claims 1-14 meet the criteria set out in PCT Article 33(4), and thus have industrial applicability because the subject matter claimed can be made or used in industry.

_____ NEW CITATIONS _____

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/US03/10260

27

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the questions whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claims 2-5 are objected to under PCT Rule 66.2(a)(v) as lacking clarity under PCT Article 6 because claims 2-5 are indefinite for the following reason(s): Claim 2 depends upon itself, thus the scope of claim 2, and dependent claims 3-5 lacks clarity under PCT Article 6.

Para: TIMOTHY J. KEEFER WILDMAN, HARROLD, ALLEN & DIXON 225 WEST WACKER DRIVE SUITE 2800 CHICAGO, IL 60606		OPINION ESCRITA (PCT Regla 66)																									
Registro de referencia del solicitante o agente 115,852		Fecha de envío (día/mes/año) 30 de octubre de 2003																									
Solicitud Internacional No. PCT/US03/10260		Fecha de registro internacional (día/mes/año) 3 de abril de 2003 (03.04.2003)	Fecha de prioridad (día/mes/año) 3 de abril de 2002 (03.04.2002)																								
Clasificación Internacional de Patentes (IPC) o clasificación nacional e IPC: IPC(7): E21B 43/26, C09K 3/00 y US Cl.:507/222, 225, 226, 922; 166/308																											
Solicitante ONDEO NALCO COMPANY																											
1. Esta opinión escrita la redacta <u>primero</u> (primero, etc.) la Autoridad Examinadora Preliminar Internacional. 2. Esta opinión contiene indicaciones relacionadas con los siguientes ítems: <table border="0"> <tr> <td>I</td> <td>☒</td> <td>Bases de opinión</td> </tr> <tr> <td>II</td> <td>☐</td> <td>Prioridad</td> </tr> <tr> <td>III</td> <td>☐</td> <td>No establecimiento de opinión respecto a novedad, nivel inventivo y aplicabilidad Industrial.</td> </tr> <tr> <td>IV</td> <td>☐</td> <td>Falta de unidad de invención</td> </tr> <tr> <td>V</td> <td>☒</td> <td>declaración razonada de según la regla 66.2(a)(ii) respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citaciones y explicaciones que sustentan dicha afirmación.</td> </tr> <tr> <td>VI</td> <td>☐</td> <td>Ciertos documentos citados</td> </tr> <tr> <td>VII</td> <td>☐</td> <td>Ciertos defectos en la solicitud internacional</td> </tr> <tr> <td>VIII</td> <td>☒</td> <td>Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional</td> </tr> </table> 3. El solicitante por el presente está invitado a contestar a esta opinión. ¿Cuándo? Ver el límite de tiempo indicado anteriormente. El solicitante puede, antes de la expiración del límite de tiempo, solicitar a esta Autoridad que otorgue una extensión, ver Regla 66.2(i). ¿Cómo? Presentando una respuesta escrita, acompañada de, cuando sea apropiado, de enmiendas, según Regla 66.3. Para el formulario y el idioma de las enmiendas, ver las Reglas 66.8 y 66.9 También Para una oportunidad adicional de presentar enmiendas, ver Regla 66.4. Para la obligación del examinador de considerar las enmiendas y/o argumentos, ver Norma 66.4bis. Para una comunicación informal con el examinador, ver Regla 66.6. Sí no se registra una respuesta, el informe del examen preliminar internacional se establecerá según esta opinión. 4. La fecha final por medio de la cual se debe establecer el reporte del examen preliminar internacional según la Regla 69.2 es: <u>03 de agosto de 2004 (03.08.2004)</u>				I	☒	Bases de opinión	II	☐	Prioridad	III	☐	No establecimiento de opinión respecto a novedad, nivel inventivo y aplicabilidad Industrial.	IV	☐	Falta de unidad de invención	V	☒	declaración razonada de según la regla 66.2(a)(ii) respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citaciones y explicaciones que sustentan dicha afirmación.	VI	☐	Ciertos documentos citados	VII	☐	Ciertos defectos en la solicitud internacional	VIII	☒	Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional
I	☒	Bases de opinión																									
II	☐	Prioridad																									
III	☐	No establecimiento de opinión respecto a novedad, nivel inventivo y aplicabilidad Industrial.																									
IV	☐	Falta de unidad de invención																									
V	☒	declaración razonada de según la regla 66.2(a)(ii) respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citaciones y explicaciones que sustentan dicha afirmación.																									
VI	☐	Ciertos documentos citados																									
VII	☐	Ciertos defectos en la solicitud internacional																									
VIII	☒	Ciertas observaciones sobre la solicitud internacional																									
Nombre y dirección de correo de IPEA/US Mail Stop PCT, Attn: IPEA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimil No. (703) 305-3230		Funcionario autorizado Philip C. Tucker Teléfono No. (703) 308-0651																									

I. Base de la opinión

1. Respecto a los elementos de la solicitud internacional:*

- ☒ la solicitud internacional según se presentó originalmente
- ☒ la descripción:
Páginas 1-16 , como originalmente se presentaron
páginas NINGUNA , presentadas con la demanda
páginas NINGUNA , presentadas con la carta de _____

- ☒ las reivindicaciones:
páginas 17-18 , como originalmente se presentaron
páginas NINGUNA , según se enmendaron (junto con cualquier declaración) de conformidad con el artículo 19
páginas NINGUNA , presentadas con la demanda
páginas NINGUNA , presentadas con la carta de _____

- ☐ los dibujos:
páginas NINGUNA , como originalmente se presentaron
páginas NINGUNO , presentadas con la demanda
páginas NINGUNO , presentadas con la carta de _____

- ☐ la secuencia que enumera parte de la descripción:
páginas NINGUNA , como originalmente se presentaron
páginas NINGUNA , presentadas con la demanda
páginas NINGUNA , presentadas con la carta de _____

2. Respecto al idioma, todos los elementos marcados anteriormente estuvieron disponibles o fueron suministrados a esta Autoridad en el idioma en el cual la solicitud internacional fue presentada, a menos que se indique lo contrario bajo este ítem.

Estos elementos estuvieron disponibles o fueron suministrados a esta Autoridad en el idioma _____ el cual es:

- ☐ el idioma de una traducción suministrada para una búsqueda internacional (según la Regla 23.1 (b)).
- ☐ el idioma de una publicación de la solicitud internacional (según la Regla 48.3 (b)).
- ☐ el idioma de la traducción suministrada para el examen preliminar internacional (según las Reglas 55.2 y/o 55.3).

3. Respecto al nucleótido y/o secuencia amino ácida revelado en la solicitud internacional, se llevó a cabo el examen preliminar internacional según el listado de secuencia:

- ☐ contenido en la solicitud internacional en forma escrita.
- ☐ presentada junto con la solicitud internacional en forma legible por computador.
- ☐ proporcionado subsiguientemente a esta Autoridad en forma escrita.
- ☐ proporcionado subsiguientemente a esta Autoridad en forma legible por computador.
- ☐ Se ha proporcionado la afirmación respecto a la cual el listado de secuencia escrito proporcionado subsiguientemente no va más allá de la revelación en la solicitud internacional según se registró.
- ☐ Se ha proporcionado la afirmación respecto a la cual la información registrada en forma legible por computador es idéntica al listado de secuencia escrita.

