

Clarke, Modet & C<sup>o</sup>  
COLOMBIA

154  
154

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRI  
DIVISION DE NUEVAS CREACIO  
E. S. C

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 05-009450- -00006-0000

Fecha: 2008-10-24 15:04:41 Dep: 2020 NUECREACIONE  
Tra: 11 PATENTEYII Evt: 379 FASENACIONALII  
Act: 444 RESPUESTAREQUE Folios: 59

Re: Expediente No. **05-009.450**  
Solicitud de patente a nombre de **M-I L.L.C.**

Yo, DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de la sociedad **M-I L.L.C.** domiciliada en Houston, Texas, Estados Unidos de América, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. 9886 notificado por fijación en lista el 1 de agosto de 2008, relacionado con el concepto técnico de fondo No. 2007, me permito manifestar:

1. Con fundamento en la facultad que confiere el artículo 34 de la Decisión 486 al solicitante para modificar la solicitud de patente en cualquier momento del trámite, presento junto con este memorial nueva descripción y nuevo capítulo reivindicatorio en los cuales se realizaron las siguientes modificaciones:
  - 1.1 Se modificó toda la solicitud con el fin de eliminar los términos ambiguos tales como “alrededor”, que pueden afectar la claridad y concisión de la presente invención.
  - 1.2 Se cambió la descripción de la solicitud en estudio, toda vez que se reemplazaron los valores que no se encontraban expresados en el Sistema Internacional de Unidades por su equivalente, manteniendo la expresión original entre paréntesis.
  - 1.3 Se modificaron las reivindicaciones independiente 1 y 9, con el fin de especificar las cantidades de concentración de la presencia del agente inhibidor de hidratación.
  - 1.4 Se modificó la reivindicación 6, con el fin de especificar que la baja toxicidad del agente está dada por un LC50 mayor a 30000ppm.
  - 1.5 Se eliminaron las antiguas reivindicaciones 14 a 18, toda vez que éstas se dirigían a un método para reducir el hinchamiento, lo que puede ser considerado como un uso.

En cuanto a estas modificaciones me permito decir que las mismas no amplían de ninguna manera la materia objeto de la presente solicitud y se realizaron con el ánimo de superar las objeciones de claridad planteadas por el examinador en su concepto técnico.

Para este efecto, me permito acompañar el recibo de pago No. 08 - 77,821 de septiembre 30 de 2008, con el cual queda cubierta la tasa correspondiente a la modificación de una solicitud de patente en cuanto a su descripción y su capítulo reivindicatorio.

## **2. Claridad de la solicitud**

Respecto a este punto, me permito decir que mediante las modificaciones realizadas en el capítulo reivindicatorio queda subsanada la totalidad de las objeciones planteadas por el examinador en su concepto técnico.

Adicionalmente, es deseo del solicitante manifestar que las modificaciones realizadas al nuevo capítulo reivindicatorio no representan una ampliación a la materia inicialmente descrita, ya que todas y cada una de las características incluidas en las nuevas reivindicaciones 1 a 13, se encontraban a lo largo de la descripción de la solicitud, tal y como fue presentada.

## **3. Reivindicaciones relativas a un uso**

Como respuesta a la objeción del examinador relacionada con las antiguas reivindicaciones 14 y 17 de la solicitud en estudio, las cuales se refieren a un método para reducir el hinchamiento de arcilla, el solicitante manifiesta que mediante las modificaciones realizadas al capítulo reivindicatorio, tal y como se explica detalladamente en el punto 1 de este memorial, queda subsanada dicha objeción toda vez que se han eliminado tanto las reivindicaciones independientes objetadas por el examinador, así como aquellas que dependían de éstas.

## **4. Novedad**

El examinador establece en su concepto técnico No. 2007 que las reivindicaciones 1 a 13 de la presente solicitud carecen de novedad a la luz del documento US 6,247,543 (D1).

En este sentido, me permito decir que el artículo 16 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece que la invención se considera como nueva cuando no está comprendida en el estado de la técnica. Si de acuerdo con

156

## Clarke, Modet & C<sup>o</sup>

COLOMBIA

el espíritu de la norma legal indicada, la invención no se considera como nueva si está “comprendida” en el estado de la técnica, dicha norma se está refiriendo, naturalmente, a la totalidad del invento y no a alguno o a algunos de los componentes. Para que la invención pierda su calidad de novedosa, es claro que ella, TODA ELLA, ha de estar contenida en el “conjunto de conocimientos existentes que son aplicables al proceso industrial” como define el estado de la técnica el Tribunal de justicia del Acuerdo de Cartagena (Proceso No. 6-IP-89, sentencia de 31 de octubre de 1989, publicada en Jurisprudencia del Tribunal de Justicia del Acuerdo de Cartagena, Tomo 11, BID-INTAL, Buenos Aires, 1994, página 60).

Esto se conoce como NOVEDAD ABSOLUTA, de conformidad con lo cual para desvirtuar el requisito de novedad de una invención será necesario que lo reivindicado por la invención bajo estudio corresponda de forma total con lo revelado en un documento o anterioridad señalada, conclusión a la que se llega después de un análisis exhaustivo mediante una comparación entre el capítulo reivindicatorio de la invención en estudio y la divulgación de la referencia D1.

Ahora bien, si un determinado elemento, condición o circunstancia de la nueva creación ya hace parte del estado de la técnica no quiere ello decir, desde luego, que la invención deba ser rechazada por carecer del requisito de novedad. No sin razón ha dicho el mencionado Tribunal: “*hay que advertir que toda creación es en cierta forma, producto del estado de la técnica existente, en el sentido de que el inventor ha de tener en cuenta un conjunto de conocimientos técnicos que le permitan crear nuevos procedimientos aplicables a la industria*” (Ibídem, páginas 53 y 54) (el subrayado es nuestro).

Por lo tanto, como mínimo la novedad debe contemplar los siguientes aspectos:

-Que la invención en estudio esté contenida de forma TOTAL y ABSOLUTA en el documento que se menciona como anterioridad o de forma independiente en los documentos que se mencionan, si son varios.

-Que la invención en estudio puede partir de conocimientos conocidos, caso en el cual habrá que hacer la comparación no de lo conocido sino de lo inédito y novedoso, teniendo que analizarse el valor agregado que aporta la invención con sus nuevas características al campo técnico al cual pertenece la invención en estudio.

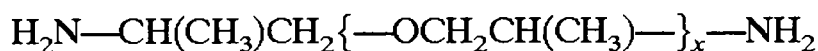
Aplicando lo anterior al caso concreto, para que las razones que aduce ese despacho para desvirtuar la novedad fuesen ciertas, sería forzoso que se demostrara que la invención de mi mandante esté comprendida en el estado de la técnica de forma TOTAL, lo cual no sucede con la materia reclamada en las

157

Clarke, Modet & C<sup>o</sup>  
COLOMBIA

nuevas reivindicaciones.

Así las cosas, es deseo del solicitante argumentar que el documento mencionado como anterioridad por el examinador en su concepto técnico (US 6,247,543) se refiere a un agente de inhibición de hidratación de esquisto que tiene la siguiente fórmula:



Como complemento, una persona versada en la materia sabe muy bien que la fórmula anterior corresponde a un compuesto de diamina.

