

10

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

05-42315

54. TITULO PAQUETE TENSOACTIVO PARA EL TRATAMIENTO DE POZOS Y UN METODO PARA
SU UTILIZACION

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

C09K 7/02

71. SOLICITANTE INTEVEP S.A.

DOMICILIO CARACAS 1010A, VENEZUELA

74. APODERADO HECTOR GOMEZ MEJIA

22. SANTAFE DE BOGOTA, D.C.

PETITORIO

AS: 96.934



SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
 Radicación : 35342315 00000000 Folios: 94
 Fecha (AMD): 2005-05-03 17:01:06
 Trámite : 002 PATENTES I : REGISTRO/ 411 PRESENTA
 Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

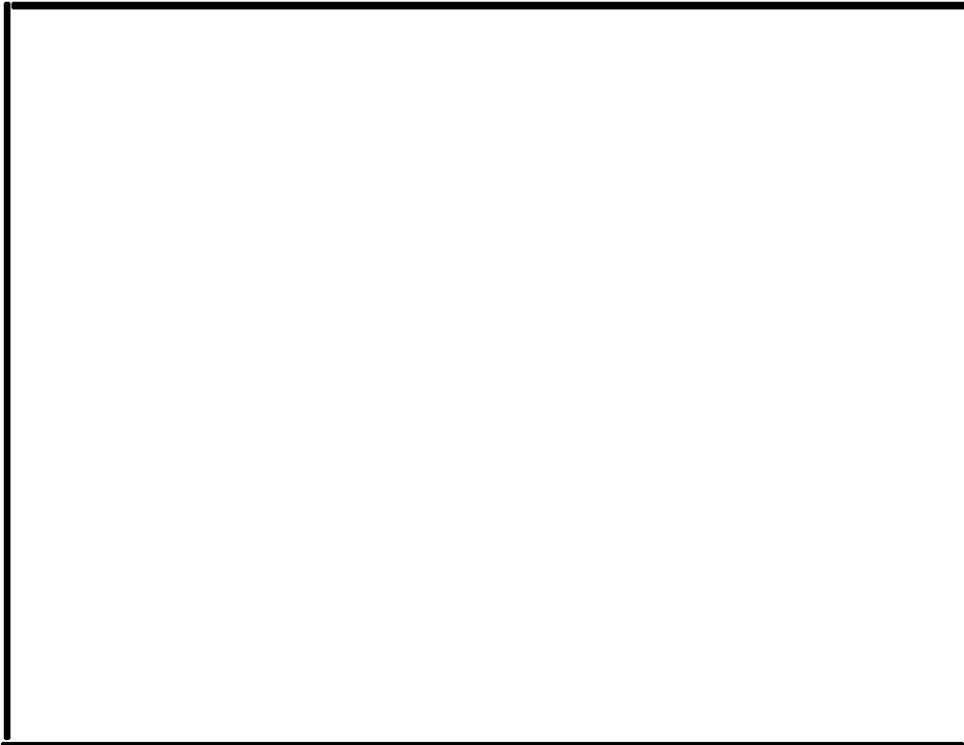
1 SOLICITUD DE:			
☒ Patente de Invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: INTEVER S.A. Dirección: Apartado 76343 Caracas 1010A VENEZUELA Nacionalidad o Domicilio: VENEZUELA Lugar de Constitución: VENEZUELA		IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____
	Teléfono: _____ Fax: _____ E-mail: _____		
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: HECTOR GOMEZ MEJIA Dirección: Cra. 7 No. 16-56 Piso 9 Teléfono: 380-2200 Fax: 380-2700 E-mail: _____		IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número <u>22720</u> TP <u>19436</u>
4 INVENTOR (ES) (72)	Nombre: Manuel Mas, Alicia Colina, Williams Aular Dirección: Av. E con calle Oasis Celta VI, Piso 2, Apto. 22, El Paraíso, Caracas, VE; Res. Rosalito Apt. 3B San Antonio de los Altos Edo. Miranda, VE; Urb. Pumatacualito, Calle 1 No. 6 Pto. La Cruz, Venezuela (Respectivamente) Nacionalidad o Domicilio: Venezuela (Respectivamente)		
5 Título (54): PAQUETE TENSOACTIVO PARA EL TRATAMIENTO DE POZOS Y UN METODO PARA SU UTILIZACION			
6 Clasificación Internacional (51) <u>C09K 7/02</u>			
7 Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	<u>US</u>	<u>10-08-2004</u>	<u>10/916,045</u>
SI ☒ NO ☐			
8 Para publicar a partir de la fecha de la presente solicitud a los:			
6 meses ☐ 12 meses ☐ 18 meses ☐ Otro ☐			
9 Comprobante de pago No. <u>05-27.814 y 05-29.507</u>			Fecha <u>29-04-2005</u>
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.			

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. \$443.000
- ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.
- ☒ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. \$124.000
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso Fotocopia Autenticada
- ☒ Certificado de la fecha de presentación de la solicitud prioridad expedida por la autoridad correspondiente y una copia certificada de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☒ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Resumen.
- ☒ Descripción de la invención
- ☒ Una o más reivindicaciones.
- ☒ Dibujos y/o planos necesarios
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.

11 FIGURA CARACTERÍSTICA:



12

NOMBRE: HECTOR GOMEZ MEJIA
 FIRMA: *Hector Gomez Mejia*
 C.C. 22720 de Bogotá T.P. 19406 del C.S.J.

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página.

3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 27,814
FECHA : ABRIL 15 DE 2005

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Radicacion : 03942015 03988830 Folios: 94
Fecha (AMD): 2005-03-03 17:01:00
Tramite : 002 PATENTES C 1 REGISTRO/ 411 PRESENTA
Dependencia: 7228 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	030-00110-6	36797594	15/04/2005	20,441,000.00

***** C O N C E P T O *****

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

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 29,507
FECHA : ABRIL 22 DE 2005

4
SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Radicacion : 8542315 00000000 Folios: 94
Fecha (AM): 2005-05-03 17:01:00
Tramite : 002 PATENTES D : REGISTRO/ 411 PRESENTA
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	36793755	22/04/2005	33,870,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		02 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN NU	124, 0.00
		TOTAL :	\$ 124,000.00

SON: CIENTO VEINTICUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

5

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PATENTE ☒ MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐

SOLICITANTE/S. RAZON SOCIAL O APELLIDOS Y NOMBRES INTEVEP S.A.