4. ☐ Las enmiendas han resultado en la cancelación de:

- ☐ la descripción, páginas NINGUNA
- ☐ las reivindicaciones, Nos. NINGUNA
- ☐ los dibujos, página/fig- NINGUNA

5. ☐ Este informe ha sido establecido como si (algunas) las enmiendas no se hubiesen hecho, ya que se ha considerado que van más allá de la revelación según se registró, como se indicó en Casilla Suplementaria (Regla 70.2 (c)).**

* Las páginas de remplazo que se han proporcionado a la Oficina que recibe en respuesta a una invitación según el Artículo 14 a las que se hace referencia en este reporte como "presentadas originalmente"

OPINION ESCRITA

V. Afirmación razonada bajo la Regla 66.2(a)(ii) respecto a novedad, nivel inventivo o aplicabilidad industrial; citas y explicaciones que sustentan dicha afirmación

1. Afirmación

Novedad (N)	Reivindicaciones	13-14	SI
	Reivindicaciones	1-12	NO
Nivel inventivo (IS)	Reivindicaciones	NINGUNA	SI
	Reivindicaciones	1-14	NO
Aplicabilidad industrial (IA)	Reivindicaciones	1-14	SI
	Reivindicaciones	NINGUNA	NO

2. CITAS Y EXPLICACIONES

A las reivindicaciones 1-5, 10 y 12 les falta novedad bajo el Artículo 33(2) del PCT como anticipa Phillips et al. (US 4152274).

Phillips enseña un método para reducir pérdida de fluido en un proceso de fracturación de pozo utilizando un copolímero de acrilamida y un monómero de sal cuaternario DMAEM. El agente cuaternario puede ser cloruro de metilo, y la acrilamida puede estar en niveles tan bajos como en un 40% (columna 1, líneas 30-54). A la presente invención por lo tanto le falta novedad sobre la de Phillips.

A las reivindicaciones 1-3, 5, 6, 8 y 10-12 les falta novedad bajo el Artículo 33(2) del PCT como anticipa Swanson (US 4323123).

Swanson enseña un método para fracturar una formación subterránea, que comprende utilizar fluidos acuosos que contienen el mismo polímero que en la presente invención (ver la columna 5, línea 47 – columna 9, línea 10). Dicho método ocasionaría inherentemente reducción de la fricción como en la presente invención.

A las reivindicaciones 1, 6 y 12 les falta novedad bajo el Artículo 33(2) del PCT como anticipa Burns et al (4752404).

Burns enseña un método para fracturar utilizando un fluido de fracturación acuoso que comprende un copolímero de acrilamida/AMOS dentro del alcance de la presente invención (columna 1, líneas 60-68). Dicho método ocasionaría inherentemente reducción de la fricción como en la presente invención.

A las reivindicaciones 1, 6, 7 y 9-12 les falta novedad bajo el Artículo 33(2) del PCT como anticipa Root (US 3254719).

Root enseña un método para reducir pérdida de fricción en un proceso de fracturación acuoso que puede utilizar copolímeros de acrilamida y otros monómeros tales como ácido acrílico y sales alcali de las mismas (ver la columna 2, línea 59 – columna 3, línea 2).

A las reivindicaciones 13 y 14 les falta nivel inventivo bajo el Artículo 33(3) por ser obvias sobre la de Phillips (US 4152274), Swanson (US 4323123), Burns (US 4752404) o Root (US 3254719). Phillips, Swanson, Burns y Root todos enseñan métodos de fracturación que utilizan polímeros que ocasionarían reducción de la fricción. Difieren en que no enseñan específicamente que un inhibidor de corrosión se usa en el fluido de fracturación. Sin embargo, dichos inhibidores de corrosión son aditivos convencionales para fracturar fluidos, y su uso sería una variación obvia para una de las habilidades ordinarias en la técnica.

Las reivindicaciones 1-14 cumplen con los criterios expresados en el Artículo 33(4) del PCT, y por lo tanto tienen aplicabilidad industrial porque la materia objeto reivindicada puede hacerse o usarse en la industria.

———— CITACIONES NUEVAS —————

VIII Ciertas observaciones en la solicitud internacional

Se hacen las siguientes observaciones sobre la claridad de las reivindicaciones, descripción y dibujos o sobre las preguntas referentes a si las reivindicaciones están sustentadas completamente por la descripción:

Las reivindicaciones 2-5 son objetadas bajo la Regla 68.2(a)(v) del PCT porque les falta claridad bajo el Artículo 6 del PCT porque las reivindicaciones 2-5 son indefinidas por la siguiente razón(es): La reivindicación 2 depende de sí misma, por lo tanto el alcance de la reivindicación 2 y las reivindicaciones dependientes 3-5 les falta claridad bajo el Artículo 6 del PCT.

OPINION ESCRITA	Solicitud internacional No. PCT/US03/10260	32
Casilla Suplementaria ((para ser usada cuando el espacio en la casillas anteriores no sea suficiente))		
LIMITE DE TIEMPO: El tiempo límite expuesto para responder a una Opinión Escrita no puede ser extendido. 37 CFR 1.484(d). Cualquier respuesta recibida después de la expiración del tiempo límite expuesto en la Opinión Escrita no será considerada en la preparación del Reporte de Examen Preliminar Internacional.		

PATENT COOPERATION TREATY

33

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:
TIMOTHY J. KEEFER
WILDMAN, HARROLD, ALLEN & DIXON
225 WEST WACKER DRIVE
SUITE 2800
CHICAGO, IL 60606

PCT

WRITTEN OPINION

(PCT Rule 66)

Applicant's or agent's file reference 115,852		Date of Mailing (day/month/year) 30 OCT 2003 REPLY DUE within 2 months/days from the above date of mailing
International application No. PCT/US03/10260	International filing date (day/month/year) 03 April 2003 (03.04.2003)	Priority date (day/month/year) 03 April 2002 (03.04.2002)
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC IPC(7): E21B 43/26, C09K 3/00 and US Cl.: 507/222, 225, 226, 922; 166/308		
Applicant ONDEO NALCO COMPANY		

1. This written opinion is the first (first, etc.) drawn by this International Preliminary Examining Authority.
2. This opinion contains indications relating to the following items:
 - I ☒ Basis of the opinion
 - II ☐ Priority
 - III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
 - IV ☐ Lack of unity of invention
 - V ☒ Reasoned statement under Rule 66.2 (a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
 - VI ☐ Certain documents cited
 - VII ☐ Certain defects in the international application
 - VIII ☒ Certain observations on the international application
3. The applicant is hereby invited to reply to this opinion.

When? See the time limit indicated above. ~~The applicant may, before the expiration of that time limit, request this Authority to grant an extension. See rule 66.2(d).~~

How? By submitting a written reply, accompanied, where appropriate, by amendments, according to Rule 66.3. For the form and the language of the amendments, see Rules 66.8 and 66.9.

Also For an additional opportunity to submit amendments, see Rule 66.4.
 For the examiner's obligation to consider amendments and/or arguments, see Rule 66.4 bis.
 For an informal communication with the examiner, see Rule 66.6

If no reply is filed, the international preliminary examination report will be established on the basis of this opinion.
4. The final date by which the international preliminary examination report must be established according to Rule 69.2 is: 03 August 2004 (03.08.2004)

Name and mailing address of the IPEA/US Mail Stop PCT, Attn: IPEA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1430 Alexandria, Virginia 22313-1430 Facsimile No. (703)305-3230	Authorized officer Philip C Tucker Jean H. Tucker Telephone No. 703-308-0651
--	---

Form PCT/IPEA/408 (cover sheet)(July 1998)

36

WRITTEN OPINION

International application No.