Sin embargo, el solicitante considera importante mencionar que la fórmula mencionada en la reivindicación 1 de la presente solicitud contiene un componente diferente, que representa el conjugado base de un ácido.

Así las cosas, se puede establecer que las dos invenciones (presente y D1) tienen por lo menos una diferencia entre sí. Por lo tanto, teniendo en cuenta la información anterior relacionada con la Novedad Absoluta y lo establecido en el Artículo 16 de la Decisión 486, la solicitud en estudio cumple a cabalidad con el requerimiento de novedad.

Adicionalmente, nos permitimos establecer que el examinador no está efectuando una aplicación apropiada de la norma, toda vez que no se está realizando una comparación de cada uno de los elementos o compuestos que componen la invención, sino que por el contrario se limita a mencionar de forma general que *“El documento US 6,247,542 (llamado D1 de aquí en adelante), divulga un fluido de perforación para uso en perforación de pozos a través de una formación que contiene un esquisto el cual se hincha en presencia de agua, el cual comprende una fase continua de base acuosa; un material de peso y un agente inhibidor de hidratación de esquisto constituido por una sal de ácido prótico (cítrico) de polioxialquilendiaminas, tal como se propone en la solicitud estudiada...”*, sin mencionar específicamente cada uno de los elementos que forman parte de dicho agente inhibidor de hidratación de esquisto, que es donde radica la principal diferencia entre la presente invención y el estado del arte.

Además, la nueva reivindicación 1 define la cantidad de agente inhibidor de hidratación de esquisto presente en el fluido de perforación, estos valores no habían sido reportados en D1. En consecuencia, la invención ahora reivindicada es novedosa.

Por lo tanto, las objeciones establecidas por el examinador y relacionadas con la novedad de la presente solicitud no se encuentran debidamente fundamentadas y

158

Clarke, Modet & C<sup>o</sup>  
COLOMBIA

no se deben tener en cuenta para el estudio de los requisitos de patentabilidad de la solicitud en estudio.

En resumen, me permito decir que gracias a las modificaciones expuestas en el punto 1 de este memorial y los argumentos anteriormente mencionados, la presente solicitud cumple cabalmente con los requisitos de claridad y novedad respecto al fluido de perforación a base de agua expuesto en el nuevo capítulo reivindicatorio. Por lo tanto, solicito comedidamente a ese despacho se sirva reconocer estos requisitos y conceder el privilegio de patente de invención a la solicitud en estudio.

Señor Superintendente,



DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN  
CC. 41.654.882  
TP 20824 CSJ

159

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 77,821  
FECHA : SEPTIEMBRE 30 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 05-009450- -00006-0000

Fecha 2008-10-24 15:04:41 De: 2020 NUFCREACIONE  
Ha: 11-PA-CENTC-YII Evs: 379-FASENACIONALI  
Act: 444-RLSPUESTAREQUE Folios: 59

\*\*\*\*\* CONSIGNACION \*\*\*\*\*

| DEPOSITANTE               | TIPO PAGO    | BANCO           | CUENTA    | No. PAGO | FECHA PGO  | Vr. PAGO      |
|---------------------------|--------------|-----------------|-----------|----------|------------|---------------|
| CLARKE MODET Y CO. COLOMB | CONSIGNACION | BANCO DE BOGOTA | 062754387 | 92970393 | 30/09/2008 | 51,690,000.00 |

\*\*\*\*\* CONCEPTO \*\*\*\*\*

| CANT. | RENTISTICO  | CONCEPTO                       | TOTAL CONCEPTO |
|-------|-------------|--------------------------------|----------------|
| 1     | 50005-01-03 | CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA |                |
|       |             | 12 MARCAS Y LEMAS COMERCIALES  | 103,000.00     |
|       |             | TOTAL :                        | \$ 103,000.00  |

SON: CIENTO TRES MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. \_\_\_\_\_

6  
P-613

## **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 de  $9.5 \times 10^{-7}$  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 espaciamento-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 espaciamento-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 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.

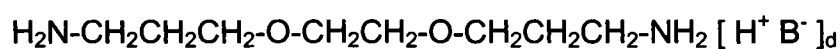
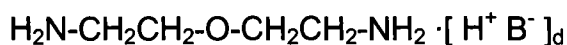
### RESUMEN DE LA INVENCION

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 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 1 y 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 alquilenos 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:



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  $\text{pKa}$  del ácido y del  $\text{pKb}$  de la amina básica y del  $\text{pH}$  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 esquisto se debe 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., Parrish, 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 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 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.

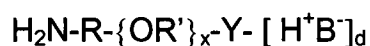
Estas y otras características de la presente invención se exponen más completamente en la siguiente descripción de los modos de ejecución ilustrativos de la invención.

### **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 esquistosoma, nosotros hemos encontrado que los compuestos que tienen la fórmula general:



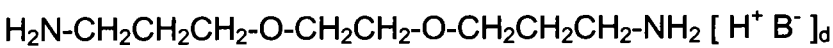
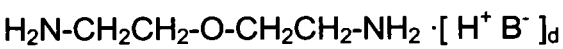
en los cuales R y R' son grupos alquilenos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y en los cuales los grupos R y R' pueden tener la misma forma ser diferentes el uno del otro o mezclas de grupos alquilenos son efectivos como inhibidores de hidratación de esquistosoma. El grupo Y puede ser una amina o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

$\text{H}^+\text{B}^-$  es un ácido protico de Bronsted-Lowry 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 el valor de d es menor que o igual a 2. Ejemplos ilustrativos de ácidos proticos adecuados incluyen ácido clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico, bórico, perclórico, fórmico, acético, acético halogenado, propiónico, butírico, maleico, 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  $\text{B}^-$  en la formulación de inhibidor de esquistosoma 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 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.

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 1 hasta 25 y preferiblemente tener un valor entre 1 y 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  $\text{H}^+ \text{B}^-$  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 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. 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, maleico, 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.

El agente inhibidor de hidratación de esquistos de estar presente en una concentración suficiente para reducir el hinchamiento causado por hidratación superficial y/o el hinchamiento causado por osmosis del esquistos. La cantidad exacta del agente inhibidor de hidratación de esquistos 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 esquistos encontrado. Generalmente sin embargo, el agente inhibidor de hidratación de esquistos de la presente invención puede ser usado en fluidos de perforación en una concentración que varía desde 3.86 hasta 69.48 gramos por litro (gpl) (1 hasta 18 libras por barril (lbs/bbl o lpb por sus siglas en inglés)) y con mayor preferencia en una concentración entre 7.72 hasta 46.32 gramos por litro (2 hasta 12 libras por barril) de fluido de perforación.

Adicionalmente a la inhibición de hidratación de esquistos mediante el agente inhibidor de hidratación de esquistos, otras propiedades beneficiosas son

alcanzadas. En particular ha sido encontrado que los agentes inhibidores de hidratación del esquito 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 esquito 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 las 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 esquistos 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 está desde 95 hasta 30% por volumen y preferiblemente desde 90 hasta 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 una 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.

