



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

05-9450

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO Agente Inhibidor de Hidratación de
Esquistos y método de uso

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL E 21B 21/00

71. SOLICITANTE M-I L.L.C.

DOMICILIO Houston, Texas. Estados Unidos.

74. APODERADO Dilia Maria Rodriguez D' Aleman

22. BOGOTA, D.C., Feb. 1/05

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1) SOLICITUD DE:			
☒ Patente de invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☐ Capítulo I.		☒ Capítulo II.	
2) SOLICITANTE (71)	Nombre: M-I L.L.C. Dirección: 5950 North Course Drive, Houston, TX 77072-1698 Estados Unidos Nacionalidad o domicilio: Houston, Texas, Estados Unidos Lugar de constitución: Texas, Estados Unidos		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT: ☒ C.E. ☐ OTRO ☐ Cual _____ NÚMERO _____
	Teléfono: _____ Fax: _____ E. Mail: _____		
3) REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN Dirección: Carrera 11 N°. 93-43 Of. 404 Bogotá D.C. Teléfono: 6350835 Fax: 6350824 E. Mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ NÚMERO: 41.654.882 TP: 20824 CSJ
4) INVENTOR (ES) (72)	Nombre: 1. PATEL, Arvind D.; 2. STAMATAKIS, Emanuel; 3. DAVIS, Eric; 4. CLIFFE, Steve Dirección: 1. 11038 Watson Mill Court, Sugar Land, Texas 77478 USA 2. 13911 Darby Cove, Houston, TX 77077 USA; 3. 7522 San Lucas Dr., Houston, TX 77083; 4. 14, William Mackle Avenue, Kincardineshire, Scotland, Stonehaven AB39 2PQ, Gran Bretaña Nacionalidad o Domicilio: 1 a 3 Estadounidenses; 4. Inglés		
5) PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/US2003/021717 Fecha: Julio 14, 2003 Publicación Internacional No. WO 2004/007897 A2 Fecha: Enero 22, 2004			
6) Título (54) AGENTE INHIBIDOR DE HIDRATACIÓN DE ESQUISTO Y MÉTODO DE USO			
7) Clasificación internacional: E21B			
8) PRIORIDAD	33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☒ NO ☐	Estados Unidos	Julio 15, 2002	10/195,686
9) Comprobante de pago N°: 05-3,063 Fecha: Enero 13, 2005			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta página			

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

P-613 2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radiciacion : 05003430 00000000 Folios: 117
Fecha (MM): 2005-02-03 16:26:07
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 03 - 3,063
FECHA : ENERO 13 DE 2005

==== CONSIGNACION ====

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CLARKE MUDET Y CO. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	28030761	13/01/2005	2,733,000.00

==== CONCEPTO ====

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
		TOTAL :	\$ 443,000.00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

10)

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☐ Poderes, si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar 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
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12 y 6 x 6 cm
- ☐ 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.
- ☐ Otros

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:

12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALÉMAN

FIRMA:

C.C. 41.654.882 de Bogotá TP-20824 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta página



P.613

4

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

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
22 January 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2004/007897 A2

- (51) International Patent Classification: E21B
- (21) International Application Number: PCT/US2003/021717
- (22) International Filing Date: 14 July 2003 (14.07.2003)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 10/195,686 15 July 2002 (15.07.2002) US
- (71) Applicant: M-I L.L.C. [US/US]; 5950 North Course Drive, Houston, TX 77072-1698 (US).
- (72) Inventors: PATEL, Arvind D.; 11038 Watson Mill Court, Sugar Land, TX 77478 (US). STAMATAKIS, Emanuel; 13911 Darby Cove, Houston, TX 77077 (US). DAVIS, Eric; 7522 San Lucas Dr., Houston, TX 77083 (US). CLIFFE, Steve; 14, William Mackie Avenue, Kincardineshire, Scotland, Stonehaven AB39 2PQ (GB).
- (74) Agent: WHITE, Carter J.; HOWREY SIMON ARNOLD & WHITE LLP, 750 Bering Drive, Houston, TX 77057-2198 (US).
- (81) Designated States (national): AR, 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, GR, 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, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, 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, SE, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published: — without international search report and to be republished upon receipt of that report
- 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 2004/007897 A2

(54) Title: SHALE HYDRATION INHIBITION AGENT AND METHOD OF USE

(57) Abstract: A water-base drilling fluid for use in drilling wells through a formation containing a shale which swells in the presence of water. The drilling fluid preferably includes: an aqueous based continuous phase, a weight material, and a shale hydration inhibition agent having the formula: $H_2N - R - [OR']_x - Y - [H + B]_n$ in which R and R' are alkylene groups having 1 to 6 carbon atom and x is a value from about 1 to about 25. The Y group should be an amine or alkoxy group, preferably a primary amine or a methoxy group. The acid H + B- is a protic acid selected from the group consisting of inorganic acids and organic acids, illustrative examples of which include: hydrochloric, hydrobromic, sulfuric, phosphoric, nitric, boric, perchloric, formic, acetic, halogenated acetic, propionic, butyric, maleic, fumaric, glycolic, lactic, citric and combinations of these. The shale hydration inhibition agent should be present in sufficient concentration to reduce the swelling of the shale. Also inclusive of the present invention is a method of reducing the swelling of shale clay encountered during the drilling of a subterranean well, the method comprising circulating in the well a water-base drilling fluid formulated in accordance with the present invention.

SHALE HYDRATION INHIBITION AGENT AND METHOD OF USE

Priority is claimed of U.S. application number 09/709,962 filed 10 November 2000 and co-pending U.S. application number 09/884,013, filed June 18, 2001 that second of which in turn claims priority of 09/709,962 filed 10 November 2000 and 09/503,558 file February 11, 2000.

5 BACKGROUND OF THE INVENTION

In rotary drilling of subterranean wells numerous functions and characteristics are expected of a drilling fluid. A drilling fluid should circulate throughout the well and carry cuttings from beneath the bit, transport the cuttings up the annulus, and allow their separation at the surface. At the same time, the drilling fluid is expected to cool and clean the drill bit, reduce
10 friction between the drill string and the sides of the hole, and maintain stability in the borehole's uncased sections. The drilling fluid should also form a thin, low permeability filter cake that seals openings in formations penetrated by the bit and act to reduce the unwanted influx of formation fluids from permeable rocks.

Drilling fluids are typically classified according to their base material. In oil base fluids,
15 solid particles are suspended in oil, and water or brine may be emulsified with the oil. The oil is typically the continuous phase. In water base fluids, solid particles are suspended in water or brine, and oil may be emulsified in the water. The water is typically the continuous phase. Pneumatic fluids are a third class of drilling fluids in which a high velocity stream of air or natural gas removes drill cuttings.

20 Three types of solids are usually found in water base drilling fluids: 1) clays and organic colloids added to provide necessary viscosity and filtration properties; 2) heavy minerals whose function is to increase the drilling fluid's density; and 3) formation solids that become dispersed in the drilling fluid during the drilling operation.

The formation solids that become dispersed in a drilling fluid are typically the cuttings
25 produced by the drill bit's action and the solids produced by borehole instability. Where the formation solids are clay minerals that swell, the presence of either type of formation solids in the drilling fluid can greatly increase drilling time and costs.

Clay minerals are generally crystalline in nature. The structure of a clay's crystals determines its properties. Typically, clays have a flaky, mica-type structure. Clay flakes are
30 made up of a number of crystal platelets stacked face-to-face. Each platelet is called a unit layer, and the surfaces of the unit layer are called basal surfaces.

A unit layer is composed of multiple sheets. One sheet is called the octahedral sheet, it is composed of either aluminum or magnesium atoms octahedrally coordinated with the oxygen atoms of hydroxyls. Another sheet is called the tetrahedral sheet. The tetrahedral sheet consists of silicon atoms tetrahedrally coordinated with oxygen atoms.

5 Sheets within a unit layer link together by sharing oxygen atoms. When this linking occurs between one octahedral and one tetrahedral sheet, one basal surface consists of exposed oxygen atoms while the other basal surface has exposed hydroxyls. It is also quite common for two tetrahedral sheets to bond with one octahedral sheet by sharing oxygen atoms. The resulting structure, known as the Hoffman structure, has an octahedral sheet that is sandwiched between
10 the two tetrahedral sheets. As a result, both basal surfaces in a Hoffman structure are composed of exposed oxygen atoms.

The unit layers stack together face-to-face and are held in place by weak attractive forces. The distance between corresponding planes in adjacent unit layers is called the c-spacing. A clay crystal structure with a unit layer consisting of three sheets typically has a c-spacing of
15 about 9.5×10^{-7} mm.

In clay mineral crystals, atoms having different valences commonly will be positioned within the sheets of the structure to create a negative potential at the crystal surface. In that case, a cation is adsorbed on the surface. These adsorbed cations are called exchangeable cations because they may chemically trade places with other cations when the clay crystal is suspended
20 in water. In addition, ions may also be adsorbed on the clay crystal edges and exchange with other ions in the water.

The type of substitutions occurring within the clay crystal structure and the exchangeable cations adsorbed on the crystal surface greatly affect clay swelling, a property of primary importance in the drilling fluid industry. Clay swelling is a phenomenon in which water
25 molecules surround a clay crystal structure and position themselves to increase the structure's c-spacing thus resulting in an increase in volume. Two types of swelling may occur.

Surface hydration is one type of swelling in which water molecules are adsorbed on crystal surfaces. Hydrogen bonding holds a layer of water molecules to the oxygen atoms exposed on the crystal surfaces. Subsequent layers of water molecules align to form a quasi-
30 crystalline structure between unit layers which results in an increased c-spacing. Virtually all types of clays swell in this manner.

Osmotic swelling is a second type of swelling. Where the concentration of cations between unit layers in a clay mineral is higher than the cation concentration in the surrounding water, water is osmotically drawn between the unit layers and the c-spacing is increased. Osmotic swelling results in larger overall volume increases than surface hydration. However, only certain clays, like sodium montmorillonite, swell in this manner.

Exchangeable cations found in clay minerals are reported to have a significant impact on the amount of swelling that takes place. The exchangeable cations compete with water molecules for the available reactive sites in the clay structure. Generally cations with high valences are more strongly adsorbed than ones with low valences. Thus, clays with low valence exchangeable cations will swell more than clays whose exchangeable cations have high valences.

In the North Sea and the United States Gulf Coast, drillers commonly encounter argillaceous sediments in which the predominant clay mineral is sodium montmorillonite (commonly called "gumbo shale"). Sodium cations are predominately the exchangeable cations in gumbo shale. As the sodium cation has a low positive valence (i.e. formally a +1 valence), it easily disperses into water. Consequently, gumbo shale is notorious for its swelling.

Clay swelling during the drilling of a subterranean well can have a tremendous adverse impact on drilling operations. The overall increase in bulk volume accompanying clay swelling impedes removal of cuttings from beneath the drill bit, increases friction between the drill string and the sides of the borehole, and inhibits formation of the thin filter cake that seals formations. Clay swelling can also create other drilling problems such as loss of circulation or stuck pipe that slow drilling and increase drilling costs. Thus, given the frequency in which gumbo shale is encountered in drilling subterranean wells, the development of a substance and method for reducing clay swelling remains a continuing challenge in the oil and gas exploration industry.

One method to reduce clay swelling is to use salts in drilling fluids. Salts generally reduce the swelling of clays. However, salts flocculate the clays resulting in both high fluid losses and an almost complete loss of thixotropy. Further, increasing salinity often decreases the functional characteristics of drilling fluid additives.

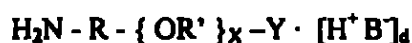
Another method for controlling clay swelling is to use organic shale inhibitor molecules in drilling fluids. It is believed that the organic shale inhibitor molecules are adsorbed on the surfaces of clays with the added organic shale inhibitor competing with water molecules for clay reactive sites and thus serve to reduce clay swelling.

Organic shale inhibitor molecules can be either cationic, anionic, or nonionic. Cationic organic shale inhibitors dissociate into organic cations and inorganic anions, while anionic organic shale inhibitors dissociate into inorganic cations and organic anions. Nonionic organic shale inhibitor molecules do not dissociate.

5 It is important that the driller of subterranean wells be able to control the rheological properties of drilling fluids by using additives, including organic shale inhibitor molecules. In the oil and gas industry today it is desirable that additives work both onshore and offshore and in fresh and salt water environments. In addition, as drilling operations impact on plant and animal life, drilling fluid additives should have low toxicity levels and should be easy to handle and to
10 use to minimize the dangers of environmental pollution and harm to operators. Any drilling fluid additive should also provide desirable results but should not inhibit the desired performance of other additives. The development of such additives will help the oil and gas industry to satisfy the long felt need for superior drilling fluid additives which act to control the swelling of the clay and drilled formations without adversely effecting the rheological properties of drilling
15 fluids. The present invention addresses this need.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention is generally directed to a water-base drilling fluid for use in drilling wells through a formation containing a shale clay which swells in the presence of water. The inventive drilling fluid includes: an aqueous based continuous phase; a weight material; and a
20 shale hydration inhibition agent. Preferably the shale hydration inhibition agent has a formula:



in which R and R' are alkylene groups having 1 to 6 carbon atoms and x is a value from about 1
25 to about 25. The Y group may be an amine or alkoxy group, preferably a primary amine or a methoxy group. The $\text{H}^+ \text{B}^-$ may be a Bronsted-Lowery protic acid that may be either organic or inorganic in nature. The value of d varies greatly depending upon the amount of acid added, the pKa of the acid and the pKb of the amine base and the overall pH of the drilling mud. Typically the value of d is less than or equal to 2. The shale hydration inhibition agent should be present in
30 a sufficient concentration to reduce the swelling of gumbo shale or other hydrophilic rocks encountered during the drilling of wells with the inventive drilling fluid. The alkylene groups, R

and R' may be the same or they may be different from each other and may include a mixture of alkylene groups. That is to say that R and R' may have a mixture of a different number of carbon atoms.

Another illustrative embodiment of the present invention is a water-base drilling fluid as described above in which the shale hydration inhibition agent may be selected from:



10



and mixtures of these. The $\text{H}^+ \text{B}^-$ may be a Bronsted-Lowery protic acid that may be either organic or inorganic in nature. The value of d varies greatly depending upon the amount of acid added, the pKa of the acid and the pKb of the amine base and the overall pH of the drilling mud. Typically the value of d is less than or equal to 2. As with the previously described drilling fluid, the hydration inhibition agent should be present in the drilling fluid in sufficient concentrations to reduce the swelling of the clay.

Further the shale hydration inhibition agents should preferably be characterized by a relatively low toxicity as measured by the Mysid shrimp test and compatibility with anionic drilling fluid components that may be present in the drilling fluid. The United States Environmental Protection Agency has specified a Mysid shrimp bioassay as the means for assessing marine aquatic toxicity of drilling fluids. A detailed account of the procedure for measuring toxicity of drilling fluids is described in Duke, T.W., Parrish, P.R.; "Acute Toxicity of Eight Laboratory Prepared Generic Drilling Fluids to Mysids (Mysidopsis)" 1984 EPA-600 / 3-84-067, the subject matter of which is incorporated herein by reference.

For purposes of understanding the term "low toxicity" within the context of this application, the term refers to a drilling fluid with an LC50 of greater than 30,000 ppm by the Mysid shrimp test. Although 30,000 has been the number used for purposes of evaluation it should not be considered a limitation on the scope of this invention. Rather, the tests provide a context for use of the term "low toxicity" as used in the present invention which will be readily

30

understood by those with ordinary skill in the art. Other LC50 values may be viable in various environmental settings. An LC50 value of greater than 30,000 has been equated to an "environmentally compatible" product.

The drilling fluids of the present invention preferably have an aqueous based continuous
5 phase selected from: fresh water, sea water, brine, mixtures of water and water soluble organic compounds and mixtures thereof. In addition such a drilling fluid may further contain a fluid loss control agent selected from the group of organic synthetic polymers, biopolymers and sized particle diatomaceous earth, and mixtures thereof. It is in the scope of the present invention that the drilling fluid may further contain an encapsulating agent such as one preferably selected from
10 the group consisting of organic and inorganic polymers and mixtures thereof. A weight material may also be included in the formulation of the drilling fluid with the weighting agent preferably being selected from the group of barite, hematite, iron oxide, calcium carbonate, magnesium carbonate, soluble and insoluble organic and inorganic salts, and combinations thereof.

Also inclusive within the present invention is a method of reducing the swelling of shale
15 clay in a well comprising circulating in the well a water-base drilling fluid formulated in accordance with the present invention.

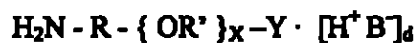
These and other features of the present invention are more fully set forth in the following description of illustrative embodiments of the invention.

DESCRIPTION OF ILLUSTRATIVE EMBODIMENTS

20 The present invention is directed to a water-base drilling fluid for use in drilling wells through a formation containing a shale which swells in the presence of water. Generally the drilling fluid of the present invention includes a weight material, a shale hydration inhibition agent and an aqueous continuous phase. As disclosed below, the drilling fluids of the present invention may also include additional components, such as fluid loss control agents, bridging
25 agents, lubricants, anti-bit balling agents, corrosion inhibition agents, surfactants and suspending agents and the like which may be added to an aqueous based drilling fluid.

The shale hydration inhibition agent of the present invention is preferably the protic acid salt of polyoxyalkylenediamines and monoamines which inhibits the swelling of shale that may be encountered during the drilling process. Preferably the alkylene group is a straight chain
30 alkylene, that may be the same (i.e. all ethylene units) different (i.e. methylene, ethylene, propylene, etc.) or mixtures of alkylene groups. However, branched alkylene group can also be

used. While a variety of members of this group may serve as shale inhibition agents, we have found that compounds having the general formula



in which R and R' are alkylene groups having 1 to 6 carbon atoms and in which the R and R' groups may be the same or different from each other or mixtures of alkylene groups are effective as shale hydration inhibitors. The Y group should be an amine or alkoxy group, preferably a primary amine or a methoxy group.

The $\text{H}^+ \text{B}^-$ is a Bronsted-Lowery protic acid that may be either organic or inorganic in nature. The value of d varies greatly depending upon the amount of acid added, the pKa of the acid and the pKb of the amine base and the overall pH of the drilling mud. Typically the value of d is less than or equal to 2. The important property in the selection of the acid is that it be capable of at least partially protonating one or more of the proton accepting moieties of the amine compound. Illustrative examples of suitable protic acids include hydrochloric, hydrobromic, sulfuric, phosphoric, nitric, boric, perchloric, formic, acetic, halogenated acetic, propionic, butyric, maleic, fumaric, glycolic, lactic, citric and combinations of these. One of skill in the art should understand and appreciate that the conjugate base B^- in the shale inhibitor formulation shown above will be directly influenced by the selection of the acid or mixture of acids utilized to neutralize the amine starting materials. Further it also should be appreciated that the concentration of the amine salt verse that of the free amine depends upon many factors including the pKa of the acid, the pKb of the base and the pH of the mud formulation. Given such information however, one of skill in the art should be able to readily be able to calculate the relative ratios of unprotonated amine to protonated amine in the mud formulation.