PCT/US03/10260

1. Basis of the opinion

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages 1-16, as originally filed
 pages NONE, filed with the demand
 pages NONE, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
 pages 17-18, as originally filed
 pages NONE, as amended (together with any statement) under Article 19
 pages NONE, filed with the demand
 pages NONE, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages NONE, as originally filed
 pages NONE, filed with the demand
 pages NONE, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages NONE, as originally filed
 pages NONE, filed with the demand
 pages NONE, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the written opinion was drawn on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in printed form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages NONE _____
- ☐ the claims, Nos. NONE _____
- ☐ the drawings, sheets/fig NONE _____

5. ☐ This opinion has been drawn as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this opinion as "originally filed."

WRITTEN OPINION

International application No.
PCT/US03/10260**V. Reasoned statement under Rule 66.2(a)(ii) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. STATEMENT**

Novelty (N)	Claims <u>13-14</u>	YES
	Claims <u>1-12</u>	NO
Inventive Step (IS)	Claims <u>NONE</u>	YES
	Claims <u>1-14</u>	NO
Industrial Applicability (IA)	Claims <u>1-14</u>	YES
	Claims <u>NONE</u>	NO

2. CITATIONS AND EXPLANATIONS

Claims 1-5, 10 and 12 lack novelty under PCT Article 33(2) as being anticipated by Phillips et al. (US 4152274).

Phillips teaches a method of reducing fluid loss in a well fracturing process utilizing a copolymer of acrylamide and a DMAEM quaternary salt monomer. The quaternary agent can be methyl chloride, and the acrylamide may be at levels as low as 40% (column 1, lines 30-54). The present invention thus lacks novelty over Phillips.

Claims 1-3, 5, 6, 8 and 10-12 lack novelty under PCT Article 33(2) as being anticipated by Swanson (US 4323123).

Swanson teaches a method of fracturing a subterranean formation, which comprises using aqueous fluids containing the same polymer as in the present invention (see column 5, line 47 - column 9, line 10). Such would inherently cause friction reduction as in the present invention.

Claims 1, 6 and 12 lack novelty under PCT Article 33(2) as being anticipated by Burns et al (4752404).

Burns teaches a method of fracturing utilizing an aqueous fracturing fluid comprising an acrylamide/AMPS copolymer within the scope of the present invention (column 1, lines 60-68). Such would inherently cause friction reduction as in the present invention.

Claims 1, 6, 7 and 9-12 lack novelty under PCT Article 33(2) as being anticipated by Root (US 3254719).

Root teaches a method of reducing friction loss in a fracturing process which can utilize copolymers of acrylamide, and other monomers such as acrylic acid and the alkali metal salts thereof (see column 2, line 59 - column 3, line 2).

Claims 13 and 14 lack an inventive step under PCT Article 33(3) as being obvious over Phillips (US 4152274), Swanson (US 4323123), Burns (US 4752404) or Root (US 3254719). Phillips, Swanson, Burns and Root all teach fracturing methods which utilize polymers which would cause friction reduction. They differ in not specifically teaching that a corrosion inhibitor is used in the fracturing fluid. However, such corrosion inhibitors are conventional additives for fracturing fluids, and their use would be an obvious variation to one of ordinary skill in the art.

Claims 1-14 meet the criteria set out in PCT Article 33(4), and thus have industrial applicability because the subject matter claimed can be made or used in industry.

----- NEW CITATIONS -----

WRITTEN OPINION

International application No.

PCT/US03/10260

VIII. Certain observations on the International application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the questions whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claims 2-5 are objected to under PCT Rule 66.2(a)(v) as lacking clarity under PCT Article 6 because claims 2-5 are indefinite for the following reason(s): Claim 2 depends upon itself, thus the scope of claim 2, and dependent claims 3-5 lacks clarity under PCT Article 6.

WRITTEN OPINION

International application No.
PCT/US03/10260

Supplemental Box
(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

TIME LIMIT:
The time limit set for response to a Written Opinion may not be extended. 37 CFR 1.484(d). Any response received after the expiration of the time limit set in the Written Opinion will not be considered in preparing the International Preliminary Examination Report.

ANEXO EXPLICATIVO DE MODIFICACIONES A LAS REIVINDICACIONES

En ejercicio del derecho conferido por el Artículo 28 numeral 1 del Tratado de Cooperación en materia de Patentes PCT, atentamente me permito Informar a ese Despacho que el capítulo reivindicatorio tal como fue presentado originalmente en Fase Internacional ha sido modificado.

Las modificaciones realizadas se encuentran plenamente sustentadas en la descripción de la presente invención y en este sentido, no configuran una ampliación del invento o de la divulgación contenida en la solicitud presentada.

37

USO DE POLIMEROS DE DISPERSION COMO REDUCTORES DE FRICCION EN
FLUIDOS FRACTURANTES ACUOSOS

RESUMEN, OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

Se describe un método para reducir la fricción que resulta de flujo turbulento en un fluido fracturante acuoso en un proceso de fracturación en un campo petrolífero, que comprende agregar al fluido fracturante acuoso una cantidad reductora de fricción eficaz de uno o más polímeros de dispersión, en donde el polímero de dispersión está constituido de aproximadamente 5 a aproximadamente 95 moles por ciento de uno o más monómeros no iónicos, y de aproximadamente 95 a aproximadamente 5 moles por ciento de uno o más monómeros catiónicos o aniónicos que tiene un peso molecular de por lo menos 100,000.

USO DE POLÍMEROS DE DISPERSIÓN COMO REDUCTORES DE FRICCIÓN EN
FLUIDOS FRACTURANTES ACUOSOS

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se relaciona con un método para la utilización de polímeros de dispersión hidrosolubles para reducir la fricción que se genera del flujo turbulento en un fluido fracturante acuoso conforme es bombeado a alta velocidad a través de la tubería de revestimiento o las sartas de producción de un pozo de petróleo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En la operación de estimulación de un pozo, se bombea una gran cantidad de fluido fracturante hacia la parte inferior de un pozo de sondeo bajo alta presión y con caudales elevados, a una profundidad de aproximadamente 500 metros a 6 kilómetros o mayor, lo que provoca que se fracture la formación rocosa circundante al pozo. Después se libera la presión permitiendo que el petróleo se infiltre a través de las fracturas hacia el pozo en donde es bombeado a la superficie.

La turbulencia que se genera conforme se bombea fluido fracturante a través del tubo bajo presión resulta en la producción de fricción, por lo que se incrementa la cantidad de energía necesaria para mover la cantidad de fluido a la misma velocidad.

Generalmente se utilizan polímeros lineales de peso molecular elevado para alterar las propiedades reológicas del fluido de manera que se minimice el flujo turbulento y de esta manera se impida la pérdida de energía consecuente en el fluido conforme es bombeado a través del tubo. Un buen reductor de fricción provocará una gran disminución en la fricción a bajas concentraciones, no será costoso y tendrá valores elevados de estabilidad ante el cizallamiento, la temperatura y la presión.

Pese a tener pesos moleculares adecuados, los polímeros de emulsión de látex estándar, cuando se dispersan sólidos poliméricos en el solvente de hidrocarburo y se estabilizan con tensoactivos, resultan de utilidad limitada debido a la peligrosidad ambiental de los hidrocarburos y tensoactivos en caso de derrame o descarga en una plataforma terrestre o marítima y los peligros potenciales de incendio relacionados con el solvente de hidrocarburo. Los polímeros de látex también deben estar invertidos antes de su uso, lo que involucra el uso de tensoactivos adicionales.