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



Como se anotó anteriormente, R y R' son grupos alquileo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y x es un valor comprendido entre 1 y 25. Preferiblemente x tiene un valor comprendido entre 1 y 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 esquisto presente en una concentración suficiente para reducir el hinchamiento de la arcilla encontrada en el proceso de perforación del pozo.

La pareja  $H^+ B^-$  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  $pK_a$  del ácido y del  $pK_b$  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 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, maleico, 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.

Otro modo de ejecución del presente método inventivo incluye un método para reducir el hinchamiento de esquistos 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 inglés) 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 ( $0.37\text{kg}/9.29\text{m}^2$  (lbs/100 pies<sup>2</sup>)) la cual es otra variable usada en el cálculo de las propiedades de viscosidad de un fluido de perforación.

“GELS” ( $0.37\text{kg}/9.29\text{m}^2$  (lbs/100 pies<sup>2</sup>)) 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 689.5 kPa (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 38.65 gramos por litro (gpl) (10 libras por barril (lpb)) de inhibidor de esquisto de la presente invención durante un periodo de días. Este procedimiento de prueba utiliza tarros de una pinta que se llenan con el equivalente a un barril de agua potable y cerca de 38.65 gpl (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 38.65 gpl (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 65.55°C (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 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 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 |                |          |
|----------------------------------------------------|----------------|----------|
| 38.65 gpl (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 |                |          |
| 38.65 gpl (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            | -        |

| Tabla 3- Datos de Reología 3 rpm                   |                |          |
|----------------------------------------------------|----------------|----------|
| Datos tras envejecimiento con calor - pH 11.0-11.8 |                |          |
| 38.65 gpl (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 |                |          |
| 38.65 gpl (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 |                |          |
| 38.65 gpl (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 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 9.0.

| Tabla 7 - Datos de Reología a 600 rpm        |                |          |
|----------------------------------------------|----------------|----------|
| Datos tras envejecimiento con calor - pH 9.0 |                |          |
| 38.65 gpl (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 |                |          |
| 38.65 gpl (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 |

Tabla 9 - Datos de Reología a 3 rpm

Datos tras envejecimiento con calor - pH 9.0

38.65 gpl (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

38.65 gpl (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 |                |          |
| 38.65 gpl (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 |                |          |
| 38.65 gpl (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 esquistos a un valor de pH 9.

**Ejemplo 3**

Para demostrar aún mas el desempeño de los fluidos de perforación formulados de acuerdo con las 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 esquistos 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 esquistos son puestos a rodar en caliente en el fluido de perforación a 65.55°C (150°F) por 16 horas. Los cortes de esquistos 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 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 esquisto como los descritos en la presente invención. Tarros de una pinta se

llenar con el equivalente a un barril de agua potable y la muestra de prueba, el valor de pH fue ajustado a un valor de 9 y tratado con una porción de 193.25 gpl (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 65.55°C (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 193.25 gpl (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<br>10 s | Gels<br>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 40.0 g de cortes que tienen un tamaño de mallas US estándar de 5-8, en el equivalente a un barril de lodo de campo por 16 horas a

una temperatura de 65.55°C (155°F). El lodo de campo era un lodo lignosulfonato basado en agua, 70.07 gramos por litro (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.

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 esquisto**  
**Cortes Arne (4.6-8.0 mm)**

|                                         | %Total<br>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%<br>D-230 | Lodo Base +3%<br>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 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 193.25 gpl (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 65.55°C (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 193.25 gpl (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<br>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.

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

**Estudio de Hidratación de Bentonita**  
**Reología Inicial**

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

**Estudio de Hidratación de Bentonita**

**Reología tras envejecimiento con calor (65.55°C (150°F))**

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

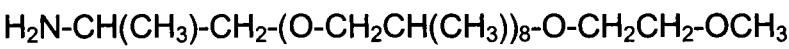
\* Si la lectura a 600 rpm es mayor que aquellas a 300, no se realizan lecturas adicionales.

**Estudio de Hidratación de Bentonita**

**Reología tras envejecimiento con calor (65.55°C (150°F))**

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

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 esquisto.

**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 38.65 gramos por litro (gpl) (10 libras por barril (lpb)) de inhibidor de esquisto 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 38.65 gpl (10 lpb) de un inhibidor de esquisto. 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 (betonita) 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 65.55°C (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 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 (65.55°C (150°F))

| Bentonita<br>(gramo/litro) | Base | Jefamina<br>M-600 |
|----------------------------|------|-------------------|
| 115.95 (30 lpb)            | 162  | 18                |
| 154.6 (40 lpb)             | 300* | 35                |
| 193.25 (50 lpb)            | -    | 74                |
| 231.9 (60 lpb)             | -    | 146               |
| 270.55 (70 lpb)            | -    | 259               |
| 309.2 (80 lpb)             | -    | -                 |
| 347.85 (90 lpb)            | -    | -                 |

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

Tabla 20

Reologías a 300 rpm – Envejecidas con Calor (65.55°C (150°F))

| Bentonita<br>(gramo/litro) | Base | Jefamina<br>M-600 |
|----------------------------|------|-------------------|
| 115.95 (30 lpb)            | 112  | 9                 |
| 154.6 (40 lpb)             | -    | 18                |
| 193.25 (50 lpb)            | -    | 41                |
| 231.9 (60 lpb)             | -    | 71                |
| 270.55 (70 lpb)            | -    | 121               |
| 309.2 (80 lpb)             | -    | -                 |
| 347.85 (90 lpb)            | -    | -                 |

Tabla 21

Reologías a 3 rpm – Envejecidas con Calor (65.55°C (150°F))

| Bentonita<br>(gramo/litro) | Base | Jefamina<br>M-600 |
|----------------------------|------|-------------------|
| 115.95 (30 lpb)            | 8    | 0                 |
| 154.6 (40 lpb)             | 132  | 0                 |
| 193.25 (50 lpb)            | -    | 0                 |
| 231.9 (60 lpb)             | -    | 0                 |
| 270.55 (70 lpb)            | -    | 0                 |
| 309.2 (80 lpb)             | -    | -                 |
| 347.85 (90 lpb)            | -    | -                 |

Tabla 22

Gels 10 min – Envejecidas con Calor (65.55°C (150°F))

| Bentonita<br>(gramo/litro) | Base | Jefamina<br>M-600 |
|----------------------------|------|-------------------|
| 115.95 (30 lpb)            | 30   | 0                 |
| 154.6 (40 lpb)             | 184  | 0                 |
| 193.25 (50 lpb)            | -    | 0                 |
| 231.9 (60 lpb)             | -    | 0                 |
| 270.55 (70 lpb)            | -    | 3                 |
| 309.2 (80 lpb)             | -    | -                 |
| 347.85 (90 lpb)            | -    | -                 |