The value of x has been found to be a factor in the ability of the shale hydration inhibitors to carry out their desired role. The value of x may be a whole number or fractional number that reflects the average molecular weight of the compound. In one embodiment of the present invention x may have a value from about 1 to about 25 and preferably have a value between about 1 and about 10.

The important property in the selection of the shale inhibition agents of the present invention is that the selected compounds or mixture of compounds should provide effective inhibition of shale hydration when the shale is exposed to the drilling fluid.

In one preferred illustrative embodiment of the present invention the shale hydration inhibition agent may be selected from:



10



and mixtures of these, and similar compounds.

The $\text{H}^+ \text{B}^-$ is a Bronsted-Lowery protic acid that may be either organic or inorganic in nature. The value of d varies greatly depending upon the amount of acid added, the pKa of the acid and the pKb of the amine base and the overall pH of the drilling mud. Typically the value of d is less than or equal to 2. The important property in the selection of the acid is that it be capable of at least partially protonating one or more of the proton accepting moieties of the amine compound. Illustrative examples of suitable protic acids include hydrochloric, hydrobromic, sulfuric, phosphoric, nitric, boric, perchloric, formic, acetic, halogenated acetic, propionic, butyric, maleic, fumaric, glycolic, lactic, citric and combinations of these. One of skill in the art should understand and appreciate that the conjugate base B^- in the shale inhibitor formulation shown above will be directly influenced by the selection of the acid or mixture of acids utilized to neutralize the amine starting materials. Further it also should be appreciated that the concentration of the amine salt verse that of the free amine depends upon many factors including the pKa of the acid, the pKb of the base and the pH of the mud formulation. Given such information however, one of skill in the art should be able to readily be able to calculate the relative ratios of unprotonated amine to protonated amine in the mud formulation.

The shale hydration inhibition agent should be present in sufficient concentration to reduce either or both the surface hydration based swelling and/or the osmotic based swelling of the shale. The exact amount of the shale hydration inhibition agent present in a particular

30

drilling fluid formulation can be determined by a trial and error method of testing the combination of drilling fluid and shale formation encountered. Generally however, the shale hydration inhibition agent of the present invention may be used in drilling fluids in a concentration from about 1 to about 18 pounds per barrel (lbs/bbl or ppb) and more preferably in
5 a concentration from about 2 to about 12 pounds per barrel of drilling fluid.

In addition to the inhibition of shale hydration by the shale hydration inhibition agent, other properties are beneficially achieved. In particular it has been found that the shale hydration inhibition agents of the present invention may also be further characterized by their compatibility with other drilling fluid components, tolerant to contaminants, temperature
10 stability and low toxicity. These factors contribute to the concept that the shale hydration inhibition agents of the present invention may have broad application both in land based drilling operations as well as offshore drilling operations.

The drilling fluids of the present invention include a weight material in order to increase the density of the fluid. The primary purpose for such weighting materials is to increase the
15 density of the drilling fluid so as to prevent kick-backs and blow-outs. One of skill in the art should know and understand that the prevention of kick-backs and blow-outs is important to the safe day to day operations of a drilling rig. Thus the weight material is added to the drilling fluid in a functionally effective amount largely dependent on the nature of the formation being drilled.

Weight materials suitable for use in the formulation of the drilling fluids of the present
20 invention may be generally selected from any type of weighting materials be it in solid, particulate form, suspended in solution, dissolved in the aqueous phase as part of the preparation process or added afterward during drilling. It is preferred that the weight material be selected from the group including barite, hematite, iron oxide, calcium carbonate, magnesium carbonate, organic and inorganic salts, and mixtures and combinations of these compounds and similar such
25 weight materials that may be utilized in the formulation of drilling fluids.

The aqueous based continuous phase may generally be any water based fluid phase that is compatible with the formulation of a drilling fluid and is compatible with the shale hydration inhibition agents disclosed herein. In one preferred embodiment, the aqueous based continuous phase is selected from: fresh water, sea water, brine, mixtures of water and water soluble organic
30 compounds and mixtures thereof. The amount of the aqueous based continuous phase should be sufficient to form a water based drilling fluid. This amount may range from nearly 100% of the

drilling fluid to less than 30 % of the drilling fluid by volume. Preferably, the aqueous based continuous phase is from about 95 to about 30 % by volume and preferably from about 90 to about 40 % by volume of the drilling fluid.

In addition to the other components previously noted, materials generically referred to as gelling materials, thinners, and fluid loss control agents, are optionally added to water base drilling fluid formulations. Of these additional materials, each can be added to the formulation in a concentration as rheologically and functionally required by drilling conditions. Typical gelling materials used in aqueous based drilling fluids are bentonite, sepiolite, clay, attapulgite clay, anionic high-molecular weight polymer and biopolymers.

Thinners such as lignosulfonates are also often added to water-base drilling fluids. Typically lignosulfonates, modified lignosulfonates, polyphosphates and tannins are added. In other embodiments, low molecular weight polyacrylates can also be added as thinners. Thinners are added to a drilling fluid to reduce flow resistance and control gelation tendencies. Other functions performed by thinners include reducing filtration and filter cake thickness, counteracting the effects of salts, minimizing the effects of water on the formations drilled, emulsifying oil in water, and stabilizing mud properties at elevated temperatures.

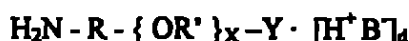
A variety of fluid loss control agents may be added to the drilling fluids of the present invention that are generally selected from a group consisting of synthetic organic polymers, biopolymers, and mixtures thereof. The fluid loss control agents such as modified lignite, polymers, modified starches and modified celluloses may also be added to the water base drilling fluid system of this invention. In one embodiment it is preferred that the additives of the invention should be selected to have low toxicity and to be compatible with common anionic drilling fluid additives such as polyanionic carboxymethylcellulose (PAC or CMC), polyacrylates, partially-hydrolyzed polyacrylamides (PHPA), lignosulfonates, xanthan gum, mixtures of these and the like.

The drilling fluid of the present invention may further contain an encapsulating agent generally selected from the group consisting of synthetic organic, inorganic and bio-polymers and mixtures thereof. The role of the encapsulating agent is to absorb at multiple points along the chain onto the clay particles, thus binding the particles together and encapsulating the cuttings. These encapsulating agents help improve the removal of cuttings with less dispersion of the cuttings into the drilling fluids. The encapsulating agents may be anionic, cationic, amphoteric, or non-ionic in nature.

Other additives that could be present in the drilling fluids of the present invention include products such as lubricants, penetration rate enhancers, defoamers, corrosion inhibitors and loss circulation products. Such compounds should be known to one of ordinary skill in the art of formulating aqueous based drilling fluids.

5 The use of the above disclosed drilling fluids is contemplated as being within the scope of the present invention. Such use would be conventional to the art of drilling subterranean wells and one having skill in the art should appreciate such processes and applications.

Thus one embodiment of the present invention may include a method of reducing the swelling of shale clay in a well, involving circulating in the well a water-base drilling fluid formulated in accordance with the present disclosure. Preferably such a fluid would include: an aqueous based continuous phase, a weight material and a shale hydration inhibition agent having the formula:



15

As noted above, R and R' are alkylene groups having 1 to 6 carbon atoms and x should have a value from about 1 to about 25. Preferably x has a value between about 1 and about 10. The Y group should be an amine or alkoxy group, preferably a primary amine or a methoxy group. Further the drilling fluid should include the shale hydration inhibition agent present in sufficient concentration to reduce the swelling of the clay encountered in the well drilling process.

The $\text{H}^+ \text{B}^-$ is a Bronsted-Lowery protic acid that may be either organic or inorganic in nature. The value of d varies greatly depending upon the amount of acid added, the pKa of the acid and the pKb of the amine base and the overall pH of the drilling mud. Typically the value of d is less than or equal to 2. The important property in the selection of the acid is that it be capable of at least partially protonating one or more of the proton accepting moieties of the amine compound. Illustrative examples of suitable protic acids include hydrochloric, hydrobromic, sulfuric, phosphoric, nitric, boric, perchloric, formic, acetic, halogenated acetic, propionic, butyric, maleic, fumeric, glycolic, lactic, citric and combinations of these. One of skill in the art should understand and appreciate that the conjugate base B⁻ in the shale inhibitor formulation shown above will be directly influenced by the selection of the acid or mixture of

30

16

acids utilized to neutralize the amine starting materials. Further it also should be appreciated that the concentration of the amine salt verse that of the free amine depends upon many factors including the pKa of the acid, the pKb of the base and the pH of the mud formulation. Given such information however, one of skill in the art should be able to readily be able to calculate the relative ratios of unprotonated amine to protonated amine in the mud formulation.

Another embodiment of the present inventive method includes a method of reducing the swelling of shale in a well comprising circulation in the well, a water-base fluid formulated in accordance with the teachings of this disclosure.

The following examples are included to demonstrate preferred embodiments of the invention. It should be appreciated by those of skill in the art that the techniques disclosed in the examples which follow represent techniques discovered by the inventors to function well in the practice of the invention, and thus can be considered to constitute preferred modes for its practice. However, those of skill in the art should, in light of the present disclosure, appreciate that many changes can be made in the specific embodiments which are disclosed and still obtain a like or similar result without departing from the scope of the invention.

Unless otherwise stated, all starting materials are commercially available and standard laboratory techniques and equipment are utilized. The tests were conducted in accordance with the procedures in API Bulletin RP 13B-2, 1990. The following abbreviations are sometimes used in describing the results discussed in the examples:

"PV" is plastic viscosity (CPS) which is one variable used in the calculation of viscosity characteristics of a drilling fluid.

"YP" is yield point (lbs/100 ft²) which is another variable used in the calculation of viscosity characteristics of drilling fluids.

"GELS" (lbs/100 ft²) is a measure of the suspending characteristics and the thixotropic properties of a drilling fluid.

"F/L" is API fluid loss and is a measure of fluid loss in milliliters of drilling fluid at 100 psi.

Example 1

In the present example, a variety of polyoxyalkylamines were tested to determine if they would function as shale inhibitors.

The following test was conducted to demonstrate the maximum amount of API bentonite that can be inhibited by a single 10 pounds per barrel (ppb) treatment of shale inhibitor of the

present invention over a period of days. This test procedure uses pint jars that are filled with one barrel equivalent of tap water and about 10 ppb of a shale inhibitor. Tap water was used as a control sample. All samples were adjusted to at least a pH of 9 and treated with about 10 ppb portion of M-I GEL (bentonite) at a medium shear rate. After stirring for about 30 minutes, the rheologies were measured and then the samples were heat aged overnight at about 150°F. After the samples were cooled their rheologies and pH values were measured and recorded. All samples were then adjusted, to a pH value of at least about 9 before treating them again with bentonite as previously described.

This procedure was carried out for each sample until all of the samples were too thick to measure. Tables 1 to 6 present data illustrating the shale inhibition effects of the present invention by the daily addition of bentonite in tap water treated with various inhibitors of present invention. As used below, Jeffamine D-230 is a polyoxyalkyldiamine available from Huntsman Chemicals and S-2053 is a polyoxyethylenediamine available from Champion Chemicals.

Table 1 - 600 RPM Rheology Data		
Heat Aged Data - pH 11.0-11.8		
10 ppb		
M-I Gel	Jeffamine D-230	S-2053
20	5	40
30	6	43
40	8	44
50	10	43
60	13	29
70	20	49
80	29	79
90	55	141
100	98	300+
110	169	-
120	300+	-

18

Table 2 - 300 RPM Rheology Data		
Heat Aged Data - pH 11.0-11.8		
10 ppb		
M-I Gel	Jeffamine D-230	S-2053
20	3	33
30	3	38
40	4	36
50	5	30
60	7	14
70	10	25
80	15	42
90	30	76
100	52	290
110	94	-
120	186	-

Table 3 - 3 RPM Rheology Data		
Heat Aged Data - pH 11.0-11.8		
10 ppb		
M-I Gel	Jeffamine D-230	S-2053
20	1	5
30	1	9
40	1	9
50	0	5
60	1	1
70	1	1
80	1	1
90	1	2
100	1	11
110	8	-
120	4	-

Table 4 - 10 Min. GELS Data		
Heat Aged Data - pH 11.0-11.8		
10 ppb		
M-I Gel	Jeffamine D-230	S-2053
20	1	5
30	1	9
40	1	9
50	1	7
60	1	1
70	2	2
80	1	2
90	1	8
100	1	53
110	9	-
120	40	-

29
19

Table 6 - Yield Point Data		
Heat Aged Data - pH 11.0-11.8		
10 ppb		
M-I Gel	Jeffamine D-230	S-2053
20	1	26
30	0	33
40	0	28
50	0	17
60	1	-1
70	0	1
80	1	5
90	5	11
100	6	-
110	16	-
120	-	-

Upon review of the above data in Tables 1-6, one of skill in the art can see that the dioxyethylenediamine product (S-2053) gives good shale inhibiting characteristics and properties.

5 **Example 2**

The evaluation of the dioxyethylenediamine product that has been neutralized in the test fluid with hydrochloric acid to a pH value of about 9.0 has been conducted. The results in the tables 7-12 show the performance of the drilling fluids of this invention at a pH value of about 9.0.

Table 7 - 600 RPM Rheology Data		
Heat Aged Data - pH 9.0		
10 ppb		
M-I Gel	Jeffamine D-230	S-2053
20	4	4
30	4	4
40	6	6
50	7	6
60	8	7
70	9	9
80	13	13
90	16	14
100	15	15
110	21	19
120	25	23
130	31	28
140	44	36
140	-	-
160	180	82
170	-	204

Table 8 - 300 RPM Rheology Data		
Heat Aged Data - pH 9.0		
10 ppb		
M-I Gel	Jeffamine D-230	S-2053
20	2	2
30	3	3
40	3	3
50	3	3
60	4	4
70	5	6
80	8	8
90	11	9
100	10	10
110	14	13
120	17	15
130	19	19
140	26	25
140	-	-
160	130	62
170	-	150

Table 9 - 3 RPM Rheology Data		
Heat Aged Data - pH 9.0		
10 ppb		
M-I Gel	Jeffamine D-230	S-2053
20	1	1
30	1	1
40	1	1
50	1	1
60	1	1
70	2	2
80	3	3
90	5	4
100	4	3
110	7	6
120	8	7
130	7	9
140	7	14
150	-	-
160	65	35
170	-	90

21 24

TABLE 10 - 10 MIN GELS Data		
Heat Aged Data - pH 9.0		
10 ppb		
M-I Gel	Jeffamine D-230	S-2053
20	0	0
30	0	0
40	0	0
50	(-1)	0
60	0	1
70	1	3
80	3	3
90	6	4
100	5	5
110	7	7
120	9	7
130	12	10
140	8	14
150	-	-
160	80	42
170	-	90

Table 11 - Plastic Viscosity Data		
Heat Aged Data - pH 9.0		
10 ppb		
M-I Gel	Jeffamine D-230	S-2053
20	2	2
30	1	1
40	3	3
50	4	3
60	4	3
70	4	3
80	5	5
90	5	5
100	5	5
110	7	6
120	8	8
130	12	9
140	18	11
150	-	-
160	50	20
170	-	54

Table 12 - Yield Point Data		
Heat Aged Data - pH 9.0		
10 ppb		
M-I Gel	Jeffamine D-230	S-2053
20	0	0
30	2	2
40	0	0
50	-1	0
60	0	1
70	1	3
80	3	3
90	6	4
100	5	5
110	7	7
120	9	7
130	7	10
140	8	14
150	-	-
160	80	42
170	-	96

Upon review of the above data in Tables 7-12, one of skill in the art can see that the dioxyethylenediamine product (S-2053) gives good shale inhibiting properties at a pH value of about 9.0.

Example 3

To further demonstrate the performance of the drilling fluids formulated in accordance with the teachings of this invention, a test using a bulk hardness tester was conducted. A BP Bulk Hardness Tester is a device designed to give an assessment of the hardness of shale cuttings exposed to drilling fluids which in turn can be related to the inhibiting properties of the drilling fluid being evaluated. In this test, shale cutting are hot rolled in the test drilling fluid at 150°F for 16 hours. Shale cuttings are screened and then placed into a BP Bulk Hardness Tester. The equipment is closed and using a torque wrench the force used to extrude the cuttings through a plate with holes in it is recorded. Depending on the hydration state and hardness of the cuttings and the drilling fluid used, a plateau region in torque is reached as extrusion of the cuttings begins to take place. Alternatively, the torque may continue to rise which tends to occur with harder cuttings samples. Therefore, the higher the torque number obtained, the more inhibitive the drilling fluid system is considered. Illustrative data obtained using three different concentrations of each test product with three different cuttings are given below.

23

Table 13 - Bulk Hardness Data						
Arne Cuttings						
No. Turns	S-2053 @ 1%	S-2053 @ 3%	S-2053 @ 5%	D-230 @ 1%	D-230 @ 3%	D-230 @ 5%
0						
1						
2						
3						
4						
5					10	10
6					10	20
7	10	15	10	20	70	110
8	50	50	50	80	160	180
9	50	70	70	100	200	240
10	60	80	80	120	230	260
11	60	80	80	130	240	290
12	60	80	85	130	250	310
13	60	90	85	140	290	330
14	65	90	100	170		
15	200		150			
16						

Table 14 - Bulk Hardness Data						
Foss Eikeland Clay						
No. Turns	S-2053 @ 1%	S-2053 @ 3%	S-2053 @ 5%	D-230 @ 1%	D-230 @ 3%	D-230 @ 5%
0						
1						
2						
3						
4						
5					10	10
6		10	10	10	20	20
7		15	20	20	50	50
8	10	40	70	30	280	290
9	20	230	310	200		
10	80	330				
11	230					
12	260					
13	290					
14						
15						

Table 15 - Bulk Hardness Data						
Oxford Clay						
No. Turns	S-2053 @ 1%	S-2053 @ 3%	S-2053 @ 5%	D-230 @ 1%	D-230 @ 3%	D-230 @ 5%
0						
1						
2						
3				10	10	10
4			10	15	20	20
5		10	10	20	35	25
6		15	20	50	70	40
7	10	50	70	180	250	100
8	50	160	190			
9	100	205	200			
10	130	210	220			
11	130	210	220			
12	120	200	210			
13	130	210	210			
14	150	220	240			
15	250					
16						

Upon review of the above data in Tables 13-15, one skilled in the art should observe that drilling fluids formulated according to the teachings of this invention prevent the hydration of various types of shale clays and thus are likely to provide good performance in drilling subterranean wells encountering such shale clays.

Example 4

In the present example, RMR 8-38 is a polyoxyethylenepropylenediamine available from Champion Chemicals was tested to determine if it would function as a shale inhibitor as described in the present invention. Pint jars were filled with about one barrel equivalent of tap water and the test sample, the pH value was adjusted to a value of about 9 and treated with about 50 ppb portion M-I GEL (bentonite) at a medium shear rate. After stirring for about 30 minutes, the rheologies were measured and then the samples were heat aged overnight at about 150°F. After the samples were rolled their rheologies and pHs were recorded. The following data (Table 16) is representative of how the rheologies are affected by the addition of about 50 ppb of bentonite in tap water treated with shale inhibitors of this invention.