Los polímeros secos se utilizan convencionalmente en estas aplicaciones debido a la alta concentración polimérica disponible en esta forma, en comparación con los polímeros en solución. Sin embargo, los polímeros secos son difíciles de disolver, requieren equipo especial así como un consumo importante de energía y agua para asegurar una

42

descomposición adecuada del polímero seco en forma diluida activa. En equipo en lugares de perforación remotos, la energía y el agua con frecuencia se encuentran limitados y requieren que se introduzcan insumos significativos para que sean asequibles.

En la patente de E.U.A. número 3,254,719 se describe el uso de copolímeros de acrilamida con diversos monómeros catiónicos y aniónicos para reducir la pérdida de fricción en procesos de fracturación de pozos. Las composiciones preferidas poliméricas son aquellas en donde 20 a 40 por ciento de los grupos amida se han hidrolizado utilizando un material alcalino.

En la patente de E.U.A. número 4,152,274 se describe el uso de copolímeros de acrilamida con sales cuaternarias de dimetilaminoetilmetacrilamida o dimetilaminopropilmetacrilamida para reducir la pérdida de fricción en procesos de fracturación en pozos.

En la patente número 5,939,362 se describe un método para utilizar una dispersión de polímeros combinados con inhibidores de corrosión que contienen nitrógeno para impedir la corrosión en una tubería en contacto con emulsiones de petróleo crudo que es transportada bajo condiciones de flujo turbulento.

Ninguno de los documentos 3,254,719 ni 4,154,274 resuelve los problemas de manejo y seguridad relacionados con

45

el uso de polímeros secos o polímeros que contengan tensoactivos y solventes de hidrocarburo, mientras que el documento 5,939,362 no resuelve el problema del uso de polímeros en fluidos fracturantes acuosos. En consecuencia, existe una necesidad de desarrollar agentes reductores de fricción para uso en fluidos fracturantes que resuelva los problemas de manejo, seguridad y los problemas ambientales discutidos antes.

SUMARIO DE LA INVENCION

Esta invención se relaciona con un método para reducir la fricción que resulta de flujo turbulento en un fluido fracturante acuoso en un proceso de fracturación en un pozo de petróleo, que comprende agregar al fluido fracturante acuoso una cantidad eficaz reductora de fricción, de uno o más polímeros de dispersión hidrosolubles, en donde el polímero de dispersión está constituido con aproximadamente 5 a aproximadamente 95 moles por ciento de uno o más monómeros no iónicos, y de aproximadamente 95 a aproximadamente 5 moles por ciento de uno o más monómeros catiónicos o aniónicos.

Los polímeros de esta invención son dispersiones basadas en agua que no contienen solventes o tensoactivos orgánicos, lo que resulta en un sistema de tratamiento ambientalmente inocuo que resuelve las preocupaciones ambientales de las industrias productoras de petróleo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Definición de Términos

El término "monómero aniónico" significa un monómero, como se define en la presente, que posee una carga negativa. Los monómeros aniónicos representativos incluyen ácidos (met)acrílico y sus sales, que incluyen pero que no se limitan a ácido acrílico, acrilato de sodio, acrilato de amonio, ácido metacrílico, metacrilato de sodio y metacrilato de amonio, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico (AMPS, por sus siglas en inglés) y su sal de sodio; ácido vinilsulfónico y sus sales que incluyen vinilsulfonato de sodio; ácido estirensulfónico y sus sales; ácido maleico y sus sales que incluyen, pero que no se limitan a la sal de sodio y la sal de amonio; acrilato o metacrilato de sulfopropilo u otras formas hidrosolubles de estos ácidos carboxílicos o sulfónicos o de otros, polimerizables; acrilamida sulfometilada; sulfonato de alilo; ácido itacónico; ácido acrilamidometilbutanoico; ácido fumárico; ácido vinilfosfónico; ácido alilfosfónico, acrilamida fosfonometilada y similares.

El término "monómero catiónico" significa un monómero, como se define en la presente, que posee una carga positiva. Los monómeros catiónicos representativos incluyen acrilatos y metacrilatos de dialquilaminoalquilo y sus sales cuaternarias o de ácido, que incluyen pero que no se limitan

47

a sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de metilo, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminoetilacrilato de metilo, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de bencilo, sal del ácido dimetilaminoetilacrilatosulfúrico, sal del ácido dimetilaminoetilacrilatoclorhídrico, acrilato de dietilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de metilo, sal cuaternaria de cloruro de dimetiaminoetilmetacrilato de metilo, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminoetilmetacrilato de metilo, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilmetacrilato de bencilo, sal del ácido dimetilaminoetilmetacrilato sulfúrico, sal del ácido dimetilaminoetilmetacrilato clorhídrico, sal del ácido dimetilaminoetilmetacrilato clorhídrico, dialquilaminoalquilacrilamidas o metacrilamidas y sus sales cuaternarias o de ácido tales como cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminopropilacrilamidometilo, sal de ácido dimetilaminopropilacrilamidossulfúrico, sal de ácido dimetilaminopropilacrilamidoclorhídrico, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, sal cuaternaria de sulfato de dimetilaminopropilmetacrilamidometilo, sal de ácido dimetilaminopropilmetacrilamidossulfúrico, sal de ácido dimetilaminopropilmetacrilamidoclorhídrico, haluros de acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo y haluros de dialilalquilamonio tales como cloruro de

dialildietilamonio y cloruro de dialildimetilamonio.

El término "polímero en dispersión" significa un polímero hidrosoluble dispersado en una fase acuosa continua que contiene una o más sales inorgánicas. Los ejemplos representativos de polimerización de dispersión de polímeros hidrosolubles en una fase acuosa continua se pueden encontrar en las patentes de E.U.A. números 5,605,970; 5,837,776; 5,985,992; 4,929,655; 5,006,590; 5,597,859; 5,597,858; 6,171,505 y 6,265,477 y en las patentes Europeas números 183,466; 657,478 y 630,909, así como la solicitud PCT número US01/10867, incorporadas en la presente como referencia.

Los polímeros de dispersión se preparan al combinar agua, una o más sales inorgánicas, uno o más monómeros hidrosolubles y aditivos de polimerización tales como quelantes, amortiguadores de pH o agentes de transferencia de cadena y un polímero estabilizador hidrosoluble. Además, se pueden agregar a la mezcla procesamiento adicional, modificadores de estructura o agentes estabilizantes o cualquiera de ellos en cualquier combinación. La totalidad o una porción de esta mezcla se carga a un reactor equipado con un mezclador, un termopar, tubería de purgado de nitrógeno y condensador de agua. La solución se mezcla vigorosamente, se calienta hasta la temperatura deseada y después se agrega iniciador hidrosoluble. La solución se purga con nitrógeno mientras se mantiene la temperatura y se mezcla durante

varias horas. Durante el curso de la reacción se forma una fase discontinua que contiene el polímero hidrosoluble. Se puede agregar una porción de la mezcla de reacción que contiene cualquier combinación de materiales iniciales de manera en semilote durante el curso de la polimerización para mejorar el procesamiento o para alterar la composición de polímero o bien su peso molecular. Después de este tiempo, los productos se enfrían hasta la temperatura ambiente, y se cargan al reactor cualquier aditivo post-polimerización. Las dispersiones continuas en agua de polímeros hidrosolubles son líquidos de flujo libre con viscosidades de producto de aproximadamente 50 a aproximadamente 10,000 centipoises (cP), medidas con cizallamiento bajo.