Tabla 23

Viscosidad Plástica – Envejecidas con Calor (65.55°C (150°F))

| Bentonita<br>(gramo/litro) | Base | Jefamina<br>M-600 |
|----------------------------|------|-------------------|
| 115.95 (30 lpb)            | 50   | 9                 |
| 154.6 (40 lpb)             | -    | 16                |
| 193.25 (50 lpb)            | -    | 33                |
| 231.9 (60 lpb)             | -    | 75                |
| 270.55 (70 lpb)            | -    | 138               |
| 309.2 (80 lpb)             | -    | -                 |
| 347.85 (90 lpb)            | -    | -                 |

Tabla 24

Límite de Fluencia – Envejecidas con Calor (65.55°C (150°F))

| Bentonita<br>(gramo/litro) | Base | Jefamina<br>M-600 |
|----------------------------|------|-------------------|
| 115.95 (30 lpb)            | 62   | 1                 |
| 154.6 (40 lpb)             | -    | 1                 |
| 193.25 (50 lpb)            | -    | 8                 |
| 231.9 (60 lpb)             | -    | 4                 |
| 270.55 (70 lpb)            | -    | 17                |
| 309.2 (80 lpb)             | -    | -                 |
| 347.85 (90 lpb)            | -    | -                 |

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 siguientes 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 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 productos resultantes a partir de la neutralización de Jefamina D-230 con varios ácidos a los valores de pH especificados.

| Acido       | Viscosidad<br>(Pascal-Segundo) a pH 9.5 | Viscosidad<br>(Pascal-Segundo) a<br>pH 10.5 |
|-------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------|
| Clorhídrico | 0.28 (275 cps)                          | 0.1 (98 cps)                                |
| Nítrico     | 0.61 (610 cps)                          | 0.12 (120 cps)                              |
| Acético     | 1.43 (1425 cps)                         | 0.33 (33 cps)                               |
| Cítrico     | 2 (2000 cps)                            | 0.18 (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. Un 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 un 2-3% en peso del inhibidor de esquistos. El inhibidor de esquistos es adicionado antes de la adición del 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:

| Inhibidor de Esquisto      | D-230 sal HCl | JLB-352 sal HCl | JLB-354 sal HCl |
|----------------------------|---------------|-----------------|-----------------|
| pH                         | 9.8           | 9.8             | 9.8             |
| Reología @ 48.89°C (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 esquistos de los compuestos de la presente invención. Una prueba de dispersión por rodamiento en caliente fue llevada a cabo usando muestras de esquisto Arne, 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 65.55°C (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 Arne | 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 esquistos que las hacen útiles como agentes de inhibición de esquistos 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. 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 de 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 104.44°C (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 esquistos. Datos representativos son dados en la siguiente tabla.

| Inhibidor de Esquisto | Esquisto Arne<br>(% recuperado) | Foss Eikland<br>(% recuperado) | Cortes de Campo<br>(% 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 entender y reconocer que las sales de las aminas de la presente invención exhiben propiedades de inhibición de esquistos que las hacen útiles como agentes de inhibición de esquistos en fluidos de perforación.

### **Ejemplo 9**

Las siguientes pruebas son llevadas a cabo para demostrar que los efectos de inhibición de esquistos reportados anteriormente son alcanzables utilizando una variedad de sales de ácidos tipo Bronsted-Lowery (i.e. ácidos próticos) de los compuestos arriba descritos. La síntesis de la sal de la amina fue llevada a cabo como se 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 esquistos de los compuestos de la presente invención. Una prueba de dispersión por rodamiento en caliente fue llevada a cabo usando muestras de esquistos Oxford, esquistos Foss Eikeland y esquistos reales 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 esquistos fueron adicionados 10 g de cortes. La mezcla resultante fue puesta a rodar en caliente por 16 horas a 65.55°C (150°F). Después de rodar, los cortes de esquistos 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 de potasio del 10%. Después de secar las muestras, de acuerdo con el peso se calcula el porcentaje de esquistos recuperados. 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 debe entender y reconocer que las sales de las aminos 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:



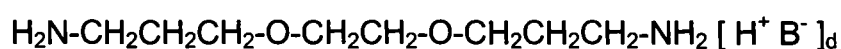
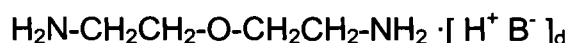
en la cual R y R ' son grupos alquilenos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y x es un valor comprendido entre 1 y 25. El grupo Y puede ser una amina o un grupo alcoxi, preferiblemente una amina primaria o un grupo metoxi. El anión B<sup>-</sup> es la base conjugada de un ácido como preferiblemente 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, bórico, perclórico, fórmico, acético, acético halogenado, propiónico, butírico, maleico, fumárico, glicólico, láctico, cítrico y combinaciones de estos.

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

En un aspecto del presente modo de ejecución representativo x tiene un número promedio entre 1 y 25 y preferiblemente entre 1 y 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 esquistos 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 esquisto seleccionado del grupo:

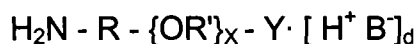


y mezclas de estos. La parte  $\text{B}^-$  es la base conjugada de un ácido prótico, preferiblemente seleccionado del grupo de ácidos tipo Bronsted-Lowery que incluyen ácido clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico, bórico, perclórico, fórmico, acético, acético halogenado, propiónico, butírico, maleico, fumárico, glicólico, láctico, cítrico y combinaciones de estos. Los valores de  $d$  dependerán de los equivalentes de ácido presentes así como el  $\text{pK}_a$  del ácido,  $\text{pK}_b$  de la amina y el  $\text{pH}$  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.

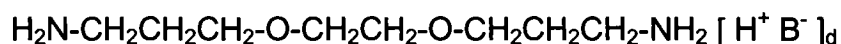
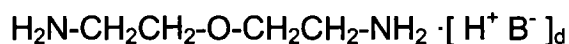
La presente invención también incluye un método que reduce el hinchamiento de arcillas esquistosas encontradas durante la perforación de un pozo subterráneo, en un modo de ejecución ilustrativo, los métodos incluyen: hacer circular en el pozo subterráneo durante la perforación de dicho pozo un fluido de perforación base-agua que incluye: una fase continua de base acuosa y un agente inhibidor de hidratación de esquisto que tiene la formula:



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 1 y 25 y preferiblemente entre 1 y 10. El grupo Y debe ser un grupo amina o alcoxi, preferiblemente una amina primaria o un grupo metoxi. La parte B<sup>-</sup> 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, maleico, 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 anoto previamente, el agente inhibidor de hidratación de esquisto 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  $\text{B}^-$  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, maleico, fumárico, glicólico, láctico, cítrico y combinaciones de estos. El valor de  $d$  depende de los equivalentes de ácido presentes así como el  $\text{pK}_a$  del ácido,  $\text{pK}_b$  de la amina y el  $\text{pH}$  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.

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.