Table 16						
Bentonite Inhibition - 50 gms M-I GEL						
Heat Aged Data - pH @ 8.0						
	600	300	200	100	6	3
D-230	5	3	2	2	1	1
S-2053	5	3	2	2	1	1
RMR 8-38	5	3	2	2	1	1
	Gels 10 sec	Gels 10 min	PV	YP	PH	
D-230	1	1	2	1	7.7	
S-2053	1	1	2	1	7.6	
RMR 8-38	1	1	2	1	7.0	

The results above example show the superior shale inhibition performance of drilling fluids formulated in accordance with the teachings of the present invention.

5 **Example 5**

Dispersion and BP Bulk Hardness Tests were run with Arne cuttings by hot rolling about 40.0 g of cuttings having a US standard mesh size of about 5-8. in approximately one-barrel equivalent of a field mud for about 16 hours at about 150°F. The field mud was a lignosulfonate water based mud, 18.13 pounds per gallon weighed with barite from Murphy E&P, Vermilion Parish, Louisiana. After hot rolling, the cuttings were screened using a US standard 20 mesh screen and washed with 10% KCl aqueous solution and dried to obtain the percentage recovered. The same procedure was used to obtain cuttings for the BP Bulk Hardness Tester as described previously. The following results are illustrative of the data from this evaluation and are given in Tables 17 and 18.

15

Table 17
Shale Dispersion Test
Arne Cuttings (4.6-8.0 mm)

	% Total Recovered
Base Field Mud	<5
Base Mud + Jeffamine D230	>90
Base Mud + Special Products S-2053	>90

26

Table 18
Bulk Hardness Data

No. Turns	Base Mud	Base Mud + 3% D-230	Base Mud + 3% S-2053
1	**	-	-
2	**	-	-
3	**	-	-
4	**	10	-
5	**	15	10
6	**	40	20
7	**	80	60
8	**	90	70
9	**	100	80
10	**	105	80
11	**	120	90
12	**	140	90
13	**	150	120
14	**	210	180
15	**		

** Indicates that the cuttings were dissolved and test could not be run.

5

Rheology Data
Heat Aged Data - Initial

	Base Mud	Base Mud + 3% 2053
Rheology @ 600 rpm	158	150
Rheology @ 300 rpm	92	84
Rheology @ 3 rpm	5	4
Gels		
5 sec.	7	5
10 min.	15	10
Plastic Viscosity	66	66
Yield Point	26	18
pH	9	11

Rheology Data
Heat Aged Data After Dispersion Test - Arne Cuttings (40 g)

	Base Mud	Base Mud + 3% 2053
Rheology @ 600 rpm	300	165
Rheology @ 300 rpm	270	95
Rheology @ 3 rpm	50	5
Gels		
5 sec.	57	8
10 min.	134	15
Plastic Viscosity	-	70
Yield Point	-	25
pH	9.1	12.7

Upon review of the above data in Tables 17 - 18 and the rheology data, one skilled in the art should observe that a field mud formulated so that it becomes a drilling fluid formulated according to the teachings of this invention prevent the hydration of various types of shale clays and thus are likely to provide good performance in drilling subterranean wells encountering such shale clays.

Example 6

In this procedure a pint jar was filled with one barrel equivalent of tap water and test sample, adjusted the pH to at least 9 and treated with a 50 ppb portion M-I GEL (bentonite) at a medium shear rate. After stirring for 30 minutes, the rheologies were measured and then the samples were heat aged overnight at 150°F. After the samples were cooled their rheologies and pHs were recorded. The following data is representative of how the rheologies are affected by the addition of the 50 ppb of bentonite in tap water treated with the experimental inhibitors.

Bentonite Hydration Study
Initial Rheology

Additive	RPM					
	600	300	200	100	6	3
Jeffamine M-600	52	33	25	17	5	4

* If 600 RPM reading is greater than 300, no further readings were taken.

Jeffamine M-600 is polyalkoxyalkene amine from Huntsman Chemicals.

28
28

Bentonite Hydration Study
Initial Rheology

Additive	Gels 10 sec.	Gels 10 min.	PV	YP	pH
Jeffamine M-600	11	25	19	14	11.1

5

Bentonite Hydration Study
Heat Aged Rheology (150°F)

Additive	RPM					
	600	300	200	100	6	3
Jeffamine M-600	40	24	17	10	1	1

* If 600 RPM reading is greater than 300, no further readings were taken.

10

Bentonite Hydration Study
Heat Aged Rheology (150°F)

Additive	Gels 10 sec.	Gels 10 min.	PV	YP	pH
Jeffamine M-600	1	1	16	8	11.1

The above results should show to one of skill in the art that Jeffamine M-600 a
15 compound having the formula



and within the scope of this invention performed well as shale hydration inhibitors.

20 Example 7

The following test was conducted to demonstrate the maximum amount of API bentonite that can be inhibited by a single 10 pounds per barrel (ppb) treatment of shale inhibitor of the present invention over a period of days. This test procedure uses pint jars that are filled with one barrel equivalent of tap water and 10 ppb of a shale inhibitor. Tap water was used as a control
25 sample. All samples were adjusted to at least a pH of 9 and treated with a 10 ppb portion of M-I GEL (bentonite) at a medium shear rate. After stirring for 30 minutes, the rheologies were

measured and then the samples were heat aged overnight at 150°F. After the samples were cooled their rheologies and pHs were recorded. All samples were then adjusted to at least a pH 9 before treating them again with bentonite as previously described. This procedure was carried out for each sample until all were too thick to measure. The following tables present representative data that shows shale inhibition effects of the present invention by the daily addition of bentonite in tap water treated with the inhibitors indicated at the top of each column.

Table 19

600 rpm Rheologies - Heat Aged (150°F)

Bentonite (lb/bbl)	Base	Jeffamine M-600
30	162	18
40	300*	35
50	-	74
60	-	146
70	-	259
80	-	-
90	-	-

* If 600 RPM reading is greater than 300, no further readings were taken.

Table 20

300 rpm Rheologies - Heat Aged (150°F)

Bentonite (lb/bbl)	Base	Jeffamine M-600
30	112	9
40	-	18
50	-	41
60	-	71
70	-	121
80	-	-
90	-	-

Table 21
3 rpm Rheologies - Heat Aged (150°)

Bentonite (lb/bbl)	Base	Jeffamine M- 600
30	8	0
40	132	0
50	-	0
60	-	0
70	-	0
80	-	-
90	-	-

5

Table 22
10 Min Gels - Heat Aged (150°)

Bentonite (lb/bbl)	Base	Jeffamine M- 600
30	30	0
40	184	0
50	-	0
60	-	0
70	-	3
80	-	-
90	-	-

10

Table 23
Plastic Viscosity - Heat Aged (150°)

Bentonite (lb/bbl)	Base	Jeffamine M- 600
30	50	9
40	-	16
50	-	33
60	-	75
70	-	138
80	-	-
90	-	-

15

Table 24
Yield Point - Heat Aged (150°)

Bentonite (lb/bbl)	Base	Jeffamine M- 600
30	62	1
40	-	1
50	-	8
60	-	4
70	-	17
80	-	-
90	-	-

5 Upon review of the above rheology data, one of skill in the art should appreciate and see that Jeffamine M-600 performs as a shale hydration inhibitor within the scope of the present invention.

Example 8

10 The following tests were conducted to demonstrate that the shale inhibiting effects disclosed above are achievable utilizing the Bronsted-Lowrey acid (i.e. protic acid) salt of the above described compounds.

15 Synthesis of the salt: Synthesis of the salts from the free amine compounds is simple and should be well known and within the skill of a person of ordinary skill in the art. In one method the salt is formed *in situ* within a fully formulated mud by the addition of the acid directly to the mud. Alternatively the amine compound may be neutralized first with acid and then the salt added to the mud. When conducting the neutralization reaction between the amine compound and the acid compound either concentrated or diluted acid may be used. When concentrated acid is utilized, typically a slurry of the salt is formed. When the acid is diluted in water, an aqueous solution containing the amine salt is formed. The following table provides exemplary data of the viscosities of the product resulting from the neutralization of Jeffamine D-230 with various acids to the specified pH values.

Acid	Viscosity (centipoises) at pH 9.5	Viscosity (centipoises) at pH 10.5
Hydrochloric	275 cps	98 cps
Nitric	610 cps	120 cps
Acetic	1425 cps	33 cps

Citric	2000 cps	180 cps
Phosphoric	slurry	slurry

In the above examples partial neutralization has been carried out by adding acid to the amine so as to achieve the desire pH value. Alternatively, one or more equivalent of acid may be mixed with the amine compound thus bringing the pH of the resulting solution to a neutral value of 7 or a slightly acidic value. In such instances, the salt of the amine compound may be recovered using conventional methods known to one of skill in the art.

Drilling Fluid / Mud Formulation: The formulation of a drilling fluid or mud that includes the above compounds is, except for the inclusion of the above compounds, conventional. An illustrative base mud formulation is given in the following table,

10

Component	Amount
Water	278
Sea Salt	11.91
Salt	70.91
Encapsulator	2.00
Polypac UL	2.00
Duo-Vis	0.73
Barite	117.7
Rev Dust	25.0

The illustrative mud formulations of the present invention utilize the above mud formulation and include about 2-3% by weight of shale inhibitor. The shale inhibitor is added before the addition of the Rev Dust or any other clay components.

15

The above drilling fluid formulation containing a variety of shale inhibitors exhibited the following properties:

Shale Inhibitor	D-230 HCl salt	JLB-352 HCl salt	JLB-354 HCl salt
pH	9.8	9.8	9.8
Rheology @ 120°F			
600	92	109	110
300	57	69	70
200	44	54	54
100	28	35	34
6	7	9	8
3	5	7	7
Gels			
10 Min.	6	8	8
10 Sec.	9	11	11
PV	35	40	40
YP	22	29	30
API - Fluid Loss	4.2 ml	3.4 ml	3.6 ml

In the above table JLB -352 is a ethylene glycol ether diamine and JLB-354 is a propylene glycol ether diamine available from Champion Chemicals.

Upon review of the above data, one of skill in the art should understand and appreciate that the above formulation exhibit properties that make them useful as drilling fluids.

Hot-Rolling Dispersion: The following experiments were carried out to illustrate the shale inhibition properties of the compounds of the present invention. A hot-rolling dispersion test was conducted using samples of Arne shale, Foss Eikeland shale and actual shale drilling cutting recovered from a well in the field. The shale samples were added to the fully formulated mud including shale inhibitor and Rev Dust was added 10 g of cuttings in a one-barrel equivalent of laboratory prepared muds. The resulting mixture was hot rolled for 16 hours at 150°F. After rolling, the remaining shale cuttings were screened from the drilling mud using a US 20 mesh screen and washed clean of drilling fluid with 10% potassium chloride aqueous solution. After drying the samples as weighed and the percentage of recovered shale is calculated. The exemplary results are given in the following table:

Shale Inhibitor	Arne shale	Foss Eikeland	field cuttings
D-230 HCl salt	95	97	96
JLB-352 HCl salt	96	97	94
JLB-354 HCl salt	96	97	95

Upon review of the above data one of skill in the art should understand and appreciate that the amine salts of the present invention exhibit shale inhibition properties that make them useful as shale inhibition agents in drilling fluids.

5 **Slake Durability Test:** The Slake Durability apparatus consists of a 1mm mesh brass cage rotated at 40 rpm in plastic tanks. Approximately 50% of the cage is submerged in about 350 ml of test fluid. Place 25-30 g of test cuttings into a Slake Durability cage and place into a tank filled with 1 barrel equivalent of the test fluid and rotate for 4 hours. Upon completion of the rolling process, the cage is removed from the tank and dipped into a bath of 105 potassium
10 chloride to rinse off any excess test fluid from the cuttings. The cuttings are then removed from the cage, dried at 220°F and weighed. The percentage of cuttings recovered is calculated with a higher recover percentage indicating the effectiveness of the shale inhibition agent. Exemplary data is given in the following table.

Shale Inhibitor	Arne shale (% recovered)	Foss Eikeland (% recovered)	field cuttings (% recovered)
D-230 HCl salt	49	55	94
JLB-352 HCl salt	27	60	91
JLB-354 HCl salt	43	55	94

15

Upon review of the above data one of skill in the art should understand and appreciate that the amine salts of the present invention exhibit shale inhibition properties that make them useful as shale inhibition agents in drilling fluids.

20 **Example 9**

The following tests were conducted to demonstrate that the shale inhibiting effects disclosed above are achievable utilizing a variety of Bronsted-Lowrey acid (i.e. protic acid) salt of the above described compounds. Synthesis of the amine salt was carried out as previously disclosed above. Fresh water was utilized as the base fluid in this example.

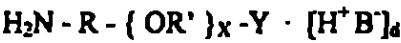
25 **Hot-Rolling Dispersion:** The following experiments were carried out to illustrate the shale inhibition properties of the compounds of the present invention. A hot-rolling dispersion

test was conducted using samples of Oxford shale, Foss Eikeland shale and actual shale drilling cutting recovered from a well in the field. To 350 ml freshwater including 10.5 g of shale inhibitor was added 10 g of cuttings. The resulting mixture was hot rolled for 16 hours at 150°F. After rolling, the remaining shale cuttings were screened from the base fluid using a US 20 mesh screen and washed clean of base fluid with 10% potassium chloride aqueous solution. After drying the samples as weighed and the percentage of recovered shale was calculated. The exemplary results are given in the following table:

Shale Inhibitor	Oxford shale (% recovered)	Foss Eikeland shale (% recovered)	field cuttings (% recovered)
D-230 acid salt			
Hydrochloric acid	89.0	45.0	43.9
Acetic acid	88.0	72.4	47.6
Citric acid	87.0	78.0	30.9
Nitric acid	87.6	69.1	45.7
Phosphoric acid	87.8	69.1	42.6

Upon review of the above data one of skill in the art should understand and appreciate that the amine salts of a variety of protic acids illustrative of the present invention exhibit shale inhibition properties that make them useful as shale inhibition agents in drilling fluids.

In view of the above disclosure, one of skill in the art should understand and appreciate that one illustrative embodiment of the present invention includes a water-base drilling fluid for use in drilling wells through a formation containing a shale which swells in the presence of water. In such an illustrative embodiment, the drilling fluid comprising, an aqueous based continuous phase, a weight material, and a shale hydration inhibition agent. The shale hydration inhibition agent should have the general formula:



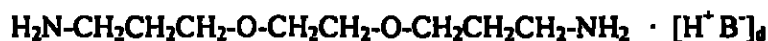
in which R and R' are alkylene groups having 1 to 6 carbon atoms and x has a value from about 1 to about 25. The Y group should be an amine or alkoxy group, preferably a primary amine or a methoxy group. The B⁻ anion is the conjugate base of an acid, preferably a Bronsted-Lowrey

protic acid. The value of d depends upon the extent of protonation of the amine compound, however, generally the value will be equal to or less than 2. Illustrative examples of suitable protic acids include: hydrochloric, hydrobromic, sulfuric, phosphoric, nitric, boric, perchloric, formic, acetic, halogenated acetic, propionic, butyric, maleic, fumaric, glycolic, lactic, citric and combinations of these.

The shale hydration inhibition agent should be present in sufficient concentration so as to reduce the swelling and hydration of shale.

One aspect of the present illustrative embodiment, x has an average number between about 1 and about 25 and preferably about 1 to about 10. In another aspect of the present illustrative embodiment, R and R' are alkylene groups having a different number of carbon atoms. The illustrative drilling fluid should be formulated so as to include a shale hydration inhibition agent that is characterized by low toxicity and compatibility with anionic drilling fluid components. It is preferred that in the present illustrative embodiments that the aqueous based continuous phase may be selected from: fresh water, sea water, brine, mixtures of water and water soluble organic compounds and mixtures thereof. Further the illustrative drilling fluids may contain a fluid loss control agent selected from the group including organic polymers, starches, and mixtures thereof. An encapsulating agent may also be included and preferably the encapsulating agent may be selected from the group organic and inorganic polymers and mixtures thereof. The illustrative drilling fluid may include a weight material selected from: barite, hematite, iron oxide, calcium carbonate, magnesium carbonate, magnesium organic and inorganic salts, calcium chloride, calcium bromide, magnesium chloride, zinc halides and combinations thereof.

Another illustrative embodiment of the present invention includes a water-base drilling fluid for use in drilling wells through a formation containing a shale clay which swells in the presence of water. In such an illustrative embodiment, the drilling fluid may include: an aqueous based continuous phase, a weight material, and a shale hydration inhibition agent selected from the group:



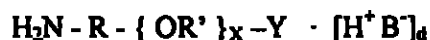


and mixtures of these. The B⁻ moiety is the conjugate base of a protic acid, preferably selected
 5 from the group of Bronsted-Lowey acids including hydrochloric, hydrobromic, sulfuric, phosphoric, nitric, boric, perchloric, formic, acetic, halogenated acetic, propionic, butyric, maleic, fumaric, glycolic, lactic, citric and combinations of these. The value of d will depend upon the equivalents of acid present as well as the pK_a of the acid, pK_b of the amine and pH of the mud formulation. However, generally d has a value equal to or less than 2. The hydration
 10 inhibition agent should be present in the drilling fluid in sufficient concentrations to reduce the swelling of the clay.

In one preferred illustrative embodiment, the aqueous based continuous phase may be selected from: fresh water, sea water, brine, mixtures of water and water soluble organic compounds and mixtures thereof. The illustrative drilling fluid may further contain a fluid loss
 15 control agent selected from organic polymers, starches, and mixtures thereof.

In addition, the illustrative drilling fluid may further contain an encapsulating agent selected from organic and inorganic polymers and mixtures thereof. It is preferred that the weight material in the present illustrative embodiment be selected from barite, hematite, iron oxide, calcium carbonate, magnesium carbonate, magnesium organic and inorganic salts,
 20 calcium chloride, calcium bromide, magnesium chloride, zinc halides and combinations thereof.

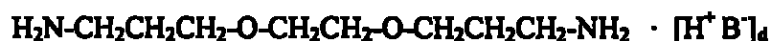
The present invention also encompasses a method of reducing the swelling of shale clay encountered during the drilling of a subterranean well. In one illustrative embodiment, the method includes: circulating in the subterranean well during the drilling of said well a water-base drilling fluid that includes: an aqueous based continuous phase and a shale hydration inhibition
 25 agent having the formula:



in which R and R' are alkylene groups having 1 to 6 carbon atoms and x is a value from about 1
 30 to about 25 and preferably from about 1 to about 10. The Y group should be an amine or alkoxy group, preferably a primary amine or a methoxy group. The B⁻ moiety is the conjugate base of a

protic acid, preferably selected from the group of Bronsted-Lowey acids including hydrochloric, hydrobromic, sulfuric, phosphoric, nitric, boric, perchloric, formic, acetic, halogenated acetic, propionic, butyric, maleic, fumaric, glycolic, lactic, citric and combinations of these. The value of d will depend upon the equivalents of acid present as well as the pKa of the acid, pKb of the amine and pH of the mud formulation. However, generally d has a value equal to or less than 2. As noted previously, the shale hydration inhibition agent should be present in sufficient concentration to reduce the swelling of the shale clay. The shale hydration inhibition agent may be further characterized by low toxicity and compatibility with anionic drilling fluid components.