Las sales inorgánicas adecuadas para preparar el polímero de dispersión incluyen las formas inorgánicas u orgánicas de sulfatos, fosfatos, cloruros, fluoruros, citratos, acetatos, tartratos, fosfatos ácidos o una mezcla de los mismos. Las sales preferidas incluyen sulfato de amonio, sulfato de sodio, sulfato de magnesio, sulfato de aluminio, fosfato ácido de amonio, fosfato ácido de sodio, fosfato ácido de potasio, cloruro de sodio y cloruro de amonio. Las sales se utilizan en solución acuosa y típicamente tienen una concentración total combinada de 15 por ciento en peso o más en la mezcla de producto.

Las sales catiónicas orgánicas adicionales que se

pueden utilizar solas o combinadas con las sales inorgánicas anteriores para preparar los polímeros de dispersión aniónicos. Las sales catiónicas preferidas incluyen haluros de tetraalquilamonio que tienen de 4 a 22 átomos de carbono, haluros de tetraalquilamonio sustituidos que tienen de 4 a 22 átomos de carbono, haluros de ariltrialquilamonio que tienen de 9 a 22 átomos de carbono, y haluros de ariltrialquilamonio sustituidos que tienen de 9 a 22 átomos de carbono son los que se prefieren. Las sales catiónicas preferidas representativas incluyen cloruro de cetilpiridinio, cloruro de cetilmetilamonio y cloruro de benciltrietilamonio.

Los polímeros de dispersión catiónica también se pueden preparar utilizando una mezcla de las sales inorgánicas descritas en lo anterior con una o más sales inorgánicas aniónicas y uno o más tiocianatos, percloratos, cloratos, bromuros, yoduros o nitratos que incluyen tiocianato de sodio, potasio o amonio; perclorato de sodio; clorato de sodio, bromuro de sodio, yoduro de sodio, nitrato de sodio y similares.

Las sales aniónicas orgánicas representativas incluyen sales de metal o de amonio de tricloroacetato y trifluorometansulfonato; sulfatos y bisulfonatos tales como metansulfonato, etansulfonato, propansulfonato, butansulfonato, butandisulfonato, pentansulfonato, hexansulfonato, hexandisulfonato y octandisulfonato;

sulfonatos y disulfonatos de arilo y arilo sustituido tales como bencensulfonato, nitrobencensulfonato, xilensulfonato, toluensulfonato, bencenodisulfonato, naftalensulfonato; dialquilsulfosuccinato tal como diisobutilsulfosuccinat, disooctilsulfosuccinato, dimetilsulfosuccinato, dietilsulfosuccinato y diisopropilsulfosuccinato; dicicloalquilsulfosuccinatos, y diarilsulfosuccinatos. Las sales aniónicas preferidas incluyen hexansulfonato de sodio, bencensulfonato de sodio, xilensulfonato de sodio, bencendisulfonato de sodio, butandisulfonato de sodio, hexanodisulfonato de sodio, octanodisulfonato de sodio y decanodisulfonato de sodio. La naturaleza relativamente hidrofóbica de estas sales facilita la formación de la dispersión. Tales sales se pueden agregar en cualquier orden con los otros componentes de reacción y el orden de adición se puede utilizar para llevar a cabo cambios en el procesamiento del polímero.

Los agentes estabilizantes poliméricos adecuados para preparar polímeros de dispersión catiónicos y no iónicos incluyen polímeros catiónicos hidrosolubles que preferiblemente son solubles en una solución salina acuosa. Se utilizan dispersantes en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 10% en peso, en base en el peso total del polímero de dispersión. Los agentes estabilizantes poliméricos o los estabilizantes facilitan la formación de

partículas separadas e impiden la aglomeración y formación de gel.

Los estabilizantes catiónicos adecuados para preparar polímeros de dispersión catiónicos y no iónicos incluyen pero no se limitan a polímero de epiclorohidrina/dimetilamina, homopolímeros de monómeros catiónicos de dialilamonio N,N-sustituidos, homopolímeros de monómeros de (met)acrilato de aminoetilo N,N-disustituidos y sus sales cuaternarias, homopolímeros de (met)acrilamida de aminopropilo N,N-disustituida y sus sales cuaternarias, copolímeros de dialilamonio N,N-disustituidos y monómeros de (met)acrilato de aminoetilo N,N-disustituidos y sus sales cuaternarias, copolímeros de monómeros de dialilamonio N,N-disustituidos y monómeros de (met)acrilamida de aminopropilo N,N-disustituidos y sus sales cuaternarias, y polímeros catiónicos que comprenden por lo menos 20 moles por ciento de uno o más monómeros catiónicos de dialilamonio N,N-disustituidos, monómeros de (met)acrilato de aminoetilo N,N-disustituidos y sus sales cuaternarias o monómeros de (met)acrilamida de aminopropilo N,N-disustituidos y sus sales cuaternarias, y uno o más monómeros no iónicos, preferiblemente (met)acrilamida, (met)acrilamida N-sustituida o N,N-disustituida, o estireno, y mezclas de los mismos. El peso molecular del estabilizante preferiblemente está en el intervalo de aproximadamente 10,000 a aproximadamente

10,000,000 g/mol.

Los estabilizantes utilizados para preparar los polímeros de dispersión aniónicos y no iónicos incluyen polímeros hidrosolubles cargados aniónicamente que tienen un peso molecular de aproximadamente 10,000 a aproximadamente 10,000,000, y de manera preferible de aproximadamente 1,000,000 a aproximadamente 3,000,000. El polímero estabilizante debe ser soluble o ligeramente soluble en solución salina y debe ser soluble en agua.

Los estabilizantes aniónicos representativos incluyen, pero no se limitan a ácido poliacrílico, ácido poli(met)acrílico, poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico), copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico y un comonomero aniónico que se selecciona de ácido acrílico y ácido metacrílico, polímeros de uno o más monómeros aniónicos y uno o más monómeros no iónicos, y las sales de sodio de los estabilizantes aniónicos mencionados en lo anterior.

Los dispersantes no iónicos también se pueden utilizar solos o combinados con los estabilizantes catiónicos, aniónicos y no iónicos descritos en la presente para preparar polímeros de dispersión catiónicos, aniónicos y no iónicos. Los dispersantes no iónicos representativos incluyen, pero no se limitan a alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, polietilenglicol, polipropilenglicol,

óxido de polietileno, polietileno, almidón soluble, poli(N-vinilpirrolidona) y similares.

También se puede incluir en el sistema de polimerización un alcohol multifuncional tal como glicerina o etilenglicol. La deposición de las partículas finas se lleva a cabo de manera uniforme en presencia de estos alcoholes.

La reacción de polimerización se inicia por cualquier medio que resulte en la generación de un radical libre adecuado. El inicio se puede inducir mediante el uso de una cantidad cualquiera de sistemas convencionales que incluyen sistemas de inicio térmicos, fotoquímicos o acoplados por óxido reducción. Se prefieren los radicales derivados térmicamente los cuales la especie de radical resulta de la disociación homolítica térmica de un compuesto hidrosoluble azo, peróxido, hidroperóxido o peréster. Los iniciadores preferidos especialmente son compuestos azo que incluyen diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) y clorhidrato de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutilamina), y similares.

Se puede agregar a la mezcla de reacción un polímero de siembra antes de iniciar la polimerización de los monómeros con el propósito de facilitar una dispersión fina de las partículas. El polímero de siembra es un polímero hidrosoluble que es insoluble en la solución acuosa de la sal aniónica polivalente. La composición monomérica del polímero

de siembra no necesita ser idéntica a la del polímero hidrosoluble que se forma durante la polimerización. El polímero de siembra preferiblemente es un polímero que se prepara por un proceso de dispersión de polímero que se describe en la presente.