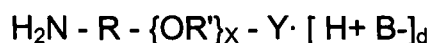
### REIVINDICACIONES

1. Un fluido de perforación base-agua para el uso en perforación de pozos a través de una formación que contiene un esquisto 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 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 1 y 25, y

Y es una amina o un grupo alcoxi

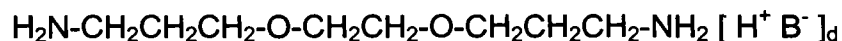
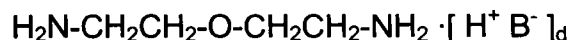
y B<sup>-</sup> es la base conjugada de un ácido

y d es un valor igual a o menor que 2

en donde el agente inhibidor de hidratación de esquisto está presente en una concentración desde 3.86 hasta 69.48 gramos por litro (gpl) (1 hasta 18 libras por barril (lbs/bbl o lpb por sus siglas en inglés)) y con mayor preferencia en una concentración entre 7.72 hasta 46.32 gramos por litro (2 hasta 12 libras por barril) de fluido de perforación para reducir el hinchamiento del esquisto.

2. El fluido de perforación de la reivindicación 1 en donde x tiene un número promedio entre 1 y 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, maleico, 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, definida por un LC50 mayor a 30000ppm, 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  $\text{B}^-$  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 desde 3.86 hasta 69.48 gramos por litro (gpl) (1 hasta 18 libras por barril (lbs/bbl o lpb por sus siglas en inglés)) y con mayor preferencia en una concentración entre 7.72 hasta 46.32 gramos por litro (2 hasta 12 libras por barril) 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 un 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.

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

**RESUMEN**

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 formula:



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 1 y 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, maleico, 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.



US006247543B1

(12) **United States Patent**  
Patel et al.

(10) **Patent No.:** US 6,247,543 B1  
(45) **Date of Patent:** Jun. 19, 2001

(54) **SHALE HYDRATION INHIBITION AGENT  
AND METHOD OF USE**

(75) Inventors: **Arvind D. Patel; Emanuel  
Stamatakis; Eric Davis**, all of Houston,  
TX (US)

(73) Assignee **M-I LLC**, Houston, TX (US)

(\*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this  
patent is extended or adjusted under 35  
U.S.C. 154(b) by 0 days.

(21) Appl. No.: **09/503,558**

(22) Filed: **Feb. 11, 2000**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> ..... **C09K 7/02**, E21B 21/00

(52) U.S. Cl. .... **175/64**, 175/65, 175/72;  
507/113, 507/117, 507/133, 507/140, 507/145;  
507/905

(58) Field of Search ..... 175/64, 65, 72,  
507/113, 117, 119, 120, 133, 140, 145,  
246, 905, 925

(56) **References Cited**

#### U.S. PATENT DOCUMENTS

|           |   |         |                   |           |
|-----------|---|---------|-------------------|-----------|
| 2,960,464 | * | 11/1960 | Weiss et al.      | 176/64    |
| 3,123,559 | * | 3/1964  | Fischer           | 507/133   |
| 3,385,789 | * | 5/1968  | King              | 507/140   |
| 3,404,165 | * | 10/1968 | Budde, Jr. et al. | 507/133 X |
| 3,726,796 |   | 4/1973  | Schweiger         |           |
| 3,928,695 |   | 12/1975 | Philp et al.      |           |
| 4,148,736 |   | 4/1979  | Meister           |           |
| 4,220,585 |   | 9/1980  | Javora et al.     |           |
| 4,366,071 |   | 12/1982 | McLaughlin et al. |           |
| 4,366,072 |   | 12/1982 | McLaughlin et al. |           |
| 4,366,074 |   | 12/1982 | McLaughlin et al. |           |
| 4,374,739 |   | 2/1983  | McLaughlin et al. |           |
| 4,383,933 |   | 5/1983  | Jenkins           |           |
| 4,435,564 | * | 3/1984  | House             | 507/925 X |
| 4,440,649 |   | 4/1984  | Loflin et al.     |           |
| 4,519,922 | * | 5/1985  | Sutton et al.     | 507/905 X |
| 4,526,693 |   | 7/1985  | Son et al.        |           |
| 4,536,297 |   | 8/1985  | Loflin et al.     |           |

(List continued on next page.)

#### FOREIGN PATENT DOCUMENTS

|           |         |      |
|-----------|---------|------|
| 876019    | 7/1971  | (CA) |
| 1185779   | 4/1985  | (CA) |
| 2088344   | 6/1987  | (CA) |
| 3238394   | 4/1984  | (DE) |
| 272287A1  | 10/1989 | (DE) |
| 0125957   | 4/1984  | (EP) |
| 0136773   | 6/1984  | (EP) |
| 0 136 773 | 4/1985  | (EP) |
| 0182669   | 5/1986  | (EP) |
| 0241340   | 3/1987  | (EP) |
| 0 241 340 | 10/1987 | (EP) |
| 0330379   | 8/1989  | (EP) |
| 2164370   | 3/1986  | (GB) |
| 2175291A  | 11/1986 | (GB) |
| 486128    | 1/1976  | (RU) |
| 1320220   | 6/1987  | (RU) |
| 88/07499  | 10/1988 | (WO) |
| 90.07337  | 7/1990  | (WO) |

#### OTHER PUBLICATIONS

J.P. Tatum, "Organophilic Clays for Low-Toxicity Drilling Fluids," *3rd Royal Chemicals in the Oil Industry Symposium*, pp. 31-36, Manchester England, 1988.

J.P. Tatum, "Organophilic Clays," *Royal Industrial Applications of Surfactants Symposium*, pp. 289-306, Salford, England, 1987.

J.K. Borchardt, "Organic Polymer Formation Damage Control Chemicals A Review of Basic Chemistry and Field Results", *Symposium on Advances in Oil Field Chemistry Presented Before the Division of Petroleum Chemistry Inc. American Chemical Society*, Toronto, Canada, Jun. 1988.  
B. Bajdyuk, et al., "New Methods for Determining Physico-Mechanical Properties of Rocks, in Order to Choose Drilling Fluids", *Nafta*, vol. 44, No. 10, pp. 261-264, Russia, Oct., 1988

M.I. Lipkes, et al., "Effect of the Addition of Quarternary Ammonium Compounds on the Properties of Water Base Clay Drilling Muds", *Neft Khoz*, No. 6, pp. 33-35, Russia, Jun., 1990.

T.W. Beihoffer, et al., "The Development of an Inhibitive Cationic Drilling Fluid for Slim-Hole Coring Applications", *Society of Petroleum Engineers Drilling Conference Proceedings*, Houston, Texas, Feb. 27 -Mar. 2, 1990, pp. 341-351.

R.H. Retz, et al., "An Environmentally Acceptable and Field-Practical, Cationic Polymer Mud System", *Society of Petroleum Engineers Offshore Europe Conference*, Aberdeen, Sep. 1991, pp. 325-336.

Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Third Edition, vol. 1, A to Alkanolamines, pp. 944-960, 1978

Product Information entitled JEFFAMINE® Polyoxyalkylene Amines, Nov. 19, 1999.

Product Information entitled Diamine Products, Nov. 19, 1999.

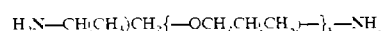
Technical Bulletin of Huntsman entitled JEFFAMINE® D-230 Polyoxypropylenediamine (undated).

Primary Examiner—George Suchfield

(74) Attorney, Agent, or Firm—Howrey Simon Arnold & White; Carter J. White; Stephen H. Cagle

(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:



in which x is a value less than 15. The shale hydration inhibition agent should be present in sufficient concentration to reduce the swelling of the shale. Preferably x has an average number between about 1 and about 5 and more preferably x has an average number of about 2.6. 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.