Another illustrative embodiment of the present invention includes a method of reducing the swelling of shale clay encountered during the drilling of a subterranean well, in which the method includes: circulating in the subterranean well a water-base drilling fluid. The fluid of the illustrative method is formulated to include: an aqueous based continuous phase, a weight material, and a functionally effective concentration of a shale hydration inhibition agent selected from:



and mixtures of these compounds. The B⁻ moiety is the conjugate base of a protic acid, preferably selected from the group of Bronsted-Lowey acids including hydrochloric, hydrobromic, sulfuric, phosphoric, nitric, boric, perchloric, formic, acetic, halogenated acetic, propionic, butyric, maleic, fumaric, glycolic, lactic, citric and combinations of these. The value of d will depend upon the equivalents of acid present as well as the pKa of the acid, pKb of the amine and pH of the mud formulation. However, generally d has a value equal to or less than 2. The shale hydration inhibition agent should be present in a concentration sufficient to reduce the swelling of the shale clay. It is preferred within this illustrative method that the aqueous based continuous phase may be selected from: fresh water, sea water, brine, mixtures of water and water soluble organic compounds and mixtures thereof.

- 35 -

While the compositions and methods of this invention have been described in terms of preferred embodiments, it will be apparent to those of skill in the art that variations may be applied to the process described herein without departing from the concept and scope of the invention. All such similar substitutes and modifications apparent to those skilled in the art are
s deemed to be within the scope and concept of the invention as it is set out in the following claims.

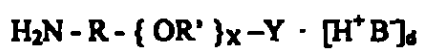
CLAIMS:

1. A water-base drilling fluid for use in drilling wells through a formation containing a shale which swells in the presence of water, the drilling fluid comprising:

an aqueous based continuous phase;

5 a weight material; and

a shale hydration inhibition agent having the formula:



10 wherein R and R' are alkylene groups having 1 to 6 carbon atoms and

x is a value from about 1 to about 25, and

and Y is an amine or alkoxy group

and B⁻ is the conjugate base of an acid

and d is a value equal to or less than 2

15 wherein the shale hydration inhibition agent is present in sufficient concentration to reduce the swelling of the shale.

2. The drilling fluid of claim 1 wherein x has an average number between about 1 and about 10.

20 3. The drilling fluid of claim 1 wherein R and R' are alkylene groups having a different number of carbon atoms or a same number of carbon atoms.

4. The drilling fluid of claim 1 wherein H⁺ B⁻ is a protic acid selected from the group 25 consisting of inorganic acids and organic acids.

5. The drilling fluid of claim 1 wherein B⁻ is the conjugate base of an acid selected from the group including: hydrochloric, hydrobromic, sulfuric, phosphoric, nitric, boric, perchloric, formic, acetic, halogenated acetic, propionic, butyric, maleic, fumeric, glycolic, lactic, citric and 30 combinations of these.

6. The drilling fluid of claim 1 wherein the shale hydration inhibition agent being further characterized by low toxicity and compatibility with anionic drilling fluid components.

7. The drilling fluid of claim 1 wherein the aqueous based continuous phase is selected from: fresh water, sea water, brine, mixtures of water and water soluble organic compounds and mixtures thereof.

8. The drilling fluid of claim 1 wherein the drilling fluid further contains a fluid loss control agent selected from the group consisting of organic polymers, starches, and mixtures thereof.

9. A water-base drilling fluid for use in drilling wells through a formation containing a shale clay which swells in the presence of water, the drilling fluid comprising

an aqueous based continuous phase

a weight material, and

a shale hydration inhibition agent selected from the group:



wherein B⁻ is the conjugate base of a protic acid and d is a value equal to or less than 2, and mixtures of these,

wherein the hydration inhibition agent is present in the drilling fluid in sufficient concentrations to reduce the swelling of the clay.

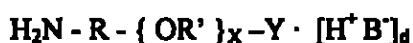
10. The drilling fluid of claim 9 wherein the aqueous based continuous phase is selected from: fresh water, sea water, brine, mixtures of water and water soluble organic compounds and mixtures thereof.

11. The drilling fluid of claim 10 wherein the drilling fluid further contains a fluid loss control agent selected from the group consisting of organic polymers, starches, and mixtures thereof.

5 12 The drilling fluid of claim 11 wherein the drilling fluid further contains an encapsulating agent selected from the group consisting of organic and inorganic polymers and mixtures thereof

13. The drilling fluid of claim 11 wherein B⁻ is the conjugate base of a protic acid selected from the group including: hydrochloric, hydrobromic, sulfuric, phosphoric, nitric, boric,
10 perchloric, formic, acetic, halogenated acetic, propionic, butyric, maleic, fumaric, glycolic, lactic, citric and combinations of these.

14. A method of reducing the swelling of shale clay encountered during the drilling of a subterranean well, the method comprising:
15 circulating in the subterranean well a water-base drilling fluid including:
an aqueous based continuous phase and
a shale hydration inhibition agent having the formula:



20

wherein R and R' are alkylene groups having 1 to 6 carbon atoms and

x is a value from about 1 to about 25, and

Y is an amine or alkoxy group,

and B⁻ is the conjugate base of a protic acid

25

and d is a value equal to or less than 2

wherein the shale hydration inhibition agent is present in sufficient concentration to reduce the swelling of the clay.

15. The drilling fluid of claim 14 wherein x has a value of about 1 to about 10.

30

16. The drilling fluid of claim 15 wherein B⁻ is the conjugate base of a protic acid selected from the group including: hydrochloric, hydrobromic, sulfuric, phosphoric, nitric, boric, perchloric, formic, acetic, halogenated acetic, propionic, butyric, maleic, fumaric, glycolic, lactic, citric and combinations of these.

5

17. A method of reducing the swelling of shale clay encountered during the drilling of a subterranean well, the method comprising:

circulating in the subterranean well a water-base drilling fluid including:

an aqueous based continuous phase,

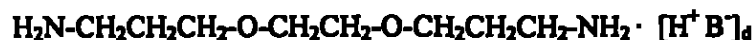
10

a weight material, and

a functionally effective concentration of a shale hydration inhibition agent selected from the group:



15



20

wherein B⁻ is the conjugate base of a protic acid and d is a value equal to or less than 2, and mixtures of these compounds,

and wherein the shale hydration inhibition agent being present in a concentration sufficient to reduce the swelling of the clay.

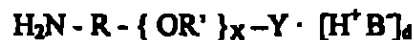
25

18. The method of claim 17 wherein B⁻ is the conjugate base of a protic acid selected from the group including: hydrochloric, hydrobromic, sulfuric, phosphoric, nitric, boric, perchloric, formic, acetic, halogenated acetic, propionic, butyric, maleic, fumaric, glycolic, lactic, citric and combinations of these.

SHALE HYDRATION INHIBITION AGENT AND METHOD OF USE

ABSTRACT

5 A water-base drilling fluid for use in drilling wells through a formation containing a shale which swells in the presence of water. The drilling fluid preferably includes: an aqueous based continuous phase, a weight material, and a shale hydration inhibition agent having the formula:



10 in which R and R' are alkylene groups having 1 to 6 carbon atom and x is a value from about 1 to about 25. The Y group should be an amine or alkoxy group, preferably a primary amine or a methoxy group. The acid $\text{H}^+ \text{B}^-$ is a protic acid selected from the group consisting of inorganic acids and organic acids, illustrative examples of which include: hydrochloric,
15 hydrobromic, sulfuric, phosphoric, nitric, boric, perchloric, formic, acetic, halogenated acetic, propionic, butyric, maleic, fumaric, glycolic, lactic, citric and combinations of these. The shale hydration inhibition agent should be present in sufficient concentration to reduce the swelling of the shale. Also inclusive of the present invention is a method of reducing the swelling of shale clay encountered during the drilling of a subterranean well, the method comprising circulating in
20 the well a water-base drilling fluid formulated in accordance with the present invention.

TÍTULO: AGENTE INHIBIDOR DE HIDRATACIÓN DE ESQUISTO Y MÉTODO DE USO

RESUMÉN: Un fluido de perforación base agua para el uso en perforación de pozos a través de una formación que contiene un esquisto el cual se hincha en presencia de agua. El fluido de perforación incluye preferiblemente: una fase continua de base acuosa, un material de peso y un agente inhibidor de hidratación de esquisto que tiene la fórmula: $H_2N - R - \{OR'\}_x - Y \cdot [H^+ B^-]_d$ en el cual R y R' son grupos alquileo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y x es un valor comprendido entre alrededor de 1 y aproximadamente 25. El grupo Y debe ser una amina o un grupo alcoxi, preferiblemente una amina primaria o un grupo metoxi. El ácido $H^+ B^-$ es un ácido prótico seleccionado del grupo compuesto por ácidos inorgánicos y ácidos orgánicos, ejemplos ilustrativos de estos incluyen: ácido clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico, bórico, perclórico, fórmico, acético, acético halogenado, propiónico, butírico, maléico, fumárico, glicólico, láctico, cítrico y combinaciones de estos. El agente inhibidor de hidratación de esquisto debe estar presente en la concentración suficiente para reducir el hinchamiento del esquisto. La presente invención también incluye un método de reducción del hinchamiento de la arcilla esquistosa encontrada durante la perforación de un pozo subterráneo, el método comprende la circulación en el pozo de un fluido de perforación base-agua formulado de acuerdo con la presente invención.

WO 2004/007897 A2

PCT US2003/021717

AGENTE INHIBIDOR DE HIDRATACIÓN DE ESQUISTO Y MÉTODO DE USO

La prioridad es reivindicada de la solicitud de Estados Unidos número 09/709,962 registrada el 10 de noviembre de 2000 y de la solicitud de Estados Unidos co-pendiente número 09/884,013 registrada el 18 de junio de 2001 que alternativamente secunda las reivindicaciones de prioridad de 09/709,962 registrada el 10 de noviembre de 2000 y 09/503,538 registrada el 11 de febrero de 2000.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En la perforación rotatoria de pozos subterráneos se esperan numerosas funciones y características para un fluido de perforación. Un fluido de perforación debe circular a través del pozo y llevar los cortes desde debajo de la broca, transportar los cortes por encima del anillo y permitir su separación en la superficie. Al el mismo tiempo, se espera que el fluido de perforación enfríe y limpie la broca del taladro, reduzca la fricción entre los hilos del taladro y los lados del agujero y mantenga estabilidad en las secciones desencajadas de la perforación. El fluido de perforación también debe formar una torta de filtración fina, de baja permeabilidad que selle las aberturas en las formaciones penetradas por la broca y actuar reduciendo la entrada indeseada de los fluidos de formación desde rocas permeables.

Los fluidos de perforación se clasifican típicamente de acuerdo con su materia prima. En fluidos base aceite, las partículas sólidas se suspenden en aceite, y agua o una salmuera se puede emulsionar con el aceite. El aceite es típicamente la fase continua. En fluidos base agua, las partículas sólidas se suspenden en agua o una salmuera, y aceite se puede emulsionar en el agua. El agua es típicamente la fase continua. Los fluidos neumáticos son una tercera clase de fluidos de perforación en los cuales una corriente de alta velocidad de aire o gas natural remueve los cortes del taladro.

Tres tipos de sólidos se encuentran generalmente en fluidos de perforación base agua: 1) arcillas y coloides orgánicos adicionados para proporcionar propiedades necesarias de viscosidad y filtración; 2) minerales pesados cuya función es aumentar la densidad del fluido de perforación; y 3) sólidos de formación que se convierten en sólidos dispersados en el fluido de perforación durante la operación de perforación.

Los sólidos de la formación que se dispersan en un fluido de perforación son típicamente los cortes producidos por la acción de la broca del taladro y los sólidos producidos por inestabilidad de la perforación. En los casos donde los sólidos de la formación son minerales arcillosos que se hinchan, la presencia de cualquier tipo de sólidos de la formación en el fluido de perforación puede incrementar en gran medida el tiempo y los costos de perforación.

Los minerales arcillosos son generalmente cristalinos en la naturaleza. La estructura de los cristales de una arcilla determina sus propiedades. Típicamente, las arcillas tienen una estructura escamosa, tipo-mica. Las escamas de la arcilla se componen de un número de plaquetas cristalinas apiladas cara a cara. Cada plaqueta se denomina capa unitaria y las superficies de la capa unitaria se llaman superficies basales.

Una capa unitaria se compone de hojas múltiples. Una tipo de hoja se denomina hoja octaédrica, se compone de átomos del aluminio o magnesio coordinados de forma octaédrica con los átomos de oxígeno de los hidroxilos. Otra tipo de hoja se denomina la hoja tetraédrica. La hoja tetraédrica se compone de átomos de silicio coordinados de forma tetraédrica con átomos de oxígeno.

Las hojas dentro de una capa unitaria se enlazan unas a otras compartiendo los átomos de oxígeno. Cuando estos enlaces ocurren entre una hoja octaédrica y una tetraédrica, una superficie basal consiste en los átomos de oxígeno expuestos mientras que la otra superficie basal tiene hidroxilos expuestos. También es bastante común para dos hojas tetraédricas enlazarse con una hoja octaédrica compartiendo átomos de oxígeno. La estructura resultante, conocida como la estructura de Hoffman, tiene una hoja octaédrica que se intercala entre dos hojas tetraédricas. Consecuentemente, ambas superficies basales en una estructura de Hoffman se componen de átomos de oxígeno expuestos.

Las capas unitarias se apilan juntas cara a cara y son sostenidas en su lugar mediante fuerzas atractivas débiles. La distancia entre los planos correspondientes en capas unitarias adyacentes se denomina espaciamento-c. Una estructura cristalina de una arcilla con una capa unitaria que consiste de tres hojas tiene típicamente un espaciamento-c que se encuentra alrededor de 9.5×10^{-7} milímetro.

En cristales de minerales arcillosos, los átomos que tienen valencias diferentes estarán ubicados comúnmente dentro de las hojas de la estructura para crear un potencial negativo en la superficie cristalina. En ese caso, un catión se adsorbe sobre la superficie. Estos cationes adsorbidos se denominan cationes intercambiables porque pueden químicamente cambiar lugares con otros cationes cuando el cristal de la arcilla se suspende en agua. Además, los iones se pueden también adsorber sobre los extremos del cristal de la arcilla y se intercambian con otros iones en el agua.

El tipo de substituciones que ocurren dentro de la estructura cristalina de la arcilla y los cationes intercambiables adsorbidos sobre la superficie cristalina afectan en gran medida la manera como se hincha la arcilla, una propiedad de fundamental importancia en la industria la industria de fluidos de perforación. El hinchamiento de la arcilla es un fenómeno en el cual las moléculas de agua rodean una estructura cristalina de la arcilla y se colocan de tal forma que aumentan el espaciamento-c de la estructura lo que resulta en un aumento del volumen. Dos tipos de hinchamiento pueden ocurrir.

La hidratación superficial es un tipo de hinchamiento en el cual moléculas de agua son adsorbidas sobre las superficies cristalinas. Los puentes de hidrógeno sostienen una capa de moléculas de agua a los átomos de oxígeno expuestos en las superficies cristalina. Capas subsecuentes de moléculas de agua alineadas para formar una estructura cuasi-cristalina entre las capas unitarias lo cual genera un incremento en el espaciamiento-c. Virtualmente todos los tipos de arcillas se hinchan de este modo.

El hinchamiento osmótico es un segundo tipo de hinchamiento. En donde la concentración de cationes entre las capas unitarias en un mineral arcilloso es más alta que la concentración del catión en el agua circundante, el agua se transporta vía osmosis entre las caspas unitarias y el espaciamiento-c se incrementa. El hinchamiento osmótico genera un incremento en el volumen total mayor que la hidratación superficial. Sin embargo, solamente ciertas arcillas, como la montmorillonita de sodio, se hinchan de este modo.

Se reporta que los cationes intercambiables encontrados en minerales arcillosos tienen un impacto significativo en la cantidad de hinchamiento observado. Los cationes intercambiables compiten con las moléculas de agua por los sitios reactivos disponibles en la estructura de la arcilla. Generalmente los cationes con valencias elevadas se absorben con mayor fuerza que aquellos con valencias bajas. De esta forma, las arcillas

con cationes intercambiables cambiables de valencia baja se hincharán más que las arcillas con cationes intercambiables que tienen valencias elevadas.

En el Mar del Norte y la costa del golfo de Estados Unidos, las taladradoras encuentran comúnmente sedimentos arcillosos en los cuales el mineral arcilloso predominante es montmorillonita de sodio (comúnmente denominado "esquisto gumbo"). Cationes sodio son predominantemente los cationes intercambiables en le esquisto gumbo. Puesto que el catión sodio tiene una valencia positiva baja (es decir formalmente una valencia +1), se dispersa fácilmente en agua. Por lo tanto, el esquisto gumbo es notorio por su capacidad de hinchamiento.

El hinchamiento de la arcilla durante la perforación de un pozo subterráneo puede tener un impacto negativo enorme en las operaciones de perforación. El aumento global en el volumen bruto que acompaña el hinchamiento de la arcilla impide el retiro de cortes desde debajo de la broca del taladro, aumenta la fricción entre los hilos del taladro y los lados de la perforación, e inhibe la formación de una torta de filtración fina que selle las formaciones. El hinchamiento de la arcilla puede también crear otros problemas de perforación tales como pérdida de circulación o de tubería atascada que hace mas lenta la perforación e incrementa los costo de perforación. Así, dado la frecuencia con la cual el esquisto gumbo se encuentra en los pozos de perforación subterránea, el desarrollo de una sustancia y método para reducir el

52

hinchamiento de la arcilla sigue siendo un continuo desafío en la industria de la exploración de petróleo y gas.

Un método para reducir el hinchamiento de la arcilla es utilizar sales en los fluidos de perforación. Las sales generalmente reducen el hinchamiento de las arcillas. Sin embargo, las sales floculan las arcillas lo que genera altas pérdidas de fluido y una pérdida casi completa de tixotropía. Además, el incremento en la salinidad disminuye a menudo las características funcionales de los aditivos del fluido de perforación.

Otro método para controlar el hinchamiento de la arcilla es utilizar moléculas orgánicas inhibidoras de esquistos en fluidos de perforación. Se cree que las moléculas orgánicas inhibidoras de esquistos son absorbidas sobre las superficies de las arcillas de modo que el inhibidor orgánico de esquistos adicionado compite con las moléculas de agua por los sitios reactivos de la arcilla y de esta forma sirven así para reducir el hinchamiento de la arcilla.

Las moléculas orgánicas inhibidoras de esquistos pueden ser catiónicas, aniónicas, o no iónicas. Los inhibidores orgánicos catiónicos de esquistos se disocian en cationes orgánicos y aniones inorgánicos, mientras que los inhibidores orgánicos aniónicos de esquistos se disocian en cationes inorgánicos y aniones orgánicos. Las moléculas orgánicas no iónicas del inhibidor de esquistos no se disocian.