Dado que los polímeros de dispersión no contienen tensoactivos o petróleo, los polímeros de dispersión son inocuos ambientalmente. Además, la ausencia de petróleo en los polímeros de dispersión indican que tales polímeros tienen un contenido de sustancias orgánicas volátiles (VOC, por sus siglas en inglés) virtualmente de cero, y reducen notablemente la demanda de oxígeno biológico (BOD, por sus siglas en inglés), la demanda de oxígeno y carbono (COD, por sus siglas en inglés) y el carbono orgánico total (COT) en comparación con los polímeros de emulsión inversa convencionales. Esta es otra ventaja ambiental de tales polímeros.

El término "ácido (met)acrílico" significa ácido acrílico o ácido metacrílico, o una sal del mismo.

El término "(met)acrilamida" significa acrilamida o metacrilamida.

El término "monómeros" significa un compuesto alílico, vinílico o acrílico polimerizable. El monómero puede ser aniónico, catiónico o no iónico. Se prefieren monómeros de vinilo, y los más preferidos son monómeros acrílicos.

El término "monómero no iónico" significa un monómero como se define en la presente el cual es eléctricamente neutro. Los monómeros hidrosolubles no iónicos representativos incluyen acrilamida, metacrilamida, N-metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-vinilformamida, N-vinilmetilacetamida, (Met)acrilato de dimetilhidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, N-terbutilacrilamida, N-metilolacrilamida, acetato de vinilo, acrilonitrilo, acrilato de 2-etilhexilo y similares.

El término "RSV" significa viscosidad específica reducida. Dentro de una serie de homólogos los cuales son sustancialmente lineales y están bien solvatados, las mediciones de "viscosidad específica reducida (RSV, por sus siglas en inglés)" para las soluciones de polímero diluida son una indicación de la longitud de cadena del polímero así como del peso molecular promedio, de acuerdo con Paul J. Flory, en "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, NY, © 1953, capítulo VII, "Determination of Molecular Weights", páginas 266-316. La RSV se mide a una concentración polimérica y temperatura dadas, y se calcula como sigue:

$$RSV = \frac{[(\eta/\eta_0) - 1]}{c}$$

donde

η = viscosidad de la solución de polímero

η_0 = viscosidad del solvente a la misma temperatura

c = concentración del polímero en solución.

Las unidades de concentración " c " son (gramos/100 ml o g/decilitro). Por lo tanto, las unidades de RSV son de dl/g. En esta solicitud de patente, se utiliza una solución de nitrato de sodio 1.0 a 0.125 molar para medir la RSV. La concentración de polímero en este solvente se mide a aproximadamente 0.045 g/dl. La RSV se mide a 30°C. Las viscosidades η y η_0 se miden utilizando un viscosímetro de dilución semimicro Cannon Ubbelohde, tamaño 75. El viscosímetro se monta en una posición perfectamente vertical, en un baño de temperatura constante que se ajusta a 30±0.02°C. El error inherente en el cálculo de RSV es de aproximadamente 2 dl/gramo. Cuando dos polímeros homólogos dentro de una serie tienen RSV similares, esta es una indicación de que tienen pesos moleculares similares.

MODALIDADES PREFERIDAS

La dispersión descrita en la presente se agrega a un fluido fracturante acuoso para reducir la fricción que resulta de flujo turbulento en el fluido fracturante acuoso en un proceso de fracturación en un campo petrolífero en donde el fluido fracturante se bombea a alta velocidad hacia

una formación subterránea. Las velocidades típicas para los fluidos fracturantes, las cuales generalmente se bombean a través de un tubo de 5 a 10 cm (2-4 pulgadas) varían de aproximadamente 1.5 m/seg a aproximadamente 24 m/seg (5-80 pies por segundo) o mayores, y de manera más común a aproximadamente 3 m/seg (10 pies por segundo).

Los polímeros de dispersión típicos de esta invención tienen las RSV de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 y contienen de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 por ciento de sustancias activas de polímero.

Los polímeros de esta invención tienen un peso molecular de aproximadamente 100,000, en donde el límite superior del peso molecular se limita únicamente por la solubilidad del polímero en el fluido fracturante. Los polímeros preferidos tienen un peso molecular de por lo menos un millón y los polímeros más preferidos tienen un peso molecular de por lo menos cinco millones.

Los fluidos fracturantes acuosos de esta invención incluyen agua fresca, salmueras que contienen cationes polivalentes que incluyen cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de amonio y cloruro de calcio, y fluidos fracturantes ácidos.

Se pueden agregar diversos aditivos al fluido fracturante para cambiar las propiedades físicas del fluido o

para servir con cierta función benéfica. Generalmente, se agrega un agente de apoyo tal como arena u otro material duro que sirve para mantener abiertas las fracturas después de la operación de fracturado. Además, se pueden agregar agentes de pérdida de fluido para sellar parcialmente las secciones más porosas de la formación de manera que la fractura se produzca en estratos menos porosos. También se pueden agregar agentes que aumenten la viscosidad de manera que el agente de apoyo se pueda dispersar dentro del fluido durante la inyección y se pueda transportar con mayor facilidad.

Otros aditivos del campo petrolífero que se pueden agregar al fluido fracturante incluyen sustancias para romper la emulsión, antiespumantes, inhibidores de incrustaciones, eliminadores de H_2S y de O_2 , biocidas, reductores de la tensión superficial, estabilizante de esquistos y arcilla, inhibidores de parafina/asfaleno e inhibidores de corrosión.

Los inhibidores de corrosión preferidos incluyen sales de amonio cuaternario, heterociclos sustituidos con alquilo, amidas e imidazolininas como se describe en la patente de E.U.A. No. 5,939,362, incorporada en la presente como referencia.

La composición del fluido fracturante se puede ajustar en base en el pozo o la formación particular que se va a fracturar. Por ejemplo, cuando se fracturan ciertas formaciones, puede desearse utilizar una alta concentración

de agente de apoyo, mientras que en otras formaciones se puede utilizar poco o nada de agente de apoyo.

En general, el polímero se agrega al fluido fracturante continuamente en una cantidad de aproximadamente 25 a aproximadamente 2500 ppm, de manera preferible de aproximadamente 50 a 1000 ppm, y de manera más preferible de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 ppm en base en el fluido fracturante acuoso.

El polímero de dispersión preferiblemente se aplica en el sitio de un producto dosificador y mezclador en el fluido fracturante. El polímero de dispersión se puede agregar al verterlo simplemente desde el envase a la corriente de fluido o se puede hacer con mucha precisión mediante la utilización de una bomba de desplazamiento positiva unida a un sistema de retroalimentación desde el flujómetro en el mezclador.

En un aspecto preferido de esta invención, el polímero de dispersión está constituido con aproximadamente 5 a aproximadamente 50 moles por ciento de uno o más monómeros no iónicos y de aproximadamente 95 a aproximadamente 50 moles por ciento de uno o más monómeros catiónicos que se seleccionan del grupo que consiste de acrilatos y metacrilatos de dialquilaminoalquilo y sus sales cuaternarias o de ácido.

En otro aspecto preferido, los monómeros catiónicos

se seleccionan de la sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de metilo y la sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de bencilo.

En otro aspecto preferido, el polímero de dispersión es el terpolímero de acrilamida/sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de metilo/sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de bencilo.

En otro aspecto preferido, el polímero de dispersión es el copolímero de acrilamida/sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de metilo.

En otro aspecto preferido, el polímero de dispersión está constituido de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 moles por ciento de uno o más monómeros no iónicos, y de aproximadamente 95 a aproximadamente 50 moles por ciento de uno o más monómeros aniónicos que se seleccionan del grupo que consiste de ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico y sales de los mismos.