19 Claims, 3 Drawing Sheets

SHALE HYDRATION INHIBITION AGENT  
AND METHOD OF USE

BACKGROUND OF THE INVENTION

In rotary drilling of subterranean wells numerous func-  
tions 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 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 acts 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, 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.

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 min-  
erals 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 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 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 alumi-  
num 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.

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 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 cor-  
responding planes in adjacent unit layers is called the  
c-spacing. A clay crystal structure with a unit layer consist-  
ing of three sheets typically has a c-spacing of about  
 $9.5 \times 10^{-7}$  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 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 swell-  
ing is a phenomenon in which water 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 bond-  
ing 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-crystalline structure  
between unit layers which results in an increased c-spacing.  
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 sur-  
rounding 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 hydra-  
tion. 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 struc-  
ture. 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 opera-  
tions. 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.

3

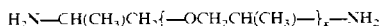
Another method for controlling clay swelling is to use organic shale inhibitor molecules in drilling fluids. It is believed that the organic shale inhibitor molecules are adsorbed on the surfaces of clays with the added organic shale inhibitor competing with water molecules for clay reactive sites and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

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 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 Theological properties of drilling 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 which swells in the presence of water. In one embodiment, the drilling fluid includes: a weight material and a shale hydration inhibition agent having the general formula:



in which x is a value less than 15, and the shale hydration inhibition agent is present in sufficient concentration to reduce the swelling of the shale. The hydration inhibiting agent should have an average number for the x of between about 1 and about 5 preferably between 1 and 3 and more preferably x should have an average number of about 2.6. Alternatively, the value of x should be selected such that the average molecular weight of the hydration inhibition agent is from about 132 to about 944 and preferably is from about 190 to about 248.

Further the shale hydration inhibition agent should preferably be further characterized by a relatively low toxicity as measured by the Mysid shrimp test and compatibility with 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

4

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 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 product 1 of this invention was tested for its LC50 toxicity value. LC50 for this product was 668,100 ppm at the 10 pound per barrel concentration in generic mud #7. This indicates the product of this invention is less toxic to the marine environment.

The drilling fluids of the present invention preferably have an aqueous based continuous 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 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 of the present invention is a method of reducing the swelling of shale/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.

### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The description is presented with reference to the accompanying drawings in which:

FIG. 1 is a graphical representation of the data presented in Example 4, Table 15.

FIG. 2 is a graphical representation of the data presented in Example 4, Table 16.

FIG. 3 is a graphical representation of the data presented in Example 4, Table 17.

### DESCRIPTION OF ILLUSTRATIVE EMBODIMENTS

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 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.

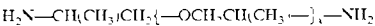
The shale hydration inhibition agent of the present invention is preferably a polyoxyalkyleneamine which inhibits the swelling of shale that may be encountered during the drilling process. Preferably the alkylene group is a propylene, thus the shale inhibition agents of the present invention may be selected from the general group of polyoxypropyleneam-

7

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.

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



As noted above, x should have a value less than 15, and preferably between about 1 and about 5 and more preferably x should have an average number of about 2.6. 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.

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

8

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 ft<sup>2</sup>) which is another variable used in the calculation of viscosity characteristics of drilling fluids.

"GELS" (lbs/100 ft<sup>2</sup>) 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.

For purposes of the following examples the following shale hydration inhibition agent additive codes are utilized:

| Additive Code | Chemical                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A             | Jeffamine T-403      x + v + z = 5.3<br><div><math display="block">\begin{array}{c} H_2C-(O-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH})_x-NH_2 \\   \\ H_3C-CH_2-C-CH_2-(O-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH})_y-NH_2 \\   \\ H_2C-(O-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH})_z-NH_2 \end{array}</math></div> |
| B             | N-Aminopropylmorpholine                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| C             | Jeffamine BUD-2000      x = 33<br><div><math display="block">H_2N-C(=O)-NH-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH}-CH_2-(O-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH})_x-NH-C(=O)-NH_2</math></div>                                                                                                                   |
| D             | Jeffamine D-2000      x = 33.1<br><div><math display="block">H_2N-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH}-CH_2-(O-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH})_x-NH_2</math></div>                                                                                                                                     |
| E             | Jeffamine T-3000      x + y + z = 50                                                                                                                                                                                                                                                                    |

-continued

| Additive Code | Chemical                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|               | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O}\right)_x-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{HC}-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O}\right)_y-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O}\right)_z-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{NH}_2 \end{array}$                                           |
| G             | $\begin{array}{c} \text{Jeffamine T-5000} \quad x+y+z=83 \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O}\right)_x-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{HC}-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O}\right)_y-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{O}\right)_z-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{NH}_2 \end{array}$ |
| H             | $\begin{array}{c} \text{Jeffamine DU-700} \quad x+y=91 \\ \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\left(\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\right)_x-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\left(\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}\right)_y-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{NH}_2 \end{array}$                                                                                                                                                                                   |
| I             | $\begin{array}{c} \text{Jeffamine D-230} \quad x=26 \\ \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\left(\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\right)_x-\text{NH}_2 \end{array}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| J             | $\begin{array}{c} \text{Jeffamine D-4000} \quad x \sim 68 \\ \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\left(\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\right)_x-\text{NH}_2 \end{array}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| K             | $\begin{array}{c} \text{Jeffamine D-400} \quad x=5.6 \\ \text{H}_2\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\left(\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\right)_x-\text{NH}_2 \end{array}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| L             | $\begin{array}{c} \text{Jeffamine M-600} \quad x=2 \\ \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\left(\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}\right)_x-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{NH}_2 \end{array}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |

EXAMPLE 1

In the present example, a variety of polyoxypropylene-  
amines were tested to determine if they all would function  
as shale inhibitors or if only certain chemical structures and  
molecular weight ranges were acceptable

We have found that only certain structures and molecular  
weight ranges worked well for shale inhibition. In this  
procedure we used pint jars that are filled with one barrel  
equivalent of tap water and test sample, adjusted the value  
of pH to at least a pH of 9 and treated with a 50 ppb portion  
M-I GEL (bentonite) at a medium shear rate After stirring for

17

TABLE 19

| Shale Dispersion Test<br>Bentonite Cuttings |      |
|---------------------------------------------|------|
| Total Recovered                             |      |
| Base Fluid                                  | 85.8 |
| Base + 8 ppb                                | 89.8 |
| Choline Chloride                            |      |
| Base + 8 ppb (I)                            | 92.6 |

EXAMPLE 6

The following experiment was conducted to demonstrate the superior performance of product (I) of this invention in a field mud, when compared to choline chloride (a shale inhibitor disclosed in U.S. Pat. No. 5,908,814) and to hexamethyldiamine product (a shale inhibitor disclosed in U.S. Pat. No. 5,771,971). The field mud was a lignite-water based mud, 13.68 pounds per gallon weighed with barite from Clayton Williams Inc., Robertson County, Texas.