Es importante que el perforador de pozos subterráneos pueda controlar las propiedades reológicas de los fluidos de perforación usando aditivos, que incluyen las moléculas orgánicas inhibidoras de esquistos. Actualmente, en la industria del petróleo y el gas es deseable que los aditivos trabajen tierra adentro y mar adentro y en ambientes de agua dulce y agua salada. Además, como las operaciones de perforación afectan la vida vegetal y animal, los aditivos del fluido de perforación deben tener niveles de toxicidad bajos y deben ser fáciles de manejar y de usar reduciendo al mínimo los peligros de la contaminación ambiental y el daño a los operadores. Cualquier aditivo del fluido de perforación debe también proporcionar resultados deseables pero no debe inhibir el funcionamiento deseado de otros aditivos. El desarrollo de tales aditivos ayudará a la industria del petróleo y del gas para satisfacer la necesidad ampliamente sentida por aditivos superiores de fluido de perforación que actúen para controlar el hinchamiento de la arcilla y de las formaciones perforadas sin tener efectos adversos sobre las propiedades reológicas de los fluidos de perforación. La presente invención trata esta necesidad.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se dirige de manera general a un fluido de perforación base agua para el uso en perforación de pozos a través de una formación que contiene una arcilla esquistosa que se hincha en presencia de agua. El fluido de perforación inventado incluye: una fase continua de base acuosa; un material de peso y un agente

WO 2004/007897 A2

PCT US2003/021717

inhibidor de hidratación de esquisto. El agente inhibidor de hidratación de esquisto tiene preferiblemente la formula:



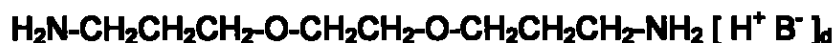
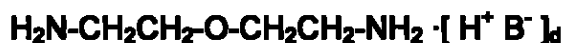
en la cual R y R' son grupos alquileo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y x es un valor comprendido entre alrededor de 1 y alrededor de 25. El grupo Y puede ser una amina o un grupo alcoxi, preferiblemente una amina primaria o un grupo metoxi. El ácido $\text{H}^+ \text{B}^-$ es un ácido prótico tipo Bronsted-Lowery que puede ser de naturaleza orgánica o inorgánica. El valor de d varía ampliamente dependiendo de la cantidad de ácido adicionado, del pKa del ácido y del pKb de la amina básica y del pH total del lodo de perforación. El valor de d es típicamente menor que o igual a 2. El agente inhibidor de hidratación de esquisto debe estar presente en una suficiente concentración para reducir el hinchamiento de esquisto gumbo o de otras rocas hidrofílicas encontradas durante perforar de pozos con el fluido de perforación inventado. Los grupos alquileos R y R' pueden ser iguales o diferentes y pueden incluir una mezcla de grupos alquileo. Es decir que R y R' pueden tener una mezcla de un diverso número de átomos de carbón.

Otro modo de ejecución ilustrativo de la presente invención es un fluido de perforación base-agua según lo descrito antes en cuál se puede seleccionar el agente inhibidor de hidratación de esquisto puede ser seleccionado de:

55

WO 2004/007897 A2

PCT US2003/021717



y mezclas de éstos. El $\text{H}^+ \text{B}^-$ puede ser un ácido prótico de Bronsted-Lowery que puede ser de naturaleza orgánica o inorgánica. El valor de d varía ampliamente dependiendo de la cantidad de ácido adicionada, del pKa del ácido y del pKb de la amina básica y del pH total del lodo de perforación. El valor de d es típicamente menor que o igual a 2. Como con el fluido de perforación previamente descrito, el agente inhibidor de hidratación debe estar presente en el fluido de perforación en concentraciones suficientes para reducir el hinchamiento de la arcilla.

Además el agente inhibidor de hidratación de esquistos se deben caracterizar preferiblemente por una toxicidad relativamente baja según lo determinado mediante la prueba con el camarón del género *Mysid* y compatibilidad con los componentes aniónicos del fluido de perforación que pueden estar presentes en el fluido de perforación. La agencia de protección del medio ambiente de Estados Unidos ha especificado una prueba biológica con camarón *Mysid* como el medio para determinar

la toxicidad acuática marina de los fluidos de perforación. Un recuento detallado del procedimiento para medir la toxicidad fluidos de perforación se describe en Duke, T. W. , Parish, P. R.; "*Acute Toxicity of Eight Laboratory Prepared Generic Drilling Fluids to Mysids (Mysidopsis)*" 1984 EPA-600/3- 84-067, el tema de discusión es incorporado aquí por la referencia.

Para los propósitos de entender el término "baja toxicidad" dentro del contexto de esta solicitud, el término refiere a un fluido de perforación con un LC50 mayor que 30,000 PPM por la prueba con el camarón Mysid. Aunque 30,000 ha sido el número usado para los propósitos de evaluación no debe ser considerado una limitación con relación al alcance de esta invención. Además, las pruebas proporcionan un contexto para el uso del término "baja toxicidad" de acuerdo con lo usado en la presente invención que será entendida fácilmente por aquellas personas con la experiencia usual dentro del estado del arte. Otros valores de LC50 pueden ser viables en algunos ambientes definidos. Un valor LC50 mayor que 30,000 se ha comparado a un producto "ambientalmente a un compatible".

Los fluidos de perforación de la presente invención preferiblemente tienen una fase continua de base acuosa: agua dulce, agua de mar, salmuera, mezclas de agua y compuestos orgánicos solubles en agua y mezclas de estos. Adicionalmente tal fluido de perforación puede además contener un agente de control de pérdida de fluido seleccionado del grupo formado por polímeros orgánicos sintéticos, biopolímeros y

57 58

WO 2004/007897 A2

PCT US2003/021717

partículas clasificadas de tierra de diatomáceas, y las mezclas de estos. Esta dentro del alcance de la presente invención que el fluido de perforación puede además contener un agente encapsulante seleccionado del grupo compuesto por polímeros orgánicos e inorgánicos y mezclas de estos. Un material de peso se puede también incluir en la formulación del fluido de perforación donde el agente que incrementa el peso sea seleccionado del grupo conformado por barita, hematita, óxido de hierro, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, sales solubles e insolubles orgánicas e inorgánicas, y combinaciones de estas.

También se incluye dentro de la presente invención un método para reducir el hinchamiento de la arcilla esquistosa en un pozo que consiste en hacer circular dentro del pozo un fluido de perforación base agua formulado de acuerdo con la actual invención.

Estas y otras características de la presente invención se exponen más completamente en la siguiente descripción de los modos de ejecución ilustrativos de la invención.

DESCRIPCIÓN DE MODOS DE EJECUCIÓN ILUSTRATIVOS

La actual invención se dirige a un fluido de perforación base agua para el uso en perforación de pozos a través de una formación que contiene un esquisto que se hincha en presencia de agua. De manera general el fluido de perforación de la presente invención incluye un material de peso, un agente inhibidor de hidratación de esquisto y una fase continua acuosa. Como se presenta a continuación, los fluidos de perforación de la presente invención pueden también incluir componentes adicionales, tales como agentes de control de pérdida de fluido, agentes enlazantes, lubricantes, agentes anti-aglomeración de broca, agentes inhibidores de corrosión, surfactantes y agentes de suspensión y similares que se pueden adicionar a un fluido de perforación de base acuosa.

El agente inhibidor de hidratación de esquisto de la presente invención es preferiblemente la sal de un ácido prótico de las polioxialquilendiaminas y monoaminas las cuales inhiben el hinchamiento de esquisto que puede ser encontrado durante el proceso de perforación. Preferiblemente el grupo alquileo es un alquileo de cadena recta, que puede ser mismo (es decir todas unidades de etileno) diferente (es decir metileno, etileno, propileno, etc.) o mezcla de grupos alquileo. Sin embargo, grupos alquilenos ramificados también pueden ser usados. De igual manera una variedad de miembros de estos grupos pueden servir como agentes inhibidores del esquisto, nosotros hemos encontrado que los compuestos que tienen la fórmula general:



en los cuales R y R' son grupos alquileo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y en los cuales los grupos R y R' pueden tener la misma forma ser diferentes el uno del otro o mezclas de grupos alquileo son efectivos como inhibidores de hidratación de esquisto. El grupo Y puede ser una amina i un grupo alcoxi, preferiblemente una amina primaria o un grupo metoxi.

H^+B^- es un ácido prótico de Bronsted-Lowery que puede ser de naturaleza orgánica o inorgánica. El valor de d puede variar ampliamente dependiendo de la cantidad de ácido adicionado, el pKa del ácido y el pKb de la amina básica y el pH total del lodo de perforación. Típicamente le valor de d es menor que o igual a 2. Ejemplos ilustrativos de ácidos próticos adecuados incluyen ácido clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico, bórico, perclórico, fórmico, acético, acético halogenado, propiónico, butírico, maléico, fumárico, glicólico, láctico, cítrico y combinaciones de estos. Una persona con la experiencia adecuada en el estado del arte debe entender y reconocer que la base conjugada B^- en la formulación de inhibidor de esquisto anteriormente mostrada estará influenciada directamente por la selección del ácido o la mezcla de ácidos utilizada para neutralizar la amina que es el material de partida. Además esta persona también debe reconocer que la concentración de la sal de la amina al tiempo que la de amina libre depende de muchos factores incluyendo el pKa del ácido, la pKb de la base y le pH de la formulación de lodo. Sin embargo dada tal información, una persona con experiencia en el estado del arte debe ser capaz de

calcular fácilmente las proporciones de amina deprotonada con relación a la amina protonada en la formulación de lodo.

Se ha encontrado que el valor de x es un factor que afecta la habilidad del inhibidor de hidratación de esquisto para llevar a cabo el rol deseado. El valor de x puede ser un número entero o una fracción que refleje el peso molecular promedio del compuesto. En un modo de ejecución de la presente invención el valor de x puede estar en el intervalo comprendido desde alrededor de 1 hasta aproximadamente 25 y preferiblemente tener un valor entre alrededor de 1 y aproximadamente 10.

La propiedad importante en la selección de los agentes inhibidores de esquisto de la presente invención es que los compuestos o la mezcla de compuestos seleccionados debe generar una inhibición efectiva de hidratación de esquisto cuando es el esquisto es expuesto al fluido de perforación.

En modo de ejecución ilustrativo preferido de la presente invención el agente inhibidor de hidratación de esquisto puede ser seleccionado de:



y mezclas de éstos, y compuestos similares.

El $H^+ B^-$ es un ácido prótico de Bronsted-Lowery que puede ser de naturaleza orgánica o inorgánica. El valor de d varía ampliamente dependiendo de la cantidad de ácido adicionada, del pK_a del ácido y del pK_b de la amina básica y del pH total del lodo de perforación. El valor de d es típicamente menor que o igual a 2. La propiedad importante en la selección del ácido es que este sea capaz de protonar al menos parcialmente una o mas de las fracciones aceptantes de la amina. Ejemplos ilustrativos de ácidos próticos adecuados incluyen ácido clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico, bórico, perclórico, fórmico, acético, acético halogenado, propiónico, butírico, maléico, fumárico, glicólico, láctico, cítrico y combinaciones de estos. Una persona con experiencia en el estado del arte debe entender y reconocer que la base conjugada B^- en la formulación del inhibidor de esquistos mostrada anteriormente será directamente influenciada por la selección del ácido o la mezcla de ácidos utilizada para neutralizar la amina que es el material de partida. Además esta persona también debe reconocer que la concentración de la sal de la amina al tiempo que la de amina libre depende de muchos factores incluyendo el pK_a del ácido, la pK_b de la base y el pH de la formulación de lodo. Sin embargo dada tal información, una persona con experiencia en el estado del arte debe ser capaz de calcular fácilmente las proporciones de amina deprotonada con relación a la amina protonada en la formulación de lodo.

62

El agente inhibidor de hidratación de esquisto de estar presente en una concentración suficiente para reducir el hinchamiento causado por hidratación superficial y/o el hinchamiento causado por osmosis del esquisto. La cantidad exacta del agente inhibidor de hidratación de esquisto presente en una formulación de fluido de perforación puede ser determinada por el método de ensayo y error probando la combinación de fluido de perforación y esquisto encontrado. Generalmente sin embargo, el agente inhibidor de hidratación de esquisto de la presente invención puede ser usado en fluidos de perforación en una concentración que varía desde alrededor de 1 hasta aproximadamente 18 libras por barril (lbs/bbl o lpb por sus siglas en ingles) y con mayor preferencia en una concentración entre alrededor de 2 hasta aproximadamente 12 libras por barril de fluido de perforación.

Adicionalmente a la inhibición de hidratación de esquisto mediante el agente inhibidor de hidratación de esquisto, otras propiedades beneficiosas son alcanzadas. En particular ha sido encontrado que los agentes inhibidores de hidratación del esquisto de la presente invención también pueden además estar caracterizados por su compatibilidad con otros componentes del fluido de perforación, tolerancia a contaminantes, estabilidad térmica y baja toxicidad. Estos factores contribuyen al concepto de que los agentes inhibidores de hidratación de esquisto de la presente invención pueden tener una aplicación amplia tanto en operaciones de perforación basadas en tierra así como en operaciones de perforación mar adentro.

Los fluidos de perforación de la presente invención incluyen un material de peso con el objetivo de incrementar la densidad del fluido. El principal propósito de tales materiales de peso es incrementar la densidad del fluido de perforación así como prevenir retrocesos inesperados y explosiones. Una persona con experiencia en el estado del arte debe saber y entender que la prevención de retrocesos inesperados y explosiones es importante para la seguridad de la operaciones diarias de una torre de perforación. De esta forma el material de peso es adicionado al fluido de perforación en una cantidad funcionalmente efectiva que depende en gran parte de la naturaleza de la formación que sea perforada.

Materiales de peso adecuados para el uso en la formulación de fluidos de perforación de la presente invención pueden ser generalmente seleccionados de cualquier tipo de materiales para aumento de peso que están en forma sólida, particulada, suspendida en solución, disuelta en fase acuosa como parte de un proceso de preparación o adicionada poco después durante la perforación. Se prefiere que el material de peso sea seleccionado del grupo conformado por barita, hematita, óxido de hierro, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, sales orgánicas e inorgánicas, y mezclas y combinaciones de estos compuestos y otros materiales de peso similares que pueden ser utilizados en la formulación de fluidos de perforación.

La fase continua de base acuosa puede ser generalmente cualquier fase fluida basada en agua que es compatible con la formulación de un fluido de perforación y es compatible con los agentes inhibidores de hidratación de esquisto presentados aquí. En un modo de ejecución preferido, la fase continua de base acuosa es seleccionada

de: agua dulce, agua de mar, salmuera, mezclas de agua y compuestos orgánicos solubles en agua y mezclas de estos. La cantidad de fase continua de base acuosa debe ser suficiente para formar un fluido de perforación base agua. Esta cantidad puede variar desde cerca del 100% del fluido de perforación hasta menos del 30% del volumen del fluido de perforación. Preferiblemente, la fase continua de base acuosa esta desde alrededor de 95 hasta aproximadamente 30% por volumen y preferiblemente desde alrededor de 90 hasta aproximadamente 40% por volumen del fluido de perforación.

Además de los otros componentes previamente señalados, materiales referidos de forma genérica como materiales gelificantes, diluyentes y agentes de control de pérdida de fluido, son opcionalmente adicionados al fluido de perforación base agua. De estos materiales adicionales, cada uno puede ser adicionado a la formulación en un concentración que genere las características reológicas y funcionales requeridas por las condiciones de perforación. Materiales gelificantes típicamente usados en fluidos de perforación base acuosa son bentonita, sepiolita, arcilla, arcilla atapulgita, polímeros aniónicos de alto peso molecular y biopolímeros.

Diluyentes tales como lignosulfonatos son adicionados frecuentemente a fluidos de perforación base agua. Comúnmente lignosulfonatos, lignosulfonatos modificados, polifosfatos y taninos son adicionados. En otros modos de ejecución, poliacrilatos de bajo peso molecular también pueden ser adicionados como diluyentes. Diluyentes son

adicionados a un fluido de perforación para reducir la resistencia al flujo y controlar la tendencia a la gelificación. Otras funciones llevadas a cabo por los diluyentes incluyen reducir la filtración y el espesor de la torta de filtración, contrarrestar el efecto de sales, minimizar los efectos del agua sobre las formaciones perforadas, emulsificar aceite en agua y estabilizar las propiedades de los lodos a temperaturas elevadas.

Una variedad de agentes de control de pérdida de fluido pueden ser adicionados a los fluidos de perforación de la presente invención que son generalmente seleccionados de un grupo que consiste de polímeros orgánicos sintéticos, biopolímeros y mezclas de estos. Los agentes de control de pérdida de fluido tales como lignita modificada, polímeros, almidones modificados y celulosas modificadas puede se también adicionados la sistema fluido de perforación base agua de esta invención. En un modo de ejecución se prefiere que los aditivo de la invención sean seleccionados de modo que tengan baja toxicidad y sean compatibles aditivos aniónicos comunes en los fluidos de perforación tales como carboximetilcelulosa polianiónica (PAC o CMC), poliacrilatos, poliacrilamidas parcialmente-hidrolizadas (PHPA por sus siglas en ingles), polisulfonatos, goma xantan, mezclas de estos y otros compuestos similares.

El fluido de perforación de la presente invención puede además contener un agente encapsulante generalmente seleccionado del grupo que consta de polímeros orgánicos sintéticos, inorgánicos y biológicos y mezclas de estos. El papel del agente

encapsulante absorberse en múltiples puntos a lo largo de la cadena sobre las partículas de arcilla, de esta forma las partículas se unen y los cortes son encapsulados. Estos agentes encapsulantes pueden tener naturaleza aniónica, catiónica, anfotérica o no-iónica.

Otros aditivos que pueden estar presentes en los fluidos de perforación de la presente invención incluyen productos tales como lubricantes, aceleradores de penetración, antiespumantes, inhibidores de corrosión y productos de pérdida de circulación. Tales productos deben ser para una persona con la experiencia usual en el estado del arte de formular fluidos de perforación de base acuosa.

Esta contemplado que el uso de los fluidos de perforación reportados anteriormente sea incluido dentro del alcance de la presente invención. Tal uso podría ser convencional dentro del estado del arte de perforar pozos subterráneos y una persona con la experiencia en el estado del arte debe reconocer tales procesos y aplicaciones.

De esta forma un modo de ejecución la presente invención puede incluir un método para reducir el hinchamiento de una arcilla esquistosa en un pozo, haciendo circular en el pozo un fluido de perforación base agua formulado de acuerdo con la presente divulgación. Tal líquido incluiría preferiblemente: una fase continua de base

67 67

WO 2004/007897 A2

PCT US2003/021717

acuosa, un material de peso y un agente inhibidor de hidratación de esquistos que tiene la fórmula:



Como se anotó anteriormente, R y R' son grupos alquilenos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y x es un valor comprendido entre alrededor de 1 y alrededor de 25. Preferiblemente x tiene un valor comprendido entre alrededor 1 y alrededor de 10. El grupo Y debe ser una amina o un grupo alcoxi, preferiblemente una amina primaria o un grupo metoxi. Además el fluido de perforación debe incluir el agente inhibidor de hidratación de esquistos presente en una concentración suficiente para reducir el hinchamiento de la arcilla encontrada en el proceso de perforación del pozo.