DOMICILIO CARACAS 1010A, VENEZUELA

APODERADO HECTOR GOMEZ MEJIA

TITULO PAQUETE TENSOACTIVO PARA EL TRATAMIENTO DE POZOS Y UN METODO PARA SU UTILIZA-
CION

CLASIFICACION _____

EXPEDIENTE No. _____ FECHA DE SOLICITUD _____ ROLLO MICROFILM _____

CERTIFICADO No. _____ FECHA DE CONCESION _____ VIGENCIA DESDE _____ HASTA _____

PRORROGA _____ CAMBIO DE NOMBRE _____

TRASPASO A _____

INVENTOR (ES) MANUEL MAS, ALICIA COLINA, WILLIAMS AULAR

OTROS _____

OFICINA DE COMUNICACIONES



PAQUETE TENSOACTIVO PARA EL TRATAMIENTO DE POZOS Y UN MÉTODO PARA SU UTILIZACIÓN

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La invención se relaciona con unos fluidos para tratar los pozos, y más particularmente con una mezcla de tensoactivos que es útil para retirar las costras a base de petróleo y para proteger la lechada (de cemento) de la contaminación con petróleo.

Durante el proceso de perforación de los pozos, se emplean unos fluidos de perforación para crear una costra sobre las paredes del pozo de la formación que se está perforando, con el fin de controlar la pérdida de fluidos. El fluido de perforación también ayuda a extraer las virutas o la grava del pozo mediante la circulación hacia la parte superior del agujero, y mantiene la estabilidad del agujero además del control de fluidos citado anteriormente.

Si embargo, la costra que permanece sobre las paredes del agujero puede representar un problema durante la cementación del pozo. La costra puede afectar la adhesión del cemento a las paredes del pozo, en particular si la costra está impregnada de petróleo, o si se formó a base de un fluido de perforación a base de petróleo.

Se puede perforar empleando un fluido a base de agua. Bajo estas condiciones, es relativamente fácil retirar la costra y una contaminación posterior de la lechada no representa una gran dificultad. Sin embargo, bajo determinadas circunstancias se prefiere emplear un fluido de perforación a base de petróleo. Bajo estas condiciones los problemas de la cementación pueden aumentar.

La presencia de una costra que se puede impregnar de petróleo o que se forma a partir de un fluido de perforación a base de petróleo, puede evitar la adhesión del cemento a las paredes del pozo por completo debido a la incompatibilidad que existe entre el cemento y la contaminación orgánica. Lo anterior puede ocasionar una mala cementación y unos altos costos de reparación del cemento, particularmente si la contaminación de fluidos a

..



base de petróleo se presenta cerca a una zona de interés como una formación de producción de petróleo o similar.

Una manera para retirar la citada costra comprende la utilización de unos solventes orgánicos, particularmente unos solventes aromáticos, los cuales reaccionan con la costra impregnable en petróleo y la disuelven. Desafortunadamente la sustitución de gasóleo por petróleos amigables con el medio ambiente, la utilización de aditivos que pueden cambiar la capacidad de impregnado de las costras sólidas y por lo tanto de las paredes de los pozos, y la formación de una costra sumamente eficiente mediante unos aditivos en el fluido de perforación tales como los polímeros hacen que unos fluidos químicos de lavado orgánicos aromáticos sean problemáticos. Esto puede requerir la utilización de grandes volúmenes de los citados lavados químicos y/o la necesidad de espaciadores entre los tratamientos con el fin de poder retirar la costra como es necesario.

Además, la utilización de unos componentes químicos para el lavado a base de petróleo puede requerir adicionalmente el uso de un fluido a base de agua como espaciador entre el lavado químico y la lechada de cemento posterior con el fin de evitar la contaminación de la lechada con la fase orgánica del lavado. Esto obviamente aumenta los costos de la cementación.

Con base en lo anterior, es claro que el uso del fluido de perforación a base de petróleo puede implicar unos costos sustancialmente mayores comparados con otros tipos de fluidos de perforación debido a una mayor necesidad del lavado químico y de los materiales de espaciado, y además debido a que se requiere un tiempo de operación mayor para obtener una formación de la lechada de cemento apropiada. Por supuesto si los problemas surgen durante la primera operación de la cementación, los costos se pueden multiplicar debido a que posteriormente se vuelve a tratar de cementar el pozo.

Con base en lo anterior, es claro que es necesario mejorar el enfoque hacia la solución de los problemas causados por la costra que se forma por el fluido de perforación a base de petróleo, y resolver otros problemas

causados por la misma.

Por lo tanto, el objetivo principal de la presente invención es proveer un fluido para reparar los pozos en forma de una mezcla de tensoactivos que fácilmente resuelve las dificultades anteriores.

Otro objetivo de la presente invención es proveer un método para tratar un pozo que tenga una costra de un fluido de perforación a base de petróleo en el mismo.

Aún otro objetivo de la presente invención es proveer un método para cementar un pozo donde la lechada de cemento está protegida contra la contaminación.

Otro objetivo de la presente invención es proveer un método para formar una mezcla de tensoactivos.

Otros objetivos y ventajas de la presente invención se encuentran más abajo.

RESUMEN DE LA INVENCION

De conformidad con la presente invención, los anteriores objetivos y ventajas se han alcanzado fácilmente.

De acuerdo con la invención, se dispone una mezcla de tensoactivos para reparar los pozos, y dicha mezcla de tensoactivos comprende un primer tensoactivo no iónico que tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 10 y alrededor de 15; un segundo tensoactivo no iónico que tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 2 y alrededor de 6; y un tensoactivo aniónico.

Adicionalmente de conformidad con la presente invención, se dispone un método para fabricar la mezcla de tensoactivos para reparar los pozos, método el cual comprende los pasos de proveer un fluido de base; mezclando un primer tensoactivo no iónico cuyo EHL (equilibrio hidrófilo-lipófilo) es de entre alrededor de 10 y alrededor de 15 con el fluido de base para obtener una primera mezcla; mezclando un tensoactivo aniónico con la primera mezcla para obtener una segunda mezcla; y mezclando un segundo tensoactivo no iónico cuyo EHL es de entre alrededor de 2 y alrededor de 6

con la segunda mezcla para formar la mezcla de tensoactivos.