TABLE 20

| Field Mud - 600 rpm Rheologies<br>Heat Aged (150° F.) |          |     |                  |                                        |
|-------------------------------------------------------|----------|-----|------------------|----------------------------------------|
| Bentonite<br>(lb/bbl)                                 | Base Mud | (I) | Choline Chloride | Hexamethyl<br>diamine<br>chloride salt |
| —                                                     | 54       | 58  | 129              | 217                                    |
| 10                                                    | 116      | 62  | 86               | 300*                                   |
| 20                                                    | 300*     | 64  | 114              | —                                      |
| 30                                                    | —        | 98  | 149              | —                                      |
| 40                                                    | —        | 170 | 178              | —                                      |

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

TABLE 21

| Field Mud - 300 rpm Rheologies<br>Heat Aged (150° F.) |          |     |                  |                                        |
|-------------------------------------------------------|----------|-----|------------------|----------------------------------------|
| Bentonite<br>(lb/bbl)                                 | Base Mud | (I) | Choline Chloride | Hexamethyl<br>diamine<br>chloride salt |
| —                                                     | 29       | 31  | 100              | 172                                    |
| 10                                                    | 68       | 35  | 52               | —                                      |
| 20                                                    | 238      | 41  | 82               | —                                      |
| 30                                                    | —        | 58  | 110              | —                                      |
| 40                                                    | —        | 96  | 130              | —                                      |

TABLE 22

| Field Mud - 3 rpm Rheologies<br>Heat Aged (150° F.) |          |     |                  |                                        |
|-----------------------------------------------------|----------|-----|------------------|----------------------------------------|
| Bentonite<br>(lb/bbl)                               | Base Mud | (I) | Choline Chloride | Hexamethyl<br>diamine<br>chloride salt |
| —                                                   | 3        | 2   | 41               | 170                                    |
| 10                                                  | 5        | 2   | 8                | —                                      |
| 20                                                  | 25       | 3   | 37               | —                                      |
| 30                                                  | —        | 4   | 59               | —                                      |
| 40                                                  | —        | 6   | 70               | —                                      |

18

TABLE 23

| Field Mud - 10 Min Gels<br>Heat Aged (150° F.) |          |     |                  |                                        |
|------------------------------------------------|----------|-----|------------------|----------------------------------------|
| Bentonite<br>(lb/bbl)                          | Base Mud | (I) | Choline Chloride | Hexamethyl<br>diamine<br>chloride salt |
| —                                              | 8        | 13  | 44               | 135                                    |
| 10                                             | 26       | 15  | 33               | —                                      |
| 20                                             | 76       | 20  | 30               | —                                      |
| 30                                             | —        | 32  | 67               | —                                      |
| 40                                             | —        | 77  | 86               | —                                      |

TABLE 24

| Field Mud - Plastic Viscosity<br>Heat Aged (150° F.) |          |     |                  |                                        |
|------------------------------------------------------|----------|-----|------------------|----------------------------------------|
| Bentonite<br>(lb/bbl)                                | Base Mud | (I) | Choline Chloride | Hexamethyl<br>diamine<br>chloride salt |
| —                                                    | 25       | 4   | 71               | 127                                    |
| 10                                                   | 20       | 8   | 18               | —                                      |
| 20                                                   | —        | 8   | 50               | —                                      |
| 30                                                   | —        | 18  | 71               | —                                      |
| 40                                                   | —        | 22  | 82               | —                                      |

TABLE 25

| Field Mud - Yield Point<br>Heat Aged (150° F.) |          |     |                  |                                        |
|------------------------------------------------|----------|-----|------------------|----------------------------------------|
| Bentonite<br>(lb/bbl)                          | Base Mud | (I) | Choline Chloride | Hexamethyl<br>diamine<br>chloride salt |
| —                                              | 4        | 4   | 71               | 127                                    |
| 10                                             | 20       | 8   | 18               | —                                      |
| 20                                             | —        | 8   | 50               | —                                      |
| 30                                             | —        | 18  | 71               | —                                      |
| 40                                             | —        | 22  | 82               | —                                      |

EXAMPLE 7

The evaluation of the shale hydration inhibitor (I) neutralized with citric acid to a pH of ~7.0 has been conducted. The results in the tables, 26-28 show the superior performance of the products of this invention at pH 7.0.

TABLE 26

| pH Study - 10 Min Gels<br>Heat Aged (150° F.) |         |        |
|-----------------------------------------------|---------|--------|
| Bentonite<br>(lb/bbl)                         | pH 11.0 | pH 7.0 |
| 10                                            | 0       | 0      |
| 20                                            | 0       | 0      |
| 30                                            | 2       | 0      |
| 40                                            | 0       | 0      |
| 50                                            | 0       | 0      |
| 60                                            | 1       | 1      |
| 70                                            | 1       | 1      |
| 80                                            | 0       | 2      |
| 90                                            | 1       | 2      |
| 100                                           | 2       | 4      |
| 110                                           | 20      | 5      |
| 120                                           | —       | 6      |
| 130                                           | —       | 10     |

219

219

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

2020

Abogado(a)

DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

|        |            |            |
|--------|------------|------------|
| ASUNTO | Radicación | 05-9450    |
|        | Trámite    | 011        |
|        | Evento     | 379        |
|        | Actuación  | 430        |
|        | Oficio     | 01 4 8 9 7 |
|        | Folios     | 010        |

|                      |                                     |                               |                          |
|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Patente de Invención | <input checked="" type="checkbox"/> | Patente de Modelo de Utilidad | <input type="checkbox"/> |
|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|

|              |                          |
|--------------|--------------------------|
| Vía Nacional | <input type="checkbox"/> |
|--------------|--------------------------|

|                         |                                     |        |                          |         |                                     |
|-------------------------|-------------------------------------|--------|--------------------------|---------|-------------------------------------|
| Vía PCT (fase nacional) | <input checked="" type="checkbox"/> | Cap. I | <input type="checkbox"/> | Cap. II | <input checked="" type="checkbox"/> |
|-------------------------|-------------------------------------|--------|--------------------------|---------|-------------------------------------|

No. Sol. Internacional: PCT/US2003/021717

Fecha de Presentación Internacional: julio 14 de 2003

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

|                          |                                              |
|--------------------------|----------------------------------------------|
| <u>Descripción:</u>      | Folios: 45 a 102 (inicialmente presentada)   |
|                          | Folios: 160 a 206 (modificada)               |
| <u>Reivindicaciones:</u> | Folios: 103 a 109 (inicialmente presentadas) |
|                          | Folios: 207 a 211(modificadas)               |
| <u>Prioridad:</u>        | 15 de julio de 2002, US No. 10/195,686       |

2. Objeto de la invención

- La Invención se titula “**AGENTE INHIBIDOR DE HIDRATACIÓN DE ESQUISTO Y MÉTODO DE USO**” (folio 1)
- El problema planteado en esta solicitud consiste en desarrollar un fluido de perforación que permita reducir el hinchamiento de arcilla o esquisto de una formación subterránea durante la perforación de un pozo.

La solicitud en estudio presenta un fluido de perforación que comprende una fase continua de base acuosa; un material de peso y un agente inhibidor de hidratación de esquisto.