La pareja $\text{H}^+ \text{B}^-$ es un ácido prótico tipo Bronsted-Lowery que puede ser de naturaleza orgánica o inorgánica. El valor de d varía ampliamente dependiendo de la cantidad de ácido adicionado, del pKa del ácido y del pKb de la amina básica y del pH total del lodo de perforación. La propiedad importante en la selección del ácido es que este sea capaz de protonar al menos parcialmente una o más de las fracciones aceptantes de la amina. Ejemplos ilustrativos de ácidos próticos adecuados incluyen ácido clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico, bórico, perclórico, fórmico, acético, acético halogenado, propiónico, butírico, maléico, fumárico, glicólico, láctico, cítrico y combinaciones de estos. Una persona con experiencia en el estado del arte debe entender y reconocer que la base conjugada B^- en la formulación del inhibidor de

68

esquisto mostrada anteriormente será directamente influenciada por la selección del ácido o la mezcla de ácidos utilizada para neutralizar la amina que es el material de partida. Además esta persona también debe reconocer que la concentración de la sal de la amina al tiempo que la de amina libre depende de muchos factores incluyendo el pKa del ácido, la pKb de la base y el pH de la formulación de lodo. Sin embargo dada tal información, una persona con experiencia en el estado del arte debe ser capaz de calcular fácilmente las proporciones de amina deprotonada con relación a la amina protonada en la formulación de lodo.

Otro modo de ejecución del presente método inventivo incluye un método para reducir el hinchamiento de esquisto que consiste en circular en el pozo, un fluido base agua formulado de acuerdo con las enseñanzas de esta divulgación.

Los siguientes ejemplos se incluyen para demostrar modos preferidos de ejecución de la invención. Debe ser reconocido por las personas con experiencia en el estado del arte que las técnicas divulgadas en los ejemplos que siguen representan técnicas descubiertas por los inventores para funcionar bien en la práctica de la invención, y de esta forma se pueden considerar para formar parte de los modos preferidos para su práctica. Sin embargo, aquellos con experiencia en el estado del arte deben, a la luz de la presente divulgación, reconocer que muchos cambios puedan ser realizados en los modos de ejecución específicos reportados y todavía obtener un resultado idéntico o similar sin alejarse del alcance de la invención.

A menos que esté indicado de otra manera, todos los materiales de partida están disponibles en el mercado y técnicas y equipos de laboratorio estándar son utilizados. Las pruebas fueron llevadas a cabo de acuerdo con los procedimientos en el boletín RP 13B-2,1990 del API (Instituto Americano del Petróleo). Las siguientes abreviaturas (se conservan las abreviaturas originales en ingles) se utilizan en algunos casos para describir los resultados discutidos en los ejemplos:

"PV" es viscosidad plástica (cps) la cual es una variable usada en el cálculo de las propiedades de viscosidad de un fluido de perforación.

"YP" es el límite de fluencia (lbs/100 pies²) la cual es otra variable usada en el cálculo de las propiedades de viscosidad de un fluido de perforación.

"GELS" (lbs/100 pies²) es una medida de las características de suspensión y de las características tixotrópicas de un fluido de perforación.

"F/L" es pérdida de fluido según la API y es una medida de la pérdida de fluido en mililitros de fluido de perforación a 100 psi.

Ejemplo 1

En el presente ejemplo, una variedad de polioxialquilaminas fueron ensayadas para determinar si podían funcionar como inhibidores de esquisto.

La siguiente prueba fue llevada a cabo para demostrar la cantidad máxima de bentonita API que se puede inhibir mediante un solo tratamiento de 10 libras por barril (lpb) de inhibidor de esquisto de la presente invención durante un periodo de días. Este procedimiento de prueba utilizan tarros de una pinta que se llenan con el equivalente a un barril de agua potable y cerca de 10 lpb de un inhibidor de esquisto. Agua potable fue utilizada como muestra de control. Todas las muestras fueron ajustadas hasta por lo menos un pH de 9 y tratadas con una porción de cerca de 10 lpb de M-I GEL (bentonita) con una velocidad de cizalla media. Después de agitar por cerca de 30 minutos, las reologías fueron medidas y entonces las muestras fueron envejecidas con calor durante la noche a aproximadamente 150 °F. Después de que las muestras se enfriaron sus reologías y los valores de pH fueron medidos y registrados. Todas las muestras entonces fueron ajustadas a un valor de pH de por lo menos alrededor de 9 antes de tratarlos otra vez con bentonita según lo descrito previamente.

Este procedimiento fue realizado para cada muestra hasta que todas las muestras fueron demasiado gruesas para ser medidas. Los datos de las tablas 1 a 6 presentan datos que ilustran los efectos de inhibición de esquisto de la presente invención por la adición diaria de la bentonita en agua potable tratada con varios inhibidores de la presente invención. De acuerdo a lo utilizado a continuación, Jefamina

WO 2004/007897 A2

PCT US2003/021717

D-230 es una polioxialquildiamina que puede ser obtenida de Huntsman Chemicals y S-2053 es una polioxietilendiamina que puede ser obtenida de Champion Chemical.

Tabla 1 - Datos de Reología 600 rpm		
Datos tras envejecimiento con calor - pH 11.0-11.8		
10 lpb		
M-I Gel	Jefamina D-230	S – 2053
20	5	40
30	6	43
40	8	44
50	10	43
60	13	29
70	20	49
80	29	79
90	55	141
100	98	300+
110	169	-
120	300+	-

Tabla 2 - Datos de Reología 300 rpm		
Datos tras envejecimiento con calor - pH 11.0-11.8		
10 lpb		
M-I Gel	Jefamina D-230	S – 2053
20	3	33
30	3	38
40	4	36
50	5	30
60	7	14
70	10	25
80	15	42
90	30	76
100	52	290
110	94	-
120	186	-

72

Tabla 3- Datos de Reología 3 rpm		
Datos tras envejecimiento con calor - pH 11.0-11.8		
10 lpb		
M-I Gel	Jefamina D-230	S – 2053
20	1	5
30	1	9
40	1	9
50	0	5
60	1	1
70	1	1
80	1	1
90	1	2
100	1	11
110	8	-
120	4	-

Tabla 4- Datos de GELS. 10 Min		
Datos tras envejecimiento con calor - pH 11.0-11.8		
10 lpb		
M-I Gel	Jefamina D-230	S - 2053
20	1	5
30	1	9
40	1	9
50	1	7
60	1	1
70	2	2
80	1	2
90	1	8
100	1	53
110	9	-
120	40	-

Tabla 6 - Datos de límite de fluencia		
Datos tras envejecimiento con calor - pH 11.0-11.8		
10 lpb		
M-I Gel	Jefamina D-230	S - 2053
20	1	26
30	0	33
40	0	28
50	0	17
60	1	-1
70	0	1
80	1	5
90	5	11
100	6	-
110	16	-
120	-	-

Mediante una revisión de los datos anteriormente presentados en las tablas 1-6, una persona con experiencia en el estado del arte puede observar que el producto dioxietilendiamina (S-2053) proporciona buenas características y propiedades de inhibición de esquistos.

Ejemplo 2

Fue llevada a cabo la evaluación del producto dioxietilendiamina que ha sido neutralizado en el fluido de prueba con ácido clorhídrico hasta un valor de pH de alrededor 9.0. Los resultados en las tablas 7-12 muestran el desempeño de los fluidos de perforación de esta invención para un valor de pH de alrededor de 9.0.

Tabla 7 - Datos de Reología a 600 rpm		
Datos tras envejecimiento con calor - pH 9.0		
10 lpb		
M-I Gel	Jefamina D-230	S - 2053
20	4	4
30	4	4
40	6	6
50	7	6
60	8	7
70	9	9
80	13	13
90	16	14
100	15	15
110	21	19
120	25	23
130	31	28
140	44	36
150	-	-
160	180	82
170	-	204

Tabla 8 - Datos de Reología a 300 rpm		
Datos tras envejecimiento con calor - pH 9.0		
10 lpb		
M-I Gel	Jefamina D-230	S - 2053
20	2	2
30	3	3
40	3	3
50	3	3
60	4	4
70	5	6
80	8	8
90	11	9
100	10	10
110	14	13
120	17	15
130	19	19
140	26	25
150	-	-
160	130	62
170	-	150

75

Tabla 9 - Datos de Reología a 3 rpm		
Datos tras envejecimiento con calor - pH 9.0		
10 lpb		
M-I Gel	Jefamina D-230	S - 2053
20	1	1
30	1	1
40	1	1
50	1	1
60	1	1
70	2	2
80	3	3
90	5	4
100	4	3
110	7	6
120	8	7
130	7	9
140	7	14
150	-	-
160	65	35
170	-	90

Tabla 10 - Datos de GELS 10 min		
Datos tras envejecimiento con calor - pH 9.0		
10 lpb		
M-I Gel	Jefamina D-230	S - 2053
20	0	0
30	0	0
40	0	0
50	-1	0
60	0	1
70	1	3
80	3	3
90	6	4
100	5	5
110	7	7
120	9	7
130	12	10
140	8	14
150	-	-
160	80	42
170	-	90

Tabla 11 - Datos de Viscosidad Plástica		
Datos tras envejecimiento con calor - pH 9.0		
10 lpb		
M-I Gel	Jefamina D-230	S - 2053
20	2	2
30	1	1
40	3	3
50	4	3
60	4	3
70	4	3
80	5	5
90	5	5
100	5	5
110	7	6
120	8	8
130	12	9
140	18	11
150	-	-
160	50	20
170	-	54

Tabla 12 - Límite de Fluencia		
Datos tras envejecimiento con calor - pH 9.0		
10 lpb		
M-I Gel	Jefamina D-230	S - 2053
20	0	0
30	2	2
40	0	0
50	-1	0
60	0	1
70	1	3
80	3	3
90	6	4
100	5	5
110	7	7
120	9	7
130	7	10
140	8	14
150	-	-
160	80	42
170	-	96

Mediante una revisión de los datos anteriormente presentados en las tablas 7-12, una persona con experiencia en el estado del arte puede observar que el producto dioxietilendiamina (S-2053) proporciona buenas propiedades de inhibición de esquisto a un valor de pH alrededor de 9.

Ejemplo 3

Para demostrar aún mas el desempeño de los fluidos de perforación formulados de acuerdo con la enseñanzas de la presente invención, fue llevado a cabo una prueba usando un medidor de dureza. Un medidor de Dureza BP es un aparato diseñado para proporcionar una evaluación de la dureza de los cortes de esquisto expuestos a los fluidos de perforación los cuales a su vez pueden ser relacionados con las propiedades de inhibición de los fluidos de perforación que son evaluados. En esta prueba, los cortes de esquisto son puestos a rodar en caliente en el fluido de perforación a 150°F por 16 horas. Los cortes de esquisto son tamizados y luego colocados en un medidor de Dureza BP. El equipo es cerrado y es registrada la fuerza usada para extruir los cortes a través de un plato con orificios usando una llave de torque. Dependiendo del grado de hidratación y la dureza de los cortes y el fluido de perforación usado, se alcanza un nivel estable en el torque a medida que la extrusión de los cortes esta siendo llevada a cabo. Alternativamente, el torque puede continuar su incremento lo cual tiende a ocurrir con las muestras de cortes mas duras. Por lo tanto, cuanto mas alto sea el número de torque obtenido, será considerado más inhibidor el sistema de fluido de perforación. Datos ilustrativos obtenidos usando tres concentraciones

78

diferentes de cada producto de prueba con tres cortes diferentes son mostrados a continuación.

Tabla 13 - Datos de Dureza						
Cortes ARNE						
No. Vueltas	S-2053 @ 1%	S-2053 @ 3%	S-2053 @ 5%	D-230 @ 1%	D-230 @ 3%	D-230 @ 5%
0						
1						
2						
3						
4						
5					10	10
6					10	20
7	10	15	10	20	70	110
8	50	50	50	80	160	180
9	50	70	70	100	200	240
10	60	80	80	120	230	260
11	60	80	80	130	240	290
12	60	80	85	130	250	310
13	60	90	85	140	290	330
14	65	90	100	170		
15	200		150			
16						

Tabla 14 – Datos de Dureza .						
Arcilla Foss Eikeland						
No. Vueltas	S-2053 @ 1%	S-2053 @ 3%	S-2053 @ 5%	D-230 @ 1%	D-230 @ 3%	D-230 @ 5%
0						
1						
2						
3						
4						
5					10	10
6		10	10	10	20	20
7		15	20	20	50	50
8	10	40	70	30	280	290
9	20	230	310	200		
10	80	330				
11	230					
12	260					
13	290					
14						
15						

Tabla 15 - Datos de Dureza						
Arcilla Oxford						
No. Vueltas	S-2053 @ 1%	S-2053 @ 3%	S-2053 @ 5%	D-230 @ 1%	D-230 @ 3%	D-230 @ 5%
0						
1						
2						
3				10	10	10
4			10	15	20	20
5		10	10	20	35	25
6		15	20	50	70	40
7	10	50	70	180	250	100
8	50	160	190			
9	100	205	200			
10	130	210	220			
11	130	210	220			
12	120	200	210			
13	130	210	210			
14	150	220	240			
15	250					

16						
----	--	--	--	--	--	--

Mediante una revisión de los datos anteriormente presentados en las tablas 13-15, una persona con experiencia en el estado del arte puede observar que los fluidos de perforación formulados de acuerdo con las enseñanzas de esta invención previenen la hidratación de varios tipos de arcillas esquistosas y de esta forma proporcionan aparentemente buenos desempeños en la perforación de pozos subterráneos en los que se encuentran tales tipo de arcillas.

Ejemplo 4

En el presente ejemplo, RMR 8-38 es una polioxietilenpropilendiamina que puede ser obtenida de Champions Chemicals, la cual fue probada para determinar si podría funcionar como un inhibidor de esquistos como los descritos en la presente invención. Tarros de una pinta se llenan con aproximadamente el equivalente a un barril de agua potable y la muestra de prueba, el valor de pH fue ajustado a un valor de alrededor de 9 y tratado con una porción de alrededor de 50 lpb de M-I GEL (bentonita) con una velocidad de cizalla media. Después de agitar por alrededor de 30 minutos, las reologías fueron medidas y entonces las muestras fueron envejecidas con calor durante la noche a aproximadamente 150 °F. Después de que las muestras fueron puestas a rodar sus reologías y pHs fueron registrados. Los siguientes datos (tabla 16) son representativos de cómo las reologías son afectadas por la adición de alrededor de 50 lpb de bentonita en agua potable tratada con inhibidores de esquistos de esta invención.

Tabla 16						
Inhibición de Bentonita -50 g M-I GEL						
Datos tras envejecimiento con calor - pH @ 8.0						
	600	300	200	100	6	3
D-230	5	3	2	2	1	1
S-2053	5	3	2	2	1	1
RMR 8-38	5	3	2	2	1	1
	Gels 10 s	Gels 10 min	PV	YP	pH	
D-230	1	1	2	1	7.7	
S-2053	1	1	2	1	7.6	
RMR 8-38	1	1	2	1	7.0	

Los resultados del ejemplo anterior demuestran el desempeño superior de inhibición de esquistos de los fluidos de perforación formulados de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención.

Ejemplo 5

Pruebas de dispersión y Dureza BP fueron hechas con cortes Arne haciendo rodar en caliente alrededor de 40.0 g de cortes que tienen un tamaño de 5-8 mallas US estándar, en aproximadamente el equivalente a un barril de lodo de campo por alrededor de 16 horas a una temperatura alrededor de los 155°F. El lodo de campo era un lodo lignosulfonato basado en agua, 18.13 libras por galón importadas a barita de Murphy E&P, Vermilion Parish, Louisiana. Después de rodar en caliente, los cortes fueron tamizados usando un tamiz de malla 20 (US estándar) y lavados con una solución acuosa de KCl al 10% y secados para obtener el porcentaje recuperado.

82

El mismo procedimiento fue usado para obtener cortes para el medidor de Dureza BP según lo descrito previamente. Los siguientes resultados son ilustrativos de los datos de esta evaluación y se muestran en las tablas 17 y 18.

Tabla 17
Ensayo de dispersión de esquierto
Cortes Arne (4.6-8.0 mm)

	%Total Recuperado
Lodo de Campo Base	<5
Lodo Base + Jefamina D230	>90
Lodo Base + Productos especiales S-2053	>90

Tabla 18
Datos de Dureza

No. Vueltas	Lodo Base	Lodo Base +3% D-230	Lodo Base +3% S-2053
1	**	-	-
2	**	-	-
3	**	-	-
4	**	10	-
5	**	15	10
6	**	40	20
7	**	80	60
8	**	90	70
9	**	100	80
10	**	105	80
11	**	120	90
12	**	140	90
13	**	150	120
14	**	210	180
15	**		

**Indica que los cortes se disolvieron y la prueba no pudo ser llevada a cabo.

Datos de Reología
Datos tras envejecimiento con calor - Inicial

	Lodo Base	Lodo Base + 3% 2053
Reología a 600 rpm	158	150
Reología a 300 rpm	92	84
Reología a 3 rpm	5	4
Gels		
5 s	7	5
10 min	15	10
Viscosidad Plástica	66	66
Límite de Fluencia	26	18
pH	9	11

Datos de Reología
Datos envejecidos al calor después de la prueba de dispersión – Cortes
Arne (40g)

	Lodo Base	Lodo Base + 3% 2053
Reología a 600 rpm	300	165
Reología a 300 rpm	270	95
Reología a 3 rpm	50	5
Gels		
5 s	57	8
10 min	134	15
Viscosidad Plástica	-	70
Límite de Fluencia	-	25
pH	9.1	12.7

Mediante una revisión de los datos anteriormente presentados en las tablas 17-18 y los datos reológicos, una persona con experiencia en el estado del arte puede observar que un lodo de campo formulado de una forma tal que se convierta en un fluido de perforación formulado con las enseñanzas de esta invención previene la hidratación de varios tipos de arcillas esquistosas y de tal forma proporcionan

84
84

aparentemente buenos desempeños en la perforación de pozos subterráneos en los que se encuentran tales tipo de arcillas.

Ejemplo 6

En este procedimiento un tarro de una pinta se llena con el equivalente a un barril de agua potable y la muestra de prueba, el pH ajustado a al menos 9 y tratado con una porción de 50 lpb de M-I GEL (bentonita) con una velocidad de cizalla media. Después de agitar por 30 minutos, las reologías fueron medidas y entonces las muestras fueron envejecidas con calor durante la noche a 150 °F. Después de que las muestras se enfriaron sus reologías y pHs fueron registrados. Los siguientes datos son representativos de cómo las reologías son afectadas por la adición de alrededor de 50 lpb de bentonita en agua potable tratada con los inhibidores experimentales.

Estudio de Hidratación de Bentonita

Reología Inicial

Aditivo	Rpm					
	600	300	200	100	6	3
Jefamina M-600	52	33	25	17	5	4

* Si la lectura a 600 rpm es mayor que aquellas a 300, no se realizan lecturas adicionales.

456

WO 2004/007897 A2

PCT US2003/021717

Jefamina M-600 es polialcoxialquen amina obtenida de Huntsman Chemicals.