En otro aspecto preferido, el polímero de dispersión es el copolímero de acrilamida/sal de sodio de ácido acrílico.

En otro aspecto preferido, el polímero de dispersión es un copolímero de acrilamida/ácido acrílico.

En otro aspecto preferido, el polímero de dispersión es un terpolímero de acrilamida/ácido acrílico/sal

de sodio de ácido acrílico.

En otro aspecto preferido, el polímero de dispersión tiene un peso molecular de por lo menos 1,000,000.

En otro aspecto preferido, el polímero de dispersión tiene un peso molecular de por lo menos 5,000,000.

En otro aspecto preferido, el fluido fracturante se selecciona del grupo que consiste de agua fresca, salmueras y ácidos acuosos.

En otro aspecto preferido, se agregan uno o más inhibidores de corrosión al fluido fracturante.

En otro aspecto preferido, el inhibidor de corrosión se selecciona del grupo que consiste de sales de amonio cuaternario, heterociclos sustituidos con alquilo, amidas e imidazolinás.

Lo anterior se puede comprender mejor con referencia a los siguientes ejemplos, los cuales se presentan para propósito de ilustración y no se pretende que limiten el alcance de esta invención.

Ejemplo 1

Se prueba el polímero en un ciclo de flujo circulante que consiste de un tanque de 189 l (50 galones), un agitador superior para el tanque, una bomba de recirculación y un circuito de acero inoxidable con un diámetro interior de 11 mm (0.43 pulgadas). Con la bomba y el agitador en funcionamiento, se agrega una cantidad medida de

polímero de dispersión al tanque, a las concentraciones que se muestran en la Tabla 1.

Se utilizan estos sistemas de fluido de base: agua corriente a 32°C (90°F), agua corriente a 4°C (40°F) y solución acuosa de HCl 15% a 27°C (80°F). Se registra como la línea de base la diferencia de presión (DP) de estos fluidos a través de 17.4 m (57 pies) de tubería a caudales de 9.5, 15, 23, 30 y 38 litros (2.5, 4, 6, 8 y 10 galones)/min, como la línea de base. La efectividad de un reductor de presión se representa por un porcentaje (%FR) en base en la cantidad de caída de presión (DP, por sus siglas en inglés) que produce la solución de polímero versus la caída de presión del fluido de base correspondiente.

En la Tabla 1 se resume el polímero, la dosificación, el fluido y la temperatura que se probaron. En las Tablas 2, 3 y 4 se incluye la eficacia del polímero.

En las Tablas 1 a 4, el polímero A son activos del terpolímero de acrilamida/sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de bencilo/sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de metilo (relación molar 65/15/20) en dispersión, RSV = 2.5 a 3.5 dl/g; el polímero B es 20% de activos de polímero de una dispersión de terpolímero de acrilamida/sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilo acrilato de bencilo/sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de metilo (relación molar

65/25/10) en dispersión, RSV = 15 a 25 .dl/g; polímero C es 15% de activos de polímero del copolímero de acrilamida/sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de metilo (relación molar 90/10) en dispersión, RSV = 13.5 a 21.0 dl/g; y el polímero D es 25% de activos de polímeros del terpolímero de acrilamida/ácido acrílico/acrilato de sodio (relación molar 70/25/5) en dispersión, RSV = 24.0 a 32.0 dl/g. Los polímeros A a D están disponibles de Ondeo Nalco Company, Naperville, IL.

Tabla 1

Polímeros representativos y fluidos de base probados para reducción de fricción

# de Experimento	Fluido base	Polímero	Concentración (%; v/v)
1	15% HCl @ 26°C (80°F)	Ninguno	
2	15% HCl @ 26°C (80°F)	A	0.15
3	15% HCl @ 26°C (80°F)	C	0.095
4	15% HCl @ 26°C (80°F)	A	0.075
17	15% HCl @ 26°C (80°F)	B	0.075
5	32°C (90°F) H ₂ O	Ninguno	
6	32°C (90°F) H ₂ O	A	0.16
7	32°C (90°F) H ₂ O	D	0.023
8	32°C (90°F) H ₂ O	C	0.19
9	32°C (90°F) H ₂ O	B	0.14
10	4.4°C (40°F) H ₂ O	Ninguno	
13	4.4°C (40°F) H ₂ O	B	0.112
14	4.4°C (40°F) H ₂ O	A	0.1127
15	4.4°C (40°F) H ₂ O	C	0.14

Tabla 2

Desempeño de los polímeros de dispersión como reductores de fricción en ácido clorhídrico 15%

	1	2		3		4		17	
	(Blanco)	(Polímero A)		(Polímero C)		(Polímero A)		(Polímero B)	
Tasa	DP	DP	% FR	DP	% FR	DP	% FR	DP	% FR
(gpm)	(psi)	(psi)		(psi)		(psi)		(psi)	
2.5	9.2	2.7	70.4	4.3	53.4	3.7	59.9	3.8	58.7
4.0	20.8	6.7	67.6	8.0	61.6	7.4	64.6	7.8	62.5
6.0	42.7	12.0	71.9	13.5	68.4	13.4	68.5	13.6	68.2
8.0	70.2	18.8	73.3	20.2	71.3	20.7	70.5	20.5	70.8
10.0	105.8	25.7	75.7	27.9	73.6	30.0	71.6	28.7	72.8

Como se muestra en la Tabla 2, los polímeros catiónicos tienen grados diferentes de carga catiónica y de composición monomérica muestran eficacia como reductores de fricción en una solución de ácido clorhídrico 15%. Los datos también indican que a una velocidad de flujo mayor, en donde la turbulencia es más prolongada, es mayor el beneficio de tener un polímero en el fluido.

Tabla 3

Desempeño de los polímeros de dispersión como reductores de fricción en agua corriente a 32°C (90°F)

	5 (Blanco)	6 (Polímero A)		7 (Polímero D)		8 (Polímero C)		9 (Polímero B)	
Tasa (gpm)	DP (psi)	DP (psi)	% FR	DP (psi)	% FR	DP (psi)	% FR	DP (psi)	% FR
2.5	7.9	1.8	77.3	6.2	22.1	3.3	58.1	3.5	56.3
4.0	18.0	4.6	73.4	14.2	21.3	6.6	63.1	5.7	62.7
6.0	38.1	9.2	75.8	35.1	7.8	12.0	68.6	11.9	68.8
8.0	63.6	17.3	72.8	59.7	6.2	18.6	70.7	18.0	71.6
10.0	92.2	24.2	73.8	84.7	8.2	25.4	72.5	25.0	72.9

Como se muestra en la Tabla 3, el agua fresca relativamente tibia, la cual simula las condiciones de agua corrientes en tiempo de verano, todos los polímeros muestran eficacia.

Tabla 4

Desempeño de los polímeros de dispersión como un reductor de fricción en agua corriente a 4.4°C (40°F)

	10 (Blanco)	13 (Polímero B)		14 (Polímero A)		15 (Polímero C)	
Tasa (gpm)	DP (psi)	DP (psi)	% FR	DP (psi)	% FR	DP (psi)	% FR
2.5	10.1	5.2	48.6	5.2	48.6	8.9	12.2
4.0	22.7	9.2	59.4	9.0	60.4	8.7	61.5
6.0	45.8	15.8	65.5	16.7	65.8	15.6	68.1
8.0	74.9	24.1	67.9	23.8	68.2	23.7	68.4
10.0	110.2	33.1	70.0	33.4	69.7	33.8	69.4

Como se muestra en la Tabla 4, el agua fresca relativamente fría, la cual simula las condiciones de agua corriente en tiempo de invierno, todos los polímeros muestran eficacia.