- El objeto de la invención se catalogó como C09K 07/02; E21B 21/00 según la Clasificación Internacional de Patentes (IPC).

3. De la solicitud de Patente (según el caso)

Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

- La reivindicación 6 define un fluido de perforación en donde el agente inhibidor de hidratación de esquisto **“está caracterizado por baja toxicidad definida por un LC50 mayor a 30000ppm y compatibilidad con componentes aniónicos del fluido de perforación”** (negrita personal). La frase en negrita señala el efecto o resultado a alcanzar con la estructura química del agente inhibidor, lo cual es inaceptable. No se aceptan reivindicaciones que señalen usos, efectos, ventajas o resultados. Por lo anterior, la reivindicación en cuestión debe eliminarse del correspondiente capítulo.

En conclusión, el capítulo reivindicatorio no cumpliría con el requisito de claridad de acuerdo con el artículo 30 de la Decisión 486.

4. Determinación del Estado de la Técnica

Considerando que la fecha de presentación de la primera solicitud de patente de la cual se reivindica prioridad es: 15 de julio de 2002, se buscaron documentos del estado de la técnica relacionados, con fecha de publicación anterior a esta.

| Nº | Documento    | Título                                               | Fecha de publicación |
|----|--------------|------------------------------------------------------|----------------------|
| D1 | US 6,247,543 | “SHALE HYDRATION INHIBITION AGENT AND METHOD OF USE” | 19 de junio de 2001  |

5. Análisis de patentabilidad (según requisito) (artículo 14 D486)

Es importante mencionar que el siguiente análisis de patentabilidad se realizó teniendo en cuenta la objeción citada en el numeral 3 de la presente comunicación.

Novedad (artículo 16 D486)

Respecto a la solicitud en estudio

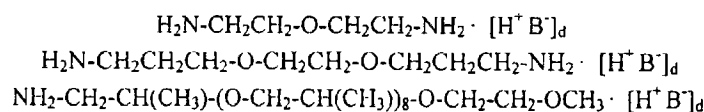
- La reivindicación independiente 1 define un fluido de perforación base-agua para el uso en perforación de pozos a través de una formación que contiene un esquisto el cual se hincha en presencia de agua, el fluido de perforación contiene:  
Una fase continua de base acuosa;  
Un material de peso; y  
Un agente inhibidor de hidratación de esquisto que tiene la fórmula:  
$$H_2N - R - \{ OR' \}_x - Y \cdot [H^+ B^-]_d$$
  
En donde R y R' son grupos alquilenos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y x es un valor comprendido entre 1 y 25;  
Y es una amina o un grupo alcoxi  
B<sup>-</sup> es la base conjugada de un ácido; y  
d es un valor menor o igual a 2  
En donde el agente inhibidor de hidratación de esquisto está presente en una concentración desde 3.86 hasta 69.48 gramos por litro y con mayor preferencia en una concentración entre 7.72 hasta 46.32 gramos por litro.

- La reivindicación independiente 9 define 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 seleccionado del grupo:



En donde B<sup>-</sup> es la base conjugada de un ácido; y

d es un valor menor o igual a 2

y mezclas de éstos.

En donde el agente inhibidor de hidratación de esquistos está presente en una concentración desde 3.86 hasta 69.48 gramos por litro y con mayor preferencia en una concentración entre 7.72 hasta 46.32 gramos por litro.

Respecto al estado de la técnica

El documento US 6,247,543 (llamado D1 de aquí en adelante), divulga un fluido de perforación para uso en perforación de pozos a través de una formación que contiene un esquistos el cual se hincha en presencia de agua, que comprende:

Una fase continua de base acuosa (columna 1, línea 22)

Un material de peso y

Un agente inhibidor de hidratación de esquistos, constituido por sales de ácido prótico (ácido cítrico) de polioxialquilendiaminas (comercialmente denominadas jefaminas) que cumplen o exhiben estructuras tales como las que propone la solicitud en estudio (columna 7 a columna 10, estructuras químicas; columna 18, líneas 45-46). En donde el agente inhibidor de hidratación de esquistos está presente en una concentración desde 3.86 hasta 69.48 gramos por litro y con mayor preferencia en una concentración entre 7.72 hasta 46.32 gramos por litro (columna 5, líneas 28-40)

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, el fluido de perforación que comprende un agente inhibidor de hidratación de esquistos propuesto en la solicitud en estudio ya era conocido en el estado de la técnica, por lo cual no puede considerarse novedoso. Es importante mencionar que al encontrarse afectada la novedad de las reivindicaciones independientes, las cuales encierran el objeto de patentabilidad, sus correspondientes reivindicaciones dependientes también carecen de novedad.

A pesar que las reivindicaciones independientes, las cuales encierran el objeto de patentabilidad, no son novedosas, tal como se demostró en el punto anterior, a continuación se presenta el análisis de las reivindicaciones dependientes:

- La reivindicación 4 señala que el agente inhibidor presenta un ácido prótico orgánico o inorgánico. No obstante, D1 señala la aplicación de ácido cítrico para la neutralización de la amina en donde se obtiene la correspondiente sal de ácido prótico de polioxialquilendiamina (columna 18, líneas 45-46).
- La reivindicaciones 5 y 13 señalan que la base conjugada del ácido prótico del agente inhibidor corresponde a un ácido seleccionado del grupo que incluye: ácido clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, cítrico, entre otros. Sin embargo, D1 indica la base conjugada de ácido cítrico (columna 18, líneas 45-46).

222

222

- Las reivindicaciones 7 y 10 definen un fluido de perforación 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 éstos. No obstante, D1 señala que la fase continua de base acuosa puede estar constituida por los mismos componentes definidos por la solicitud estudiada (columna 4, líneas 13-16).
- Las reivindicaciones 8 y 11 definen un fluido de perforación en donde el fluido contiene además un agente de control de pérdida de fluido seleccionado del grupo que contiene polímeros orgánicos, almidones y mezclas de éstos. Sin embargo, D1 enseña que dicho agente se compone de los mismos compuestos divulgados por la solicitud estudiada (columna 4, líneas 16-19).
- La reivindicación 12 señala un fluido de perforación que contiene un agente encapsulante seleccionado del grupo que contiene polímeros orgánicos e inorgánicos y mezclas de éstos. Sin embargo, D1 señala un fluido de perforación que incluye dicho agente encapsulante (columna 4, líneas 21-24)

En conclusión, la invención propuesta con la solicitud en estudio se encuentra afectada en su novedad de acuerdo con el artículo 16 de la Decisión 486.

6. Conclusión:

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

| N° | Documento    | Reivindicaciones afectadas | Requisito que afecta |
|----|--------------|----------------------------|----------------------|
| D1 | US 6,247,543 | 1-13                       | Novedad              |

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de 60 días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

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

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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 21 NOV. 2008

|                           |                                         |
|---------------------------|-----------------------------------------|
| CONCEPTO TÉCNICO No. 3050 | EXAMINADOR TÉCNICO<br>Código No. 202076 |
|---------------------------|-----------------------------------------|

PAR