Estudio de Hidratación de Bentonita

Reología Inicial

Aditivo	Gels 10 s	Gels 10 min	PV	YP	pH
Jefamina M-600	11	25	19	14	11.1

Estudio de Hidratación de Bentonita

Reología tras envejecimiento con calor (150°F)

Aditivo	Rpm					
	600	300	200	100	6	3
Jefamina M-600	40	24	17	10	1	1

* Si la lectura a 600 rpm es mayor que aquellas a 300, no se realizan lecturas adicionales.

Estudio de Hidratación de Bentonita

Reología tras envejecimiento con calor (150°F)

Aditivo	Gels 10 s	Gels 10 min	PV	YP	pH
Jefamina M-600	1	1	16	8	11.1

WO 2004/007897 A2

PCT US2003/021717

Los anteriores resultados deben mostrar a una persona con experiencia en el estado del arte que la Jefamina M-600 un compuesto que tiene la fórmula



y contenido dentro del alcance de la presente invención se desempeña bien como un inhibidor de la hidratación de esquistos.

Ejemplo 7

La siguiente prueba se llevó a cabo para demostrar la cantidad máxima de bentonita API que puede ser inhibida por un solo tratamiento de 10 libras por barril (lpb) de inhibidor de esquistos de la presente invención durante un periodo de días. Este procedimiento de prueba usa jarros de una pinta que son llenados con el equivalente a un barril de agua potable y 10 lpb de un inhibidor de esquistos. El agua potable fue usada como una muestra de control. Todas las muestras fueron ajustadas para alcanzar un pH de por lo menos 9 y tratadas con una porción de M-I GEL (bentonita) a una con una velocidad de cizalla media. Después de agitar por cerca de 30 minutos, las reologías fueron medidas y entonces las muestras fueron envejecidas con calor durante la noche a 150 °F. Después de que las muestras se enfriaron sus reologías y los valores de pH fueron medidos y registrados. Todas las muestras entonces fueron ajustadas a un valor de pH de por lo menos 9 antes de tratarlos otra vez con bentonita según lo descrito previamente. Este procedimiento fue realizado para cada muestra

82
87

hasta que todas las muestras fueron demasiado gruesas para ser medidas. Las siguientes tablas presentan datos representativos que demuestran los efectos de inhibición de esquisto de la presente invención mediante la adición diaria de bentonita en agua potable tratada con los inhibidores indicados en la parte superior de cada columna.

Tabla 19

Reologías a 600 rpm – Envejecidas con Calor (150°F)

Bentonita (lb/barril)	Base	Jefamina M-600
30	162	18
40	300*	35
50	-	74
60	-	146
70	-	259
80	-	-
90	-	-

*Si la lectura a 600 rpm es mayor que 300, no fueron tomadas medidas adicionales

Tabla 20

Reologías a 300 rpm – Envejecidas con Calor (150°F)

Bentonita (lb/barril)	Base	Jefamina M-600
30	112	9
40	-	18
50	-	41
60	-	71
70	-	121
80	-	-
90	-	-

Tabla 21

Reologías a 3 rpm – Envejecidas con Calor (150°F)

Bentonita (lb/barril)	Base	Jefamina M-600
30	8	0
40	132	0
50	-	0
60	-	0
70	-	0
80	-	-
90	-	-

Tabla 22

Gels 10 min – Envejecidas con Calor (150°F)

Bentonita (lb/barril)	Base	Jefamina M-600
30	30	0
40	184	0
50	-	0
60	-	0
70	-	3
80	-	-
90	-	-

Tabla 23

Viscosidad Plástica – Envejecidas con Calor (150°F)

Bentonita (lb/barril)	Base	Jefamina M-600
30	50	9
40	-	16
50	-	33
60	-	75
70	-	138
80	-	-
90	-	-

Tabla 24

Límite de Fluencia – Envejecidas con Calor (150°F)

Bentonita (lb/barril)	Base	Jefamina M-600
30	62	1
40	-	1
50	-	8
60	-	4
70	-	17
80	-	-
90	-	-

Mediante una revisión de los datos de reología anteriormente presentados, una persona con experiencia en el estado del arte puede debe reconocer y observar que la Jefamina M-600 se desempeña como un inhibidor de la hidratación de esquistos dentro del alcance de la presente invención.

Ejemplo 8

Las siguiente pruebas fueron llevadas a cabo para demostrar que los efectos de inhibición de esquistos reportados anteriormente son realizables utilizando la sal del ácido tipo Bronsted-Lowrey (i.e. ácido prótico) de los compuestos arriba descritos.

Síntesis de la sal: La síntesis de las sales a partir de las aminas como compuestos libres es simple y debe ser bien sabido y estar dentro de la experiencia de una persona con la experiencia usual en el estado del arte. En un método la sal es

20

formada *in situ* dentro de un lodo completamente formulado mediante la adición del ácido directamente al lodo. Cuando se lleva a cabo la reacción de neutralización entre la amina y el ácido puede ser usado ácido concentrado o diluido. Cuando se utiliza ácido concentrado, típicamente se forma una suspensión de la sal. Cuando el ácido está diluido en agua, se forma una solución acuosa que contiene la sal de la amina. La siguiente tabla proporciona datos representativos de las viscosidades de los producto resultantes a partir de la neutralización de Jefamina D-230 con varios ácidos a los valores de pH especificados.

Acido	Viscosidad (centipoises) a pH 9.5	Viscosidad (centipoises) a pH 10.5
Clorhídrico	275 cps	98 cps
Nítrico	610 cps	120 cps
Acético	1425 cps	33 cps
Cítrico	2000 cps	180 cps
Fosfórico	suspensión	suspensión

En los ejemplos anteriores la neutralización parcial ha sido llevada a cabo mediante la adición de ácido a la amina de manera que se alcance el valor de pH deseado. De manera alternativa, uno a mas equivalentes del ácido se pueden mezclar con la amina de llevando de esta forma el pH de la solución resultante a un valor neutral de 7 o a un valor levemente ácido. En tales circunstancias, la sal de la amina se puede recuperar usando métodos convencionales conocidos por una persona con experiencia en el estado del arte.

Fluidos de perforación / Formulación de Lodo: La formulación de un fluido o lodo de perforación que incluye los compuestos arriba mencionados es, con excepción de los compuestos arriba mencionados, convencional. Una formulación de lodo base ilustrativa es dada en la siguiente tabla,

Componente	Cantidad
Agua	278
Sal marina	11.91
Sal marina	70.91
Encapsulador	2
Polypac UL	2
Duo-Vis	0.73
Barita	117.7
Rev Dust	25

Las formulaciones ilustrativas de lodo de la presente invención utilizan la formulación de lodo anterior e incluyen alrededor de un 2-3% en peso del inhibidor de esquistos. El inhibidor de esquistos es adicionado antes de la adición de el Rev Dust o cualquier otro componente arcilloso.

La formulación de fluidos de perforación anteriormente mencionados que contenían una variedad de inhibidores de esquistos exhibió las siguientes propiedades:

92

Inhibidor de Esquisto	D-230 sal HCl	JLB-352 sal HCl	JLB-354 sal HCl
pH	9.8	9.8	9.8
Reología @ 120°F			
600	92	109	110
300	57	69	70
200	44	54	54
100	28	35	34
6	7	9	8
3	5	7	7
Gels			
10 min	6	8	8
10 s	9	11	11
PV	35	40	40
YP	22	29	30
Pérdida de Fluido - API	4.2 ml	3.4 ml	3.6 ml

El la tabla anterior JLB – 352 es un éter de etilenglicol diamina y JLB – 354 es un éter de propilenglicol diamina obtenidos de Champion Chemicals.

Mediante una revisión de los datos anteriormente presentados, una persona con experiencia en el estado del arte puede debe entender y reconocer que las formulaciones anteriores exhiben propiedades que las hacen útiles como fluidos de perforación.

Dispersión por Rodamiento en Caliente (prueba de dispersión "hot rolled"): Los siguientes experimentos fueron llevados a cabo para ilustrar las características de inhibición de esquisto de los compuestos de la presente invención. Una prueba de dispersión por rodamiento en caliente fue llevada a cabo usando muestras de esquisto

43
93

WO 2004/007897 A2

PCT US2003/021717

Ame, esquisto Foss Eikeland y esquisto real de cortes de perforación recuperados de un pozo en el campo. Las muestras de esquisto fueron adicionadas a un lodo completamente formulado que incluye el inhibidor de esquisto y Rev Dust fue adicionado 10 g de cortes en el equivalente a un barril de lodos preparados en laboratorio. La mezcla resultante fue puesta a rodar en caliente por 16 horas a 150°F. Después de rodar, los cortes de esquisto remanentes fueron tamizados a partir del lodo de perforación usando un tamiz de malla 20 (US estándar) y se lava el fluido de perforación con una solución acuosa de cloruro del potasio del 10%. Después de que las muestras se sequen, de acuerdo con el peso se calcula el porcentaje de esquisto recuperado. Los resultados representativos se dan en la siguiente tabla:

Inhibidor de Esquisto	Esquisto Ame	Foss Eikland	Cortes de Campo
D-230 sal HCl	95	97	96
JLB-352 sal HCl	96	97	94
JLB-354 sal HCl	96	97	95

Mediante una revisión de los datos anteriormente presentados, una persona con experiencia en el estado del arte puede debe entender y reconocer que las sales de las aminas de la presente invención exhiben propiedades de inhibición de esquisto que las hacen útiles como agentes de inhibición de esquisto en fluidos de perforación.

Prueba de durabilidad al desmoronamiento: El aparato de durabilidad al desmoronamiento (Durabilidad Slake) consiste en una jaula hecha de malla de latón de 1 mm que gira a 40 rpm en tanques plásticos. Aproximadamente el 50% de la jaula se

sumerge en cerca de 350 ml de fluido de prueba. Se colocan de 25-30 g de cortes de prueba en una jaula de durabilidad al desmoronamiento y se ubica dentro de un tanque llenado con el equivalente de 1 barril del fluido de prueba y se rota por 4 horas. Al final del proceso del rotación, se remueve la jaula del tanque y se sumerge en un baño de cloruro de potasio 10% para enjuagar cualquier exceso de líquido de prueba de los cortes. Entonces los cortes se retiran de la jaula, se secan a 220°F y se pesan. El porcentaje de los cortes recuperados se calcula con un mayor porcentaje recuperado que indica la efectividad del agente inhibidor de esquisto. Datos representativos son dados en la siguiente tabla.

Inhibidor de Esquisto	Esquisto Arne (% recuperado)	Foss Eikland (% recuperado)	Cortes de Campo (% recuperado)
D-230 sal HCl	49	55	94
JLB-352 sal HCl	27	60	91
JLB-354 sal HCl	43	55	94

Mediante una revisión de los datos anteriormente presentados, una persona con experiencia en el estado del arte puede debe entender y reconocer que las sales de las aminas de la presente invención exhiben propiedades de inhibición de esquisto que las hacen útiles como agentes de inhibición de esquisto en fluidos de perforación.

Ejemplo 9

Las siguientes pruebas son llevadas a cabo para demostrar que los efectos de inhibición de esquisto reportados anteriormente son alcanzables utilizando una variedad

96

de sales de ácidos tipo Bronsted-Lowery (i.e. ácido próticos) de los compuestos arriba descritos. La síntesis de la sal de la amina fue llevada a cabo como de describió previamente. Agua dulce fue utilizada como fluido base en este ejemplo.

Dispersión por Rodamiento en Caliente: Los siguientes experimentos fueron llevados a cabo para ilustrar las características de inhibición de esquisto de los compuestos de la presente invención. Una prueba de dispersión por rodamiento en caliente fue llevada a cabo usando muestras de esquisto Oxford, esquisto Foss Eikeland y esquisto real de cortes de perforación recuperados de un pozo en el campo. A 350 ml de agua dulce que contiene 10.5 g de inhibidor de esquisto fueron adicionados 10 g de cortes. La mezcla resultante fue puesta a rodar en caliente por 16 horas a 150°F. Después de rodar, los cortes de esquisto remanentes fueron tamizados a partir del fluido base usando un tamiz de malla 20 (US estándar) y se lava el fluido de perforación con una solución acuosa de cloruro del potasio del 10%. Después de secar las muestras, de acuerdo con el peso se calcula el porcentaje de esquisto recuperado. Los resultados representativos se dan en la siguiente tabla:

Inhibidor de Esquisto D-230 sal ácida	Esquisto Oxford (% recuperado)	Esquisto Foss Eikeland (% recuperado)	Cortes de Campo (% recuperado)
Acido Clorhídrico	89.0	45.0	43.9
Acido Nítrico	88.0	72.4	47.6
Acido Acético	87.0	78.0	30.9
Acido Cítrico	87.6	69.1	45.7
Acido Fosfórico	87.8	69.1	42.6

Mediante una revisión de los datos anteriormente presentados, una persona con experiencia en el estado del arte puede entender y reconocer que las sales de las aminas de una variedad de ácidos próticos ilustrativos de la presente invención exhiben propiedades que las hacen útiles como fluidos de perforación.

En la vista lo reportado anteriormente, una persona con experiencia en estado del arte debe entender y reconocer que un modo de ejecución representativo de la presente invención incluye un fluido de perforación base agua para el uso en perforación de pozos a través de una formación que contiene un esquisto que se hincha en presencia de agua. En tal modo de ejecución representativo, el fluido de perforación contiene, una fase continua de base acuosa, un material de peso y un agente inhibidor de hidratación de esquisto. El agente inhibidor de hidratación de esquisto debe tener la fórmula general:



en la cual R y R ' son grupos alquileo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y x es un valor comprendido entre alrededor de 1 y alrededor de 25. El grupo Y puede ser una amina o un grupo alcoxi, preferiblemente una amina primaria o un grupo metoxi. El anión B⁻ es la base conjugada de un ácido como preferiblemente un ácido prótico tipo Bronsted-Lowery. El valor de d depende de la extensión de la protonación de la amina, sin embargo, el valor generalmente será igual o menor que 2. Ejemplos ilustrativos de ácidos próticos adecuados incluyen: clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico,

02

bórico, perclórico, fórmico, acético, acético halogenado, propiónico, butírico, maléico, fumárico, glicólico, láctico, cítrico y combinaciones de estos.

El agente inhibidor de hidratación de esquisto debe estar presente en una concentración suficiente para reducir el hinchamiento e hidratación de esquisto.

En un aspecto del presente modo de ejecución representativo x tiene un número promedio entre alrededor de 1 y aproximadamente 25 y preferiblemente entre alrededor de 1 y aproximadamente 10. En otro aspecto del presente modo de ejecución ilustrativo R y R' son grupos alquilenos que tienen un número diferente de átomos de carbonos. El fluido de perforación ilustrativo debe ser formulado de tal forma que incluya un agente inhibidor de hidratación de esquisto que es caracterizado por su baja toxicidad y compatibilidad con componentes aniónicos del fluido de perforación. Se prefiere que en los presentes modos de ejecución ilustrativos que la fase continua de base acuosa puede ser seleccionada de: agua dulce, agua de mar, salmuera, mezclas de agua y compuestos orgánicos solubles en agua y mezclas de estos. Además los fluidos de perforación ilustrativos pueden contener un agente de control de pérdida seleccionado del grupo que incluye polímeros orgánicos, almidones y mezclas de éstos. Un agente encapsulante también puede ser incluido y preferiblemente el agente encapsulante puede ser seleccionado del grupo de polímeros orgánicos e inorgánicos y mezclas de estos. El fluido de perforación ilustrativo debe incluir un material de peso seleccionado de: barita, hematita, óxido de hierro, carbonato de calcio, carbonato de magnesio,

magnesio orgánico, sales orgánicas e inorgánicas de magnesio, cloruro de calcio, bromuro de calcio, cloruro de magnesio, haluros de zinc y combinaciones de estas.

Otro modo de ejecución ilustrativo de la presente invención incluye un fluido de perforación base agua para el uso en perforación de pozos a través de una formación que contiene arcilla esquistosa la cual se hincha en presencia de agua. En tal modo de ejecución ilustrativo el fluido de perforación puede incluir una fase continua de base acuosa, un material de peso y un agente inhibidor de hidratación de esquistos seleccionado del grupo:



y mezclas de estos. La parte B⁻ es la base conjugada de un ácido prótico, preferiblemente seleccionado del grupo de ácidos tipo Bronsted-Lowery que incluyen ácido clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico, bórico, perclórico, fórmico, acético, acético halogenado, propiónico, butírico, maléico, fumárico, glicólico, láctico, cítrico y combinaciones de estos. Los valores de d dependerán de los equivalentes de ácido presentes así como el pKa del ácido, pKb de la amina y el pH de la formulación de lodo. Sin embargo, generalmente d tiene un valor igual a o menor que 2. El agente

inhibidor de hidratación debe estar presente en el fluido de perforación en concentraciones suficientes para reducir el hinchamiento de la arcilla.

En un modo de ejecución ilustrativo preferido, la fase continua de base acuosa puede ser seleccionada de: agua dulce, agua de mar, salmuera, mezclas de agua y compuestos orgánicos solubles en agua y mezclas de estos. El fluido de perforación ilustrativo puede además contener un agente de control de pérdida de fluido seleccionado de polímeros orgánicos, almidones y mezclas de estos.

Adicionalmente el fluido de perforación ilustrativo puede además contener un agente encapsulante seleccionado de polímeros orgánicos e inorgánicos y mezclas de estos. Se prefiere que el material de peso en el presente modo de ejecución ilustrativo sea seleccionado de barita, hematita, óxido de hierro, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, magnesio orgánico, sales orgánicas e inorgánicas de magnesio, cloruro de calcio, bromuro de calcio, cloruro de magnesio, haluros de zinc y combinaciones de estas.

La presente invención también incluye un método que reduce el hinchamiento de arcillas esquistosas encontradas durante la perforación de un pozo subterráneo, en un modo de ejecución ilustrativo, los métodos incluyen: hacer circular en el pozo subterráneo durante la perforación de dicho pozo un fluido de perforación base-agua

100

WO 2004/007897 A2

PCT US2003/021717

que incluye: una fase continua de base acuosa y un agente inhibidor de hidratación de esquistos que tiene la fórmula:



en la cual R y R' son grupos alquilenos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y x es un valor comprendido entre alrededor de 1 y aproximadamente 25 y preferiblemente entre alrededor de 1 y aproximadamente 10. El grupo Y debe ser un grupo amina o alcoxi, preferiblemente una amina primaria o un grupo metoxi. La parte B⁻ es la base conjugada de un ácido prótico, preferiblemente seleccionado del grupo de ácidos tipo Bronsted-Lowery que incluyen ácido clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico, bórico, perclórico, fórmico, acético, acético halogenado, propiónico, butírico, maléico, fumárico, glicólico, láctico, cítrico y combinaciones de estos. El valor de d depende de los equivalentes de ácido presentes así como el pKa del ácido, el pKb de la amina y el pH de la formulación de lodo. Sin embargo, generalmente d tiene un valor igual a o menor que 2. Como se anotó previamente, el agente inhibidor de hidratación de esquistos debe estar presente en concentración suficiente para reducir el hinchamiento de la arcilla esquistosa. El agente inhibidor de hidratación del esquisto puede estar caracterizado además por baja toxicidad y compatibilidad con los componentes aniónicos del fluido de perforación.