Aunque esta invención se ha descrito con detalle con el propósito de ilustración, debe entenderse que tales detalles son únicamente para este propósito y que se pueden realizar en la misma numerosas modificaciones, alteraciones y cambios por aquellos expertos en la técnica sin apartarse del espíritu y alcance de la invención, excepto como puede ser limitado por las reivindicaciones. Todos los cambios que entren dentro del significado y alcance de equivalencia de las reivindicaciones se considera como abarcado dentro de su alcance.

REIVINDICACIONES

1. Un método para reducir la fricción que resulta del flujo turbulento en un fluido fracturante acuoso en un proceso de fracturación en un campo petrolífero, caracterizado porque comprende agregar al fluido fracturante acuoso una cantidad eficaz reductora de fricción de uno o más polímeros de dispersión, en donde el polímero de dispersión está constituido por 5 a 95 moles por ciento de uno o más monómeros no iónicos y de 95 a 5 moles por ciento de uno o más monómeros catiónicos o aniónicos, y que tiene un peso molecular de por lo menos 100,000.

2. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de dispersión está constituido de 5 a 50 moles por ciento de uno o más monómeros no iónicos y de 95 a 50 moles por ciento de uno o más monómeros catiónicos que se seleccionan del grupo que consiste de acrilatos y metacrilatos de dialquilaminoalquilo y sus sales cuaternarias o de ácido.

3. El método de la reivindicación 2, caracterizado porque los monómeros catiónicos se seleccionan de la sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de metilo y la sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de bencilo.

4. El método de la reivindicación 3,

caracterizado porque el polímero de dispersión es el terpolímero de acrilamida/sal cuaternaria de cloruro de dimetialminoetilacrilato de metilo/sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de bencilo.

5. El método de la reivindicación 3, caracterizado porque el polímero de dispersión es el copolímero de acrilamida/sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de metilo.

6. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de dispersión está constituido de 5 a 50 moles por ciento de uno o más monómeros no iónicos y de 95 a 50 moles por ciento de uno o más monómeros aniónicos que se seleccionan del grupo que consiste de ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, y sales de los mismos.

7. El método de la reivindicación 6, caracterizado porque el polímero de dispersión es el copolímero de acrilamida/sal de sodio del ácido acrílico.

8. El método de la reivindicación 6, caracterizado porque el polímero de dispersión es acrilamida/ácido acrílico.

9. El método de la reivindicación 6, caracterizado porque el polímero de dispersión es el terpolímero de acrilamida/ácido acrílico/sal de sodio del ácido acrílico.

10. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de dispersión tiene un peso molecular de por lo menos 1,000,000.

11. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de dispersión tiene un peso molecular de por lo menos 5,000,000.

12. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el fluido fracturante se selecciona del grupo que consiste de agua fresca, salmueras y ácidos acuosos.

13. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque además comprende agregar uno o más inhibidores de corrosión al fluido fracturante.

14. El método de la reivindicación 11, caracterizado porque el inhibidor de corrosión se selecciona del grupo que consiste de sales de amonio cuaternarias, heterociclos sustituidos con alquilo, amidas e imidazolinas.

72
69

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION [x]

MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente [X] 1
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [X] 1
- ◆ Descripción de la invención [X] 42
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas [X] 2

COMPLETA [X]

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de 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 []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable

Fecha _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION

73
70
fecha de ingreso a fase nacional: 03/11/2004

No. SOLICITUD INTERNACIONAL :

PCT/US03/10260

fecha Solic. Interna: 03/04/2003.

(21) No. SOLICITUD: 04-97180.

(51) INT. CL.: E21B 43/26

(22) FECHA DE PRESENTACIÓN: 29-09-2004

(71) SOLICITANTE: NALCO ENERGY SERVICES L.P.

(30) PRIORIDAD:

(31) No. DE SOLICITUD: 10/115,852

(72) INVENTOR/ES: BLAIR, Cecil, C; CHANG, Kin-Tai; TREYIG, Duane, S. y GERKEN, Kurt S.

(32) FECHA DE PRESENTACIÓN: 03-04-2002

(33) PAÍS: US

(74) REPRESENTANTE LEGAL: ALICIA LLOREDA RICAURTE

(54) TÍTULO:

"USO DE POLIMEROS DE DISPERSION COMO REDUCTORES DE FRICCION EN FLUIDOS FRACTURANTES ACUOSOS"

(57) RESUMEN:

Publicación Interna: W003/085232

Reivindicación número 1.-

fecha Public. Interna: 16/10/2003.

Un método para reducir la fricción que resulta del flujo turbulento en un fluido fracturante acuoso en un proceso de fracturación en un campo petrolífero, caracterizado porque comprende agregar al fluido fracturante acuoso una cantidad eficaz reductora de fricción de uno o más polímeros de dispersión, en donde el polímero de dispersión está constituido por 5 a 95 moles por ciento de uno o más monómeros no iónicos y de 95 a 5 moles por ciento de uno o más monómeros catiónicos o aniónicos, y que tiene un peso molecular de por lo menos 100,000.

REIVINDICACIONES

1. Un método para reducir la fricción que resulta del flujo turbulento en un fluido fracturante acuoso en un proceso de fracturación en un campo petrolífero, caracterizado porque comprende agregar al fluido fracturante acuoso una cantidad eficaz reductora de fricción de uno o más polímeros de dispersión, en donde el polímero de dispersión está constituido por 5 a 95 moles por ciento de uno o más monómeros no iónicos y de 95 a 5 moles por ciento de uno o más monómeros catiónicos o aniónicos, y que tiene un peso molecular de por lo menos 100,000.

2. El método de la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de dispersión está constituido de 5 a 50 moles por ciento de uno o más monómeros no iónicos y de 95 a 50 moles por ciento de uno o más monómeros catiónicos que se seleccionan del grupo que consiste de acrilatos y metacrilatos de dialquilaminoalquilo y sus sales cuaternarias o de ácido.

3. El método de la reivindicación 2, caracterizado porque los monómeros catiónicos se seleccionan de la sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de metilo y la sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de bencilo.

4. El método de la reivindicación 3,

75
72

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

2020
Bogotá D C

Doctor(a)
ALICIA LLOREDA RICAURTE
Apoderado(a)
NALCO ENERGY SERVICES, L.P.

Oficio N°
00588

ASUNTO:

Radicación N°	04-97180
Solicitud internacional	PCT/US03/10260
Fecha inicio fase nacional	03/11/2004
Trámite	011
Evento	379
Actuación	430
Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- La solicitud no contiene copia del documento en que consta la cesión del derecho de patente del inventor al solicitante o a su causante (Art. 26-k Decisión 486).
- La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando éste fuere una persona jurídica.
- El solicitante debe presentar un nuevo título, que permita identificar la materia de la cual trata la solicitud, ya que el relacionado no se encuentra con la precisión necesaria para identificar claramente el objeto de la solicitud de patente (Regla 4.3 PCT, Art. 27, 27 Decisión 486, Circular Única 5.2.9).

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


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

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

15 OCT. 2004

202044

Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 Pisos 2, 5, 7 y 10
Conmutador: 3 820840 Fax: 3 505220
Sede CAN: Tr. 40A No. 38-50 3153265 al 69
Fax: 3 505220. Línea 9800-910 165
Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co
Bogotá D.C. - Colombia