Adicionalmente de conformidad con la presente invención, se dispone un método para retirar una costra de un fluido a base de petróleo en una pared del pozo, que comprende los pasos de proveer un pozo definido por una pared del pozo y que tiene una costra a base de petróleo en la pared; y exponiendo la costra a una mezcla de tensoactivos que comprende un primer tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 10 y alrededor de 15, un segundo tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 2 y alrededor de 6, y un tensoactivo aniónico, mediante el cual una mezcla de tensoactivos modifica la capacidad de impregnado de los sólidos de la costra y forma una emulsión con el petróleo de la costra.

Aún adicionalmente de conformidad con la presente invención, se dispone un método para estabilizar una lechada de cemento, método que comprende los pasos de proveer una lechada de cemento; mezclando la lechada de cemento con una mezcla de tensoactivos que comprende un primer tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 10 y alrededor de 15, un segundo tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 2 y alrededor de 6, y un tensoactivo aniónico; y colocando la lechada de cemento en un lugar expuesto al fluido a base de petróleo mediante el cual la mezcla de tensoactivos forma una emulsión con el petróleo del fluido a base de petróleo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

A continuación se encuentra una descripción detallada de las incorporaciones preferidas de la presente invención con referencia a las figuras adjuntas en las cuales:

Las Figuras 1 y 2 muestran el volumen acumulado y el flujo de masa durante el tiempo de una costra y un componente tensoactivo de conformidad con la presente invención;

La Figura 3 muestra el volumen acumulado durante el tiempo para un

componente tensoactivo expuesto tanto a gasóleo como a aceite mineral;

Las Figuras 4 y 5 muestran el volumen acumulado y el flujo de masa durante el tiempo de una costra y una mezcla de tensoactivos de conformidad con la presente invención;

La Figura 6 muestra el flujo de masa durante el tiempo de varias formulaciones de conformidad con la presente invención a diferentes temperaturas;

La Figura 7 muestra el flujo de masa durante el tiempo de varias formulaciones de conformidad con la presente invención e incluyendo la aplicación de ácido clorhídrico;

Las Figuras 8 y 9 muestran el análisis bajo un microscopio de electrones de una matriz de cemento formada después de la combinación con una mezcla de los tensoactivos de la presente invención, y estas figuras muestran que las fases de silicato y las fases normales de la hidratación del cemento se despliegan en la muestra; y

La Figura 10 muestra un registro de adhesión de una lechada tensoactiva de conformidad con la presente invención empleada para la extracción de una costra a base de petróleo y sustancialmente una cementación simultánea del pozo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La invención se relaciona con una mezcla de tensoactivos que se puede emplear en forma ventajosa como un fluido de reparación del pozo, particularmente como un fluido para retirar una costra formada por un fluido de perforación a base de petróleo. La mezcla de tensoactivos de la presente invención puede incorporarse además de manera ventajosa a las lechadas de cemento con el fin de aumentar la resistencia de estas lechadas de cemento hasta la degradación debido a la contaminación con fluidos a base de petróleos o materiales.

De conformidad con la presente invención, una mezcla de tensoactivos incluye de manera ventajosa un primer componente no iónico y un segundo componente no iónico, al igual que un componente aniónico.

El primer componente no iónico es ventajosamente un tensioactivo poliglicólico de tipo éter, preferiblemente un alcohol de síntesis y más preferiblemente un alcohol de síntesis modificada por un éster de fórmula $R-CH_2-O(CH_2CH_2O)_nH$, donde n es la longitud de las cadenas en el alcohol. Para el primer tensoactivo no iónico, se prefiere que este tensoactivo no iónico tenga un equilibrio hidrófilo-lipófilo, o un EHL, de entre alrededor de 10 y alrededor de 15. Para el primer tensoactivo no iónico, n , o la longitud de las cadenas es ventajosamente entre alrededor de 10 y alrededor de 20.

El segundo tensoactivo no iónico es también preferiblemente un tensioactivo poliglicólico de tipo éter, más preferiblemente un alcohol de síntesis modificada por un éster con una fórmula como se anotó arriba. El segundo tensoactivo no iónico ventajosamente tiene un EHL de entre alrededor de 2 y alrededor de 6, y n , o la longitud de las cadenas de esta composición es ventajosamente entre alrededor de 3 y alrededor de 10.

El tensoactivo aniónico es ventajosamente un lauril éter sulfato de amonio, preferiblemente uno con entre alrededor de 3 y alrededor de; 15 moles de óxido de etileno.

Un alcohol de síntesis modificado particularmente apropiado para el uso de conformidad con la presente invención es el tridecanol etoxilado. Naturalmente también se pueden emplear otros alcoholes de síntesis.

La mezcla de tensoactivos de la presente invención se puede disolver ventajosamente en un fluido de base como el agua.

En el uso, y ventajosamente, cuando la mezcla de tensoactivos se ve expuesta a una costra de fluido de perforación a base de petróleo, sirve para modificar la afinidad del material particulado que se encuentra en la costra, por ejemplo como los sólidos que se encuentran presentes en la costra, incluyendo la greda. Esto permite la dispersión de los sólidos en el agua. Adicionalmente, la mezcla de tensoactivos forma una emulsión con el petróleo de la costra, dispersando el petróleo como una fase dispersa a través del agua y permite una extracción relativamente fácil tanto de los sólidos como del petróleo de la costra y de la pared de formación deseada.

De conformidad con la presente invención, el primer tensoactivo no

12

iónico, el segundo tensoactivo no iónico y el tensoactivo aniónico se disponen ventajosamente en las siguientes cantidades.

La mezcla de tensoactivos de conformidad con la presente invención preferiblemente tiene unas concentraciones de componentes donde el primer tensoactivo no iónico se encuentra presente en una cantidad de entre alrededor de 0.1 y alrededor de 12.0 % por vol., donde el segundo tensoactivo no iónico se encuentra presente en una cantidad de entre alrededor de 0.1 y alrededor de 4.0 % por vol. y donde el tensoactivo aniónico se encuentra presente en una cantidad de entre alrededor de 0.1 y alrededor de 6.0 % por vol.

Adicionalmente de conformidad con la invención, el primer tensoactivo no iónico y el segundo tensoactivo no iónico se disponen de manera ventajosa en una proporción por volumen de un primer tensoactivo con respecto a un segundo tensoactivo de por lo menos alrededor de 2:1 preferiblemente por lo menos de 3:1.

De conformidad con la presente invención, igualmente se ha encontrado que la mezcla de tensoactivos se puede emplear de manera ventajosa para proteger las lechadas de cemento de la degradación debido a la exposición a componentes orgánicos como el fluido de perforación a base de petróleo y las costras. Por lo tanto, de conformidad con la presente invención, a una mezcla de tensoactivos como se describe arriba, de manera ventajosa se puede mezclar con una lechada de cemento típico y luego la lechada de cemento se puede colocar en un lugar donde quedará expuesto a los citados componentes orgánicos. De conformidad con la presente invención, y ventajosamente, la mezcla de tensoactivos sirve para modificar la capacidad de impregnado de cualquier sólido en esta situación también, y además de manera ventajosa sirve para emulsificar los componentes orgánicos o los componentes a base de petróleo de manera que estos componentes sean capturados y no afecten de forma adversa la estructura o el comportamiento de la lechada de cemento bien sea en forma de lechada o durante su fraguado o después de su solidificación.

Como se anotó arriba, un problema en particular bastante molesto en

13

el arte previo, es la necesidad de utilizar un solvente a base de petróleo o un fluido de lavado para retirar la costra, y posteriormente se debe lavar la zona con un espaciador o con un fluido a base a agua antes de exponer la zona a la lechada de cemento. Una ventaja en particular de la presente invención es que la mezcla de tensoactivos, cuando se incorpora a una lechada de cemento, ventajosamente puede retirar las costras de un fluido a base de petróleo y los fluidos, permitiendo una capacidad de impregnado de las partículas sólidas y la formación de una emulsión con el petróleo en un solo paso, lo cual incluye posicionar la lechada de cemento en el lugar que se desea.

Adicionalmente de conformidad con la presente invención, se ha encontrado que la mezcla de tensoactivos de conformidad con la presente invención tiene un desempeño mucho mejor cuando se incorpora un aditivo de sal como el cloruro de sodio a la mezcla. El cloruro de sodio se puede incorporar de manera ventajosa en una cantidad de entre alrededor de 1 y alrededor de 25 % por vol., lo cual sirve para acelerar la extracción de la costra cuando se expone la mezcla de tensoactivos a este.

Igualmente se ha encontrado que la exposición de la formación a un lavado con ácido como el ácido clorhídrico puede acelerar la extracción de la costra de la formación, si se desea. Esto es particularmente cierto cuando la costra incluye aditivos como la hematita y similares que pueden quedar en forma de residuo cuando se retira el resto de la costra.

Como se establece arriba, la mezcla de tensoactivos de la presente invención contiene tres componentes básicos. De conformidad con la presente invención se ha encontrado que estos componentes se pueden mezclar ventajosamente en un orden preferido. Con este objetivo se prefiere que se suministre una solución de partida de la base líquida, preferiblemente agua. El primer componente o tensoactivo no iónico de EHL alto se mezcla luego con la base de fluido para formar una primera mezcla. Después de esta mezcla, el tensoactivo aniónico se mezcla con la primera mezcla con el fin de obtener una segunda mezcla. Luego ventajosamente se mezcla el segundo tensoactivo no iónico, que es el

componente de EHL bajo con la segunda mezcla para obtener la mezcla final de tensoactivos. Se ha encontrado que esta secuencia de mezclado es importante. Si los tensoactivos no iónicos se mezclan en el orden inverso, se evidencian problemas en conexión con la disolución del tensoactivo no iónico de EHL bajo. Estos problemas se alivian efectuando la mezcla en el orden preferido descrito arriba.

Adicionalmente de conformidad con la invención, y como se establece arriba, una ventaja particular de la presente invención es la de emplear la mezcla de tensoactivos de la presente invención tanto para retirar las costras como para proteger las lechadas de cemento cuando se está aplicando el mismo a la pared.

En conexión con la extracción de la costra, se cree que la mezcla de tensoactivos de la presente invención ventajosamente sirve para alterar la capacidad de impregnado del material particulado que contiene la costra, por medio del cual este material particulado se dispersa a través de la mezcla de tensoactivos. Al mismo tiempo, los componentes del tensioactivo también se mezclan en forma ventajosa para formar una emulsión con el petróleo de la costra, y de esta forma se retira el petróleo del pozo como una fase dispersa en una mezcla de tensoactivos.

También de conformidad con la invención, la mezcla de tensoactivos se puede emplear de manera ventajosa para proteger una lechada de cemento mezclándose con el mismo, y esto ventajosamente permite retirar la costra y efectuar el paso de posicionar la lechada de cemento al mismo tiempo.

Con base en lo anterior debe quedar claro que se dispone una mezcla de tensoactivos y varios métodos para emplear y fabricar la misma que rápidamente resuelve los problemas que se presentaron en el objeto de la presente invención.

Los siguientes ejemplos ilustran aún más las características ventajosas de la presente invención.

Ejemplo 1

En este ejemplo, se utilizó un componente tensioactivo con un valor

EHL alto para retirar una costra formada con gasóleo en una formación de prueba. El sistema fue un sistema INTOIL[®] formulado con 100% gasóleo. El componente tensoactivo no iónico fue tridecanol con un EHL de 15. Este tensoactivo se ensayó con un pH de y con un pH de 12 a una temperatura de 248°F, 500 psi y 300 rpm durante 30 minutos. Esta prueba se efectuó en una celda de evaluación de costras.

La prueba muestra que aunque la costra misma presenta una cantidad insignificante del volumen acumulado y del flujo de masa durante el tiempo, el componente tensoactivo de EHL alto de la presente invención con un pH bajo y con un pH alto es muy efectivo para retirar la costra, o para levantar la costra, como se nota en los niveles mayores del volumen acumulado de la Figura 1 y del flujo de masa de la Figura 2.

Ejemplo 2

En este ejemplo se estudió un sistema similar, es decir un sistema de tridecanol etoxilado 10%, con un pH de 2 y de 12. Se ensayaron estos sistemas empleando costras formadas de aceite mineral y costras formadas de gasóleo. La Figura 3 muestra los resultados en términos del volumen acumulado durante el tiempo, y los valores alcanzados con el aceite mineral no son tan buenos como aquellos obtenidos con el gasóleo. Por lo tanto el resultado obtenido con gasóleo y con aceite mineral es bien diferente.

Ejemplo 3

Teniendo en consideración los resultados de los Ejemplos 1 y 2, se detectó un efecto de sinergia con los diferentes tensoactivos en una mezcla de tensoactivos. Se empleó una mezcla de tensoactivos de conformidad con la presente invención cuya composición era como aparece en la Tabla 1 abajo en la misma costra de aceite mineral y las Figuras 4 y 5 muestran los resultados en términos del volumen acumulado y del flujo de masa en relación con el mismo. Estas cifras medidas con un pH de 12 y 248°F, 500 psi y 300 rpm durante unos 30 minutos, muestran un levantamiento bastante eficiente y efectivo de la costra de conformidad con la presente invención.

Ejemplo 4

En este ejemplo se prepararon tres formulaciones de lavado diferentes, cada una de las cuales se describe en las Tablas 1 a 3 abajo.

Tabla 1: Formulación 1

Orden	Aditivo	Concentración (%v/v)	Descripción
1	Agua	93.97	Agua potable
2	TDC EO.15	2.9	No iónico, EHL alto
3	LSA EO.3	2.5	Aniónico
4	TDC EO.6	0.63	No iónico, EHL bajo

Tabla 2: Lavado químico (formulación 2)

Orden	Aditivo	Concentración(%v/v)	Descripción
1	Queroseno Aceite mineral	50	-
2		45	-
3		5	-

Tabla 3: Lavado químico (formulación 3)

Orden	Aditivo	Concentración(%v/v)	Descripción
1	Queroseno Xileno	30	-
2		60	-
3		9	-
4	Tensoactivo	1	No iónico, EHL bajo

La formulación de la Tabla 1 es una mezcla de tensoactivos de conformidad con la presente invención que contiene los componentes tensoactivos descritos en la Tabla 1, y que se formó efectuando la mezcla en la secuencia descrita en la tabla.

Las Tablas 2 y 3 muestran unos lavados convencionales o de campo, uno de los cuales está formado con gasóleo, queroseno y aceite mineral, y el

✓

otro está formado con gasóleo, queroseno, xileno y tensoactivo.

Luego se empleó cada una de estas formulaciones para retirar una costra a base de petróleo de un recipiente de prueba. Se midió el porcentaje químico de extracción con respecto a la concentración de polímeros presentes en el fluido de perforación. La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos con una tasa de corte de 600 rpm en una costra BACP de fluido de perforación densificado con hematita. Las condiciones fueron una temperatura de 185°F y una presión de 250 psi.

Tabla 4:

Lavado químico	Concentración de polímero (lb/bbl)					
	3		5		7	
	Masa costra (gr)	Extracción química (%)	Masa costra (gr)	Extracción química(gr)	Masa costra (gr)	Extracción química (%)
Ninguno	7.30	-	6.39	-	5.80	-
1	7.03	3.70	5.58	12.68	4.33	25.34
2	7.29	0.14	5.89	7.82	5.03	13.28
3	7.19	1.51	5.69	10.95	4.8	17.24

Como se muestra en la Tabla 4, la formulación 1 de conformidad con la presente invención muestra unos resultados mejores para todas las diferentes concentraciones de polímeros ensayados cuando se comparan con los lavados comerciales ensayados

Ejemplo 5

Se prepararon unas formulaciones, especialmente las formulaciones 4, 5, 6 y 7 de conformidad con la presente invención, algunos incluían un agente densificador como ingrediente adicional en forma de cloruro de sodio. La Tablas 5-8 muestran estas formulaciones.

Tabla 5: Formulación 4

Orden	Aditivo	Concentración(%v/v)	Descripción
1	Agua	96.985	Agua potable

✓

2	TDC EO.15	1.45	No iónico, EHL alto
3	LSA EO.3	1.25	Aniónico
4	TDC EO.6	0.315	No iónico, EHL bajo

Tabla 6: Formulación 5

Orden	Aditivo	Concentración (%v/v)	Descripción
1	Agua	86.985	Agua potable
2	TDC EO.15	1.45	No iónico, EHL alto
3	LSA EO.3	1.25	Aniónico
4	TDC EO.6	0.315	No iónico, EHL bajo
5	NaCl	10	-

Tabla 7: Formulación 6

Orden	Aditivo	Concentración (%v/v)	Descripción
1	Agua	83.97	Agua potable
2	TDC EO.15	2.9	No iónico, EHL alto
3	LSA EO.3	2.5	Aniónico
4	TDC EO.6	0.63	No iónico, EHL bajo
5	NaCl	10	-

Tabla 8: Formulación 7

Orden	Aditivo	Concentración (%v/v)	Descripción
1	Agua	77.94	Agua potable
2	TDC EO.15	5.8	No iónico, EHL alto
3	LSA EO.3	5	Aniónico
4	TDC EO.6	1.26	No iónico, EHL bajo
5	NaCl	10 (p/v)	-

Luego se utilizaron las formulaciones de los ejemplos anteriores para probar la masa de flujo filtrada durante la extracción química de una costra fluida que había sido densificada con hematita y con 3 libras por barril



lb/bbl de polímero. Se ensayaron las formulaciones 4 y 5 a 500 psi y 248°F, y las formulaciones 1 y, 6 se ensayaron a 250 psi y 185°F. La Figura 6 muestra los resultados de estas pruebas y muestra que la adición de sal intensifica la limpieza o el levantamiento de la costra a unas temperaturas inferiores, y además que al aumentar la presión y la temperatura se puede retirar la costra con una concentración menor del tensoactivo.

La Figura 7 muestra el flujo de masa durante el tiempo para las formulaciones 1, 6 y 7, y además muestra un aumento del flujo de masa cuando se aplica una solución de ácido clorhídrico, en este caso una solución de ácido HCl a 8 % por vol. Esta solución se aplicó después de emplear la mezcla de tensoactivos de la presente invención. Se nota un incremento marcado del flujo de masa después de la aplicación del HCl. Se cree que esto se debe a la disolución de la hematita por la solución de HCl que al mismo tiempo aumenta la capacidad de impregnado del agua de la costra a base de petróleo. Esto es particularmente ventajoso de conformidad con la presente invención.

Ejemplo 6

Se midieron las propiedades reológicas de una lechada de cemento contaminado con una costra a base de petróleo al 20%. La Tabla 9 muestra estas propiedades.

Tabla 9: Resultados de Evaluación de la Lechada Tensoactiva

Formulación de la lechada	Densidad (ppg)	Tiempo de fraguado (H:Min)	Pérdida por filtración (ml/30 min)	Resistencia de Compresión 24 Hr (psi)	Comentarios
H+0.2 FL-54 + 0.02 gps FP-6L + 8% gel + 0.05 gps R-21L + 35% S-8	13.1	4:00	375	300	Referencia
CMT + 0.2 FL-54 + 0.02 gps FP-6L + 8% gel + 0.05 gps R-21L + 35% S-8 + 4.5 gps tensoactivos	13.1	4:20	556	200	Referencia Formulación + Tensoactivos

CMT + 0.2 FL-54 + 0.02 gps FP-6L + 8% gel + 35% S-8 + 4.5 gps tensoactivos	13.1	2:40	497	200	Formulación sin retardante
CMT+0.2 FL-54 +0.02 gps FP-6L + 8% gel + 0.06 gps R-21L + 35% S-8 + 4.5 gps tensoactivos	13.1	5:20	367	240	Formulación con retardante
CMT+0.2 FL-54 + 0.02 gps FP-6L + 8% gel + 0.05 gps R-21L + 35% S-8 + 4.5 gps tensoactivos + costra petróleo 20%	12.7	6:30	367	240	Formulación contaminada con costra a base de petróleo al 20%

En la tabla anterior, CMT es cemento H; CD-33 es un aditivo dispersante; FL-54 es un aditivo de control de filtrado; FP-6L es un aditivo de control de filtrado; R-21-L es un retardante líquido y S-8 es un aditivo para evitar la regresión de la compresión del cemento. Como se puede apreciar, la lechada que contiene la mezcla de tensoactivos de conformidad con la presente invención conserva sus propiedades aún con contaminación de lodo. En este ejemplo particular el tensoactivo fue únicamente 243.2 ppm.

Ejemplo 7

En este ejemplo, se formó una matriz de cemento a partir de una lechada de cemento tratada de conformidad con la presente invención y se expuso a una contaminación con petróleo y luego se efectuó una prueba de microscopía con electrón. Las Figuras 8 y 9 muestran este análisis en la forma de una microscopía con electrón. Cada una de estas figuras muestra que la matriz de cemento no se ve afectada por la mezcla del tensoactivo. Específicamente en estas figuras se muestran las fases de silicato y las fases normales de hidratación del cemento.

Ejemplo 8

Se probó una lechada de cemento de conformidad con la presente invención que incluye una mezcla de tensoactivos de conformidad con la

21

presente invención para verificar su adherencia y otras propiedades durante el fraguado. La Figura 10 muestra las condiciones de la prueba y el registro de los resultados, y queda claro que la lechada de cemento muestra una buena adherencia incluso después de utilizar la lechada misma para retirar una costra a base de petróleo con la posterior cementación del pozo. Esto es particularmente ventajoso de conformidad con la presente invención.

Ejemplo 9

En este ejemplo, se prepararon varias lechadas de cemento a base de petróleo. La Tabla 10 muestra los resultados obtenidos empleando un lodo comercial (lodo activo de Baker Hugues, densidad 16.5 lpg.) mientras que la Tabla 11 muestra los resultados obtenidos empleando INTOIL® petróleo 100% fluido preparado en un laboratorio.

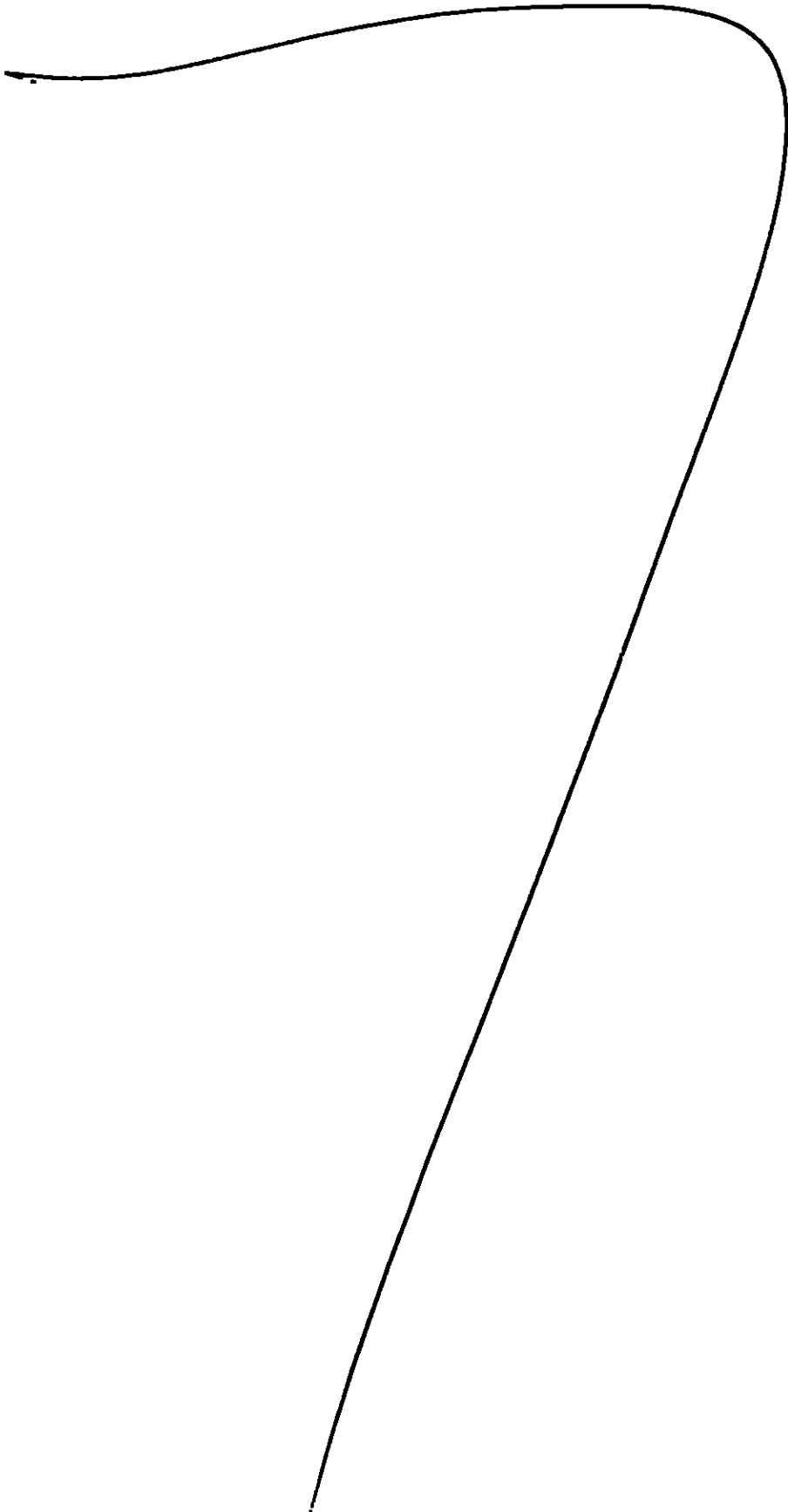
Tabla 10:

Resistencia de Compresión a las 24 hr. 100°F (32°C)(PSI)	Tiempo de Espesado 113°F (°C)3000PSI (H:MIN)	Proporción dilución lodo petróleo/agua	Densidad (lpg)	Formulación de la lechada
1100	8:20	10/90	14.2	[REF] + 436 g agua con tensoactivos + 44 g lodo a base de petróleo
850	7:17	20/80	14.8	[REF] + 399 g agua con tensoactivos + 80 g lodo a base de petróleo
1300	5:10	40/60	15.2	[REF] + 345 g agua con tensoactivos + 138 g lodo a base de petróleo
1400	2:54	48/52	15.4	[REF] + 320 g agua con tensoactivos + 155 g lodo a base de petróleo

En la Tabla 10, [REF] significa una composición de referencia que



tiene 684 g de cemento, 2 g de C-252, y 2 g de resina.



23

Tabla 11:

Resistencia de Compresión a las 24 hr. 100°F (32°C)(PSI)	Tiempo de Espesado 113°F (°C)3000PSI	Proporción dilución lodo petróleo /agua	Densidad (lpg)	Formulación de la lechada
900	> 8:00	10/90	13.8	44 g lodo 100% oil + 436g tensoactivos + agua + 684 CMT B + 2g C252 + 0.44 GR-6 + 0.25g Spersenne
750	8:20	20/80	13.9	80 g lodo 100% petróleo +399g tensoactivos + agua + 684g CMT B + 2g C252 + 0.44 g R-6 + 0.25g Spersenne
500	7:10	40/60	14.1	138 g lodo 100% oil + 436g tensoactivos + agua + 684gCMT B + 2g C-252
800	3:00	50/50	14.8	155 g lodo 100% petróleo+305g tensoactivos + agua + 684g CMT B + 2g C-252 + 0.44 g R-6 +

Como se puede apreciar en ambos casos, el sistema resultante tiene unas propiedades reológicas excelentes, el tiempo de fraguado y la resistencia a la compresión también lo son incluso con mezclas hasta de 50/50 cemento - lodo. En estos ejemplos, la concentración del tensoactivo fue de 243.0 ppm.

Esta invención se puede incorporar en otras formas o se puede desarrollar de otras maneras sin apartarse del espíritu o de las características esenciales de la misma. Por lo tanto se debe considerar la presente incorporación desde todo aspecto como ilustrativa y no restrictiva, y el ámbito de la invención se indica en las reivindicaciones adjuntas, y todos los cambios que se generan debido al significado o al rango de equivalencia se deben incluir allí.

21

REIVINDICACIONES:

1. Una mezcla de tensoactivos para reparar los pozos, que comprende:

un primer tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 10 y alrededor de 15;

un segundo tensoactivo no iónico: con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 2 y alrededor de 6; y

un tensoactivo aniónico.

2. El tensoactivo de la reivindicación 1, donde el primer y el segundo tensoactivo no iónicos comprenden éteres poliglicólicos.

3. El tensoactivo, una mezcla de la reivindicación 2, donde los éteres poliglicólicos comprenden alcoholes de síntesis modificados por un éster de fórmula:



donde n es la longitud de las cadenas de moles de óxido, y es entre alrededor de 10 y 20 para el primer catalizador no iónico y entre alrededor de 3 y alrededor de 10 para el segundo catalizador no iónico.

4. La mezcla de tensoactivos de la reivindicación 1, donde el tensoactivo aniónico comprende un lauril éter sulfato de amonio con entre alrededor de 3 y alrededor de 15 moles de óxido de etileno.

5. La mezcla de tensoactivos de la reivindicación 1, donde el primer y el segundo tensoactivo no iónico comprende tridecanol etoxilado.



6. La mezcla de tensoactivos de la reivindicación 1, donde las concentraciones de los componentes de la mezcla es como sigue: primer tensoactivo no iónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 12.0 % por vol., segundo tensoactivo no iónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 4.0 % por vol., y el tensoactivo aniónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 6.0 % por vol..

7. La mezcla de tensoactivos de la reivindicación 1, donde el primer tensoactivo no iónico y el segundo tensoactivo no iónico se encuentran presentes, a una proporción por volumen del primer tensoactivo no iónico con respecto al segundo tensoactivo no iónico de por lo menos alrededor de 2.

8. El tensoactivo de la reivindicación 7, donde la proporción es por lo menos de 3.

9. La mezcla de tensoactivos de la reivindicación 1, que además comprende una sal.

10. La mezcla de tensoactivos de la reivindicación 1, donde la mezcla es un componente de una lechada de cemento.

11. Un método para fabricar a una mezcla de tensoactivos para reparar los pozos, que comprende los pasos de:

Proveer un fluido de base

mezclar un primer tensoactivo no iónico con un EHL de entre alrededor de 10 y alrededor de 15 en el fluido de base para obtener una primera mezcla;

mezclar un tensoactivo aniónico con la primera mezcla para obtener



una segunda mezcla; y

mezclar un segundo tensoactivo no iónico con un EHL de entre alrededor de 2 y alrededor de 6 con la segunda mezcla para formar la mezcla de tensoactivos.

12. El método de la reivindicación 11, donde las concentraciones de los componentes de la mezcla son como sigue: primer tensoactivo no iónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 12.0 % por vol., segundo tensoactivo no iónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 4.0 % por vol., y el tensoactivo aniónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 6.0 % por vol..

13. El método de la reivindicación 11, donde el primer tensoactivo no iónico y el segundo tensoactivo no iónico se encuentran presentes a una proporción por volumen del primer tensoactivo no iónico con respecto al segundo tensoactivo no iónico de por lo menos alrededor de 2.

14. El método de la reivindicación 13, donde la proporción es por lo menos de alrededor de 3.

15. Un método para extraer una costra de un fluido a base de petróleo de una pared de un pozo, que comprende los pasos de:

proveer un pozo definido por una pared del pozo y que tiene una costra a base de petróleo en la pared; y

exponer la costra a una mezcla de tensoactivos que comprende un primer tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 10 y alrededor de 15, un segundo tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 2 y alrededor de 6, y un tensoactivo aniónico;

por medio del cual la mezcla de los tensoactivos cambia la capacidad de impregnado de los sólidos en la costra y forma una emulsión con el petróleo de la costra.

16. El método de la reivindicación 15, donde las concentraciones de los componentes de la mezcla son como sigue: primer tensoactivo no iónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 12.0 % por vol., segundo tensoactivo no iónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 4.0 % por vol.; y el tensoactivo aniónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 6.0 % por vol..

17. El método de la reivindicación 15, donde el primer tensoactivo no iónico y el segundo tensoactivo no iónico se encuentran presentes a una proporción por volumen del primer tensoactivo no iónico con respecto al segundo tensoactivo no iónico de por lo menos alrededor de 2.

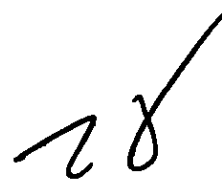
18. El método de la reivindicación 17, donde la proporción es por lo menos de alrededor de 3.

19. Un método para estabilizar la lechada de cemento frente a la degradación debido a la exposición a un fluido a base de petróleo, que comprende los pasos de:

proveer una lechada de cemento;

mezclar la lechada de cemento con una mezcla de tensoactivos que comprende un primer tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 10 y alrededor de 15, un segundo tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 2 y alrededor de 6, y un tensoactivo aniónico; y

colocando la lechada de cemento en un lugar expuesto a un fluido a base de petróleo por medio del cual la mezcla de tensoactivos forma una



emulsión con el petróleo del fluido a base de petróleo.

20. El método de la reivindicación 19, donde las concentraciones de los componentes de la mezcla son como sigue: primer tensoactivo no iónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 12.0 % por vol., segundo tensoactivo no iónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 4.0 % por vol., y el tensoactivo aniónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 6.0 % por vol..

21. El método de la reivindicación 19, donde el primer tensoactivo no iónico y el segundo tensoactivo no iónico se encuentran presentes a una proporción por volumen del primer tensoactivo no iónico con respecto al segundo tensoactivo no iónico de por lo menos alrededor de 2.

22. El método de la reivindicación 21, donde la proporción es por lo menos de alrededor de 3.

22

EXTRACTO

Una mezcla de tensoactivos para reparar los pozos que incluye un primer tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 10 y alrededor de 15; un segundo tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 2 y alrededor de 6; y un tensoactivo aniónico.

30

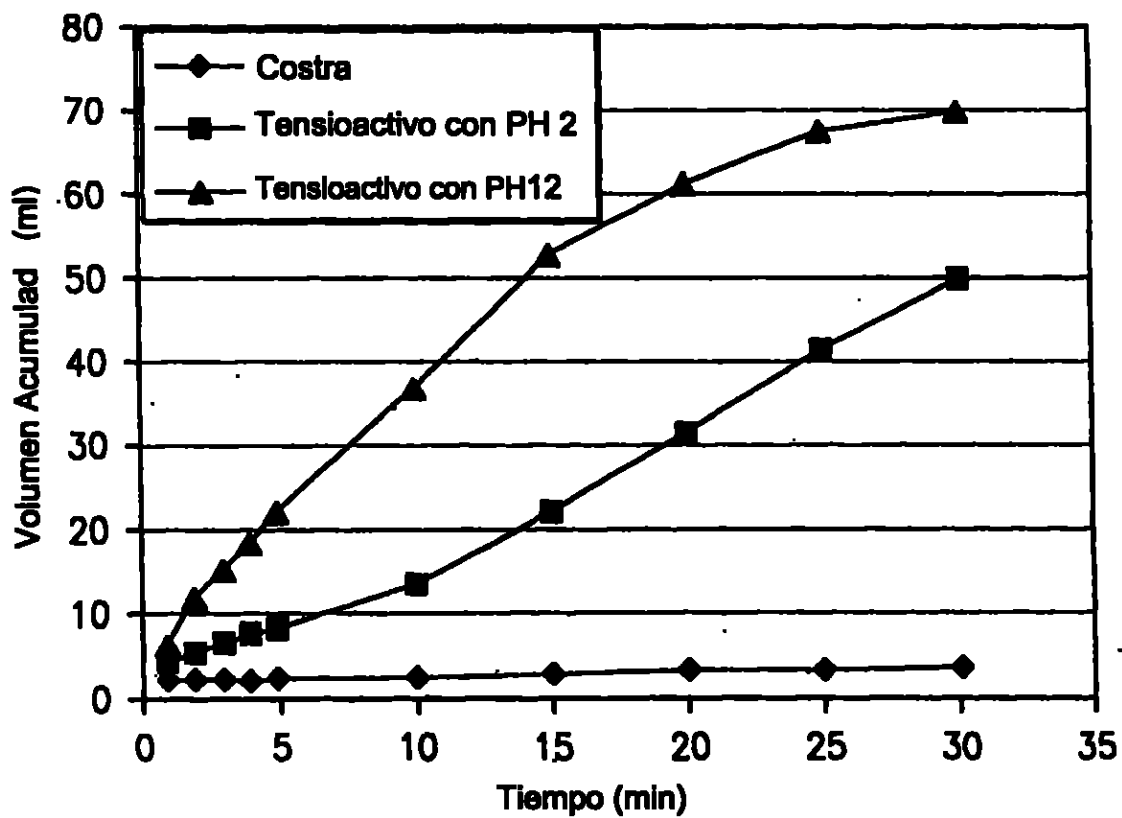


FIG. 1