Otro modo de ejecución ilustrativo de la presente invención incluye un método de reducción del hinchamiento de arcilla esquistosa encontrado durante la perforación de un pozo subterráneo, en el cual el método incluye: hacer circular en el

pozo subterráneo un fluido de perforación base-agua. El fluido del método ilustrativo es formulado para incluir: una fase continua de base acuosa, un material de peso y una concentración funcionalmente efectiva de un agente inhibidor de hidratación de esquisto seleccionado de:



y mezclas de estos compuestos. La parte B^- es la base conjugada de un ácido prótico, preferiblemente seleccionado del grupo de ácidos tipo Bronsted-Lowery que incluyen ácido clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico, bórico, perclórico, fórmico, acético, acético halogenado, propiónico, butírico, maléico, fumárico, glicólico, láctico, cítrico y combinaciones de estos. El valor de d depende de los equivalentes de ácido presentes así como el pK_a del ácido, pK_b de la amina y el pH de la formulación de lodo. Sin embargo, generalmente d tiene un valor igual a o menor que 2. El agente inhibidor de hidratación de esquisto debe estar presente en una concentración suficiente para reducir el hinchamiento de la arcilla esquistosa. Se prefiere dentro del método ilustrativo que la fase continua de base acuosa puede ser seleccionada de: agua dulce, agua de mar, salmuera, mezclas de agua y compuestos orgánicos solubles en agua y mezclas de estos.

WO 2004/007897 A2

PCT US2003/021717

Aunque las formulaciones y métodos de esta invención han sido descritos en términos de modos de ejecución preferidos será evidente para aquellas personas con experiencia en el estado del arte que pueden ser aplicadas variaciones a los procesos descritos aquí sin apartarse del concepto y alcance de la presente invención. Todos los sustitutos y modificaciones similares evidentes para aquellos expertos en el estado del arte se juzgan están dentro del alcance y concepto de la invención mientras que se precisan en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES:

1. Un fluido de perforación base-agua para el uso en perforación de pozos a través de una formación que contiene un esquistos el cual se hincha en presencia de agua, el fluido de perforación contiene:

una fase continua de base acuosa;

un material de peso; y

un agente inhibidor de hidratación de esquistos que tiene la formula:



en donde R y R' son grupos alquilenos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y x es un valor comprendido entre alrededor de 1 y aproximadamente 25, y

Y es una amina o un grupo alcoxi

y B⁻ es la base conjugada de un ácido

y d es un valor igual a o menor que 2

en donde el agente inhibidor de hidratación de esquistos está presente en la concentración suficiente para reducir el hinchamiento del esquistos.

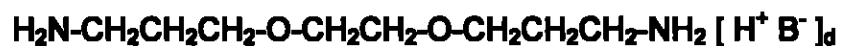
2. El fluido de perforación de la reivindicación 1 en donde x tiene un número promedio entre alrededor de 1 y aproximadamente 10.
3. El fluido de perforación de la reivindicación 1 en donde R y R' son grupos alquilenos que tienen un número diferente de átomos de carbono o un número igual de átomos de carbono.
4. El fluido de perforación de la reivindicación 1 en donde $H^+ B^-$ es un ácido prótico seleccionado del grupo que contiene los ácidos inorgánicos y los ácidos orgánicos.
5. El fluido de perforación de la reivindicación 1 en donde B^- es la base conjugada de un ácido seleccionado del grupo que incluye: ácido clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico, bórico, perclórico, fórmico, acético, acético halogenado, propiónico, butírico, maléico, fumárico, glicólico, láctico, cítrico y combinaciones de estos.
6. El fluido de perforación de la reivindicación 1 en donde el agente inhibidor de hidratación de esquistos está además caracterizado por baja toxicidad y compatibilidad con componentes aniónicos del fluido de perforación.

7. El fluido de perforación de la reivindicación 1 en donde la fase continua de base acuosa es seleccionada de: agua dulce, agua de mar, salmuera, mezclas de agua y compuestos orgánicos solubles en agua y mezclas de estos.
8. El fluido de perforación de la reivindicación 1 en donde el fluido de perforación contiene además una agente de control de pérdida de fluido seleccionado del grupo que contiene polímeros orgánicos, almidones y mezclas de estos.
9. Un fluido de perforación base-agua para el uso en perforación de pozos a través de una formación que contiene una arcilla esquistosa la cual se hincha en presencia de agua, el fluido de perforación contiene

una fase continua de base acuosa;

un material de peso, y

un agente inhibidor de hidratación de esquistos seleccionado del grupo:



en donde B^- es la base conjugada de un ácido prótico y d es un valor igual a o menor que 2,

y mezclas de estos,

en donde el agente inhibidor de hidratación está presente en el fluido de perforación en concentraciones suficiente para reducir el hinchamiento de la arcilla.

10. El fluido de perforación de la reivindicación 9 en donde la fase continua de base acuosa es seleccionada de: agua dulce, agua de mar, salmuera, mezclas de agua y compuestos orgánicos solubles en agua y mezclas de estos.

11. El fluido de perforación de la reivindicación 10 en donde el fluido de perforación contiene además una agente de control de pérdida de fluido seleccionado del grupo que contiene polímeros orgánicos, almidones y mezclas de estos.

12. El fluido de perforación de la reivindicación 11 en donde el fluido de perforación contiene un agente encapsulante seleccionado del grupo que contiene los polímeros orgánicos e inorgánicos y mezclas de estos.

13. El fluido de perforación de la reivindicación 11 en donde B⁻ es la base conjugada de un ácido prótico seleccionado del grupo que incluye: ácido clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico, bórico, perclórico, fórmico, acético, acético halogenado, propiónico, butírico, maléico, fumárico, glicólico, láctico, cítrico y combinaciones de estos.

14. Un método de reducción del hinchamiento de arcilla esquistosa encontrado durante la perforación de pozos subterráneos, el método comprende:

la circulación en el pozo subterráneo de un fluido de perforación base agua que incluye:

una fase continua de base acuosa y

un agente inhibidor de hidratación de esquisto que tiene la formula:



en donde R y R' son grupos alquilenos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y x es un valor comprendido entre alrededor de 1 y aproximadamente 25, y

Y es una amina o un grupo alcoxi

y B⁻ es la base conjugada de un ácido prótico

y d es un valor igual a o menor que 2

en donde el agente inhibidor de hidratación de esquisto está presente en la concentración suficiente para reducir el hinchamiento del esquisto.

15.El fluido de perforación de la reivindicación 14 en donde x tiene un valor comprendido entre alrededor de 1 y aproximadamente 10.

16.El fluido de perforación de la reivindicación 15 en donde B⁻ es la base conjugada de un ácido prótico seleccionado del grupo que incluye: ácido clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico, bórico, perclórico, fórmico, acético, acético halogenado, propiónico, butírico, maléico, fumárico, glicólico, láctico, cítrico y combinaciones de estos.

17.Un método de reducción del hinchamiento de arcilla esquistosa encontrada durante la perforación de un pozo subterráneo, el método comprende:

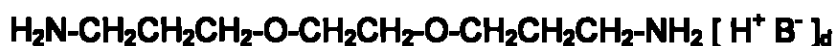
la circulación en el pozo subterráneo un fluido de perforación base acuosa que incluye:

una fase continua de base acuosa,

un material de peso, y

fol
109

una concentración funcionalmente efectiva de un agente inhibidor de hidratación de esquisto seleccionado del grupo:



en donde B⁻ es la base conjugada de un ácido prótico y d es un valor igual a o menor que 2,

y mezclas de estos compuestos,

y en donde el agente inhibidor de hidratación del esquisto está presente en una concentración suficiente para reducir el hinchamiento de la arcilla.

18. El método de la reivindicación 17 en donde B⁻ es la base conjugada de un ácido prótico seleccionado del grupo que incluye: ácido clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico, bórico, perclórico, fórmico, acético, acético halogenado, propiónico, butírico, maléico, fumárico, glicólico, láctico, cítrico y combinaciones de estos.

AGENTE INHIBIDOR DE HIDRATACIÓN DE ESQUISTO Y MÉTODO DE USO**RESUMÉN**

Un fluido de perforación base agua para el uso en perforación de pozos a través de una formación que contiene un esquistos el cual se hincha en presencia de agua. El fluido de perforación incluye preferiblemente: una fase continua de base acuosa, un material de peso y un agente inhibidor de hidratación de esquistos que tiene la fórmula:



en el cual R y R' son grupos alquilenos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y x es un valor comprendido entre alrededor de 1 y aproximadamente 25. El grupo Y debe ser una amina o un grupo alcoxi, preferiblemente una amina primaria o un grupo metoxi. El ácido $\text{H}^+ \text{B}^-$ es un ácido prótico seleccionado del grupo compuesto por ácidos inorgánicos y ácidos orgánicos, ejemplos ilustrativos de estos incluyen: ácido clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico, bórico, perclórico, fórmico, acético, acético halogenado, propiónico, butírico, maléico, fumárico, glicólico, láctico, cítrico y combinaciones de estos. El agente inhibidor de hidratación de esquistos debe estar presente en la concentración suficiente para reducir el hinchamiento del esquistos. La presente invención también incluye un método de reducción del hinchamiento de la arcilla esquistosa encontrada durante la perforación de un pozo subterráneo, el método comprende la circulación en el pozo de un fluido de perforación base-agua formulado de acuerdo con la presente invención.

PATENT COOPERATION TREATY
REC'D HOWREY SIMON ARNOLD & WHITE

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

NOV 22 2004

HOUSTON DOCKETING DEPT.
PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 71.1)

To:
CARTER J. WHITE
HOWREY SIMON ARNOLD & WHITE LLP
750 BERING DRIVE
HOUSTON, TX 77057-2198

PA-00148LOC

Date of Mailing
(day/month/year) 18 NOV 2004

Applicant's or agent's file reference

11836.0664.0

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/US03/21717

International filing date (day/month/year)

14 July 2003 (14.07.2003)

Priority date (day/month/year)

15 July 2002 (15.07.2002)

Applicant

M-I L. L. C.

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, Attn: IPEA/US
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. (703) 305-3230

Form PCT/IPEA/416 (July 1992)

Authorized officer

George Suchfield

Telephone No. 703-808-1113

RECEIVED

DEC 13 2004

Legal Dept., I.P.

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 11836.0664.0	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/US03/21717	International filing date (day/month/year) 14 July 2003 (14.07.2003)	Priority date (day/month/year) 15 July 2002 (15.07.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC IPC(7): C09K 7/02; E21B 21/00 and US Cl.: 175/64, 65, 72; 507/133, 140, 145, 905		
Applicant M-I L L C.		
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>3</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> </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 13 February 2004 (13.02.2004)	Date of completion of this report 08 September 2004 (08.09.2004)	
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  George Suchfield  Telephone No. 703-308-1113	

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

I. Basis of the report

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

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description:
pages 1-35 _____ as originally filed
pages NONE _____, filed with the demand
pages NONE _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages 36-39 _____, 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.

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>1-18</u>	YES
	Claims <u>NONE</u>	NO
Inventive Step (IS)	Claims <u>1-18</u>	YES
	Claims <u>NONE</u>	NO
Industrial Applicability (IA)	Claims <u>1-18</u>	YES
	Claims <u>NONE</u>	NO

2. CITATIONS AND EXPLANATIONS

Claims 1-18 meet the criteria set out in PCT Article 33(4), and thus possess industrial applicability because the subject matter claimed can be made or used in industry.

Claims 1-18 meet the criteria set out in PCT Article 33(2)-(3), because the prior art does not teach or fairly suggest a water-base drilling fluid, and a method of reducing the swelling of shale clay encountered during the drilling of a well utilizing such water-base drilling fluid comprising a shale hydration inhibition agent having the formula as specifically set forth, e.g., in claim 1.

_____ NEW CITATIONS _____

The demand must be filed directly with the competent International Preliminary Examining Authority or, if two or more Authorities are competent, with the one chosen by the applicant. The full name or two-letter code of that Authority may be indicated by the applicant on the line below:

IPEA/US

PCT

CHAPTER II

DEMAND

under Article 31 of the Patent Cooperation Treaty:
The undersigned requests that the international application specified below be the subject of international preliminary examination according to the Patent Cooperation Treaty.

For International Preliminary Examining Authority use only.			
Identification of IPEA		Date of receipt of DEMAND	
Box No. I IDENTIFICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION		Applicant's or agent's file reference 11836.0664.00PC01	
International application No. PCT/US03/021717	International filing date (day/month/year) 14/07/03 (14 July 2003)	(Earliest) Priority date (day/month/year) 15/07/02 (15 July 2002)	
Title of invention SHALE HYDRATION INHIBITION AGENT AND METHOD OF USE			
Box No. II APPLICANT(S)			
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) M-I L.L.C. 5950 North Course Drive Houston, Texas US		Telephone No.:	
		Facsimile No.:	
		Teleprinter No.:	
		Applicant's registration No. with the Office	
State (that is, country) of nationality: US		State (that is, country) of residence: US	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)			
State (that is, country) of nationality:		State (that is, country) of residence:	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)			
State (that is, country) of nationality:		State (that is, country) of residence:	
☐ Further applicants are indicated on a continuation sheet.			

Box No. III AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCEThe following person is ☒ agent ☐ common representativeand ☐ has been appointed earlier and represents the applicant(s) also for international preliminary examination.☒ is hereby appointed and any earlier appointment of (no) agent(s)/common representative is hereby revoked.☐ is hereby appointed, specifically for the procedure before the International Preliminary Examining Authority, in addition to the agent(s)/common representative appointed earlier.Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation.
The address must include postal code and name of country.)Michelle C. Replogle
Howrey Simon Arnold & White, LLP
750 Bering Drive
Houston, Texas 77057
United States of America

Telephone No.:

713-787-1400

Facsimile No.:

713-787-1440

Teleprinter No.:

Agent's registration No. with the Office
54,394☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.**Box No. IV BASIS FOR INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION**

Statement concerning amendments: *

1. The applicant wishes the international preliminary examination to start on the basis of:

☒ the international application as originally filed

the description

☒ as originally filed☐ as amended under Article 34

the claims

☒ as originally filed☐ as amended under Article 19 (together with any accompanying statement)☐ as amended under Article 34

the drawings

☒ as originally filed☐ as amended under Article 342. ☐ The applicant wishes any amendment to the claims under Article 19 to be considered as reversed.3. ☐ The applicant wishes the start of the international preliminary examination to be postponed until the expiration of the applicable time limit under Rule 69.1(d).4. ☐ The applicant expressly wishes the international preliminary examination to start earlier than at the expiration of the applicable time limit under Rule 54bis.1(a).

* Where no check-box is marked, international preliminary examination will start on the basis of the international application as originally filed or, where a copy of amendments to the claims under Article 19 and/or amendments of the international application under Article 34 are received by the International Preliminary Examining Authority before it has begun to draw up a written opinion or the international preliminary examination report, as so amended.

Language for the purposes of international preliminary examination:

☒ which is the language in which the international application was filed.☐ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search.☐ which is the language of publication of the international application.☐ which is the language of the translation (to be) furnished for the purposes of international preliminary examination.**Box No. V ELECTION OF STATES**

The filing of this demand constitutes the election of all Contracting States which are designated and are bound by Chapter II of the PCT.

Box No. VI CHECKLIST

The demand is accompanied by the following elements, in the language referred to in Box No. IV, for the purposes of international preliminary examination:

- | | | | |
|----|---|---|--------|
| 1. | translation of international application | : | sheets |
| 2. | amendments under Article 34 | : | sheets |
| 3. | copy (or, where required, translation) of amendments under Article 19 | : | sheets |
| 4. | copy (or, where required, translation) of statement under Article 19 | : | sheets |
| 5. | letter | : | sheets |
| 6. | other (specify): | : | sheets |

For International Preliminary Examining Authority use only

received not received

☐	☐
☐	☐
☐	☐
☐	☐
☐	☐
☐	☐

The demand is also accompanied by the item(s) marked below:

- | | |
|---|--|
| 1. ☒ fee calculation sheet | 5. ☐ statement explaining lack of signature |
| 2. ☐ original separate signed power of attorney | 6. ☐ sequence listing in computer readable form |
| 3. ☐ original general power of attorney | 7. ☐ tables in computer readable form related to a sequence listing |
| 4. ☒ copy of general power of attorney, reference number, if any. | 8. ☒ other (specify): postcard, transmittal letter |

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

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

Howrey Simon Arnold & White, LLP

Michelle C. Kopleck, Applicant's Agent

2-13-04
Date

For International Preliminary Examining Authority use only.

1. Date of actual receipt of DEMAND:	
2. Adjusted date of receipt of demand due to CORRECTIONS under Rule 60.1(b):	
3. ☐ The date of receipt of the demand is AFTER the expiration of 19 months from the priority date and item 4 or 5, below, does not apply. ☐ The applicant has been informed accordingly.	6. ☐ The date of receipt of the demand is AFTER the expiration of the time limit under Rule 54bis.1(a) and item 7 or 8, below, does not apply.
4. ☐ The date of receipt of the demand is WITHIN the time limit of 19 months from the priority date as extended by virtue of Rule 60.5.	7. ☐ The date of receipt of the demand is WITHIN the time limit under Rule 54bis.1(a) as extended by virtue of Rule 60.5.
5. ☐ Although the date of receipt of the demand is after the expiration of 19 months from the priority date, the delay in arrival is EXCUSED pursuant to Rule 62.	8. ☐ Although the date of receipt of the demand is after the expiration of the time limit under Rule 54bis.1(a), the delay in arrival is EXCUSED pursuant to Rule 62.

For International Bureau use only.

Demand received from IPEA on:

From PCT/IPEA/401 (last sheet) (January 2004)

See Notes in the demand form

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

PATENTE DE INVENCION

MODELO DE UTILIDAD

- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.
- Descripción de la invención.
- Dibujos de ser estos pertinentes.
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.

USUARIO	RADICADOR
()	()
()	()
()	()
()	()
()	()

COMPLETA () 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 o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.
- Comprobante de pago de las tasas establecidas

()	()
()	()
()	()
()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

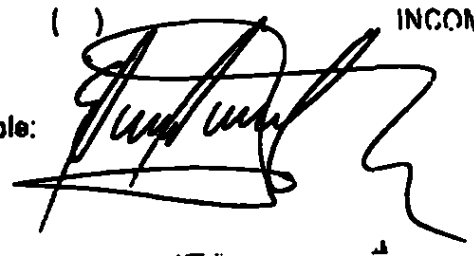
ESQUEMA DE TRAZADO ()

- Indicación de que 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 de trazado
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.

()	()
()	()
()	()
()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

Firma Responsable:



Fecha:

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 95009450 00000000

Folios: 117

Fecha (MM): 2005-02-03 16:26:07

Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NNCI 411 PRESENTAR
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

2020
Bogotá, D.C.,

Doctora:
DILIA MARIA RODRÍGUEZ D' ALEMAN
Apoderado
M-I L.L.C.

Oficio N° 12298

ASUNTO:	Radicación N°	05-9450
	Solicitud Internacional	PCT/US2003/021717
	Fecha inicio fase nacional	15/02/2005
	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 la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la 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 los 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 ésta fuere persona jurídica.

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 CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 04 MAR 2005

202030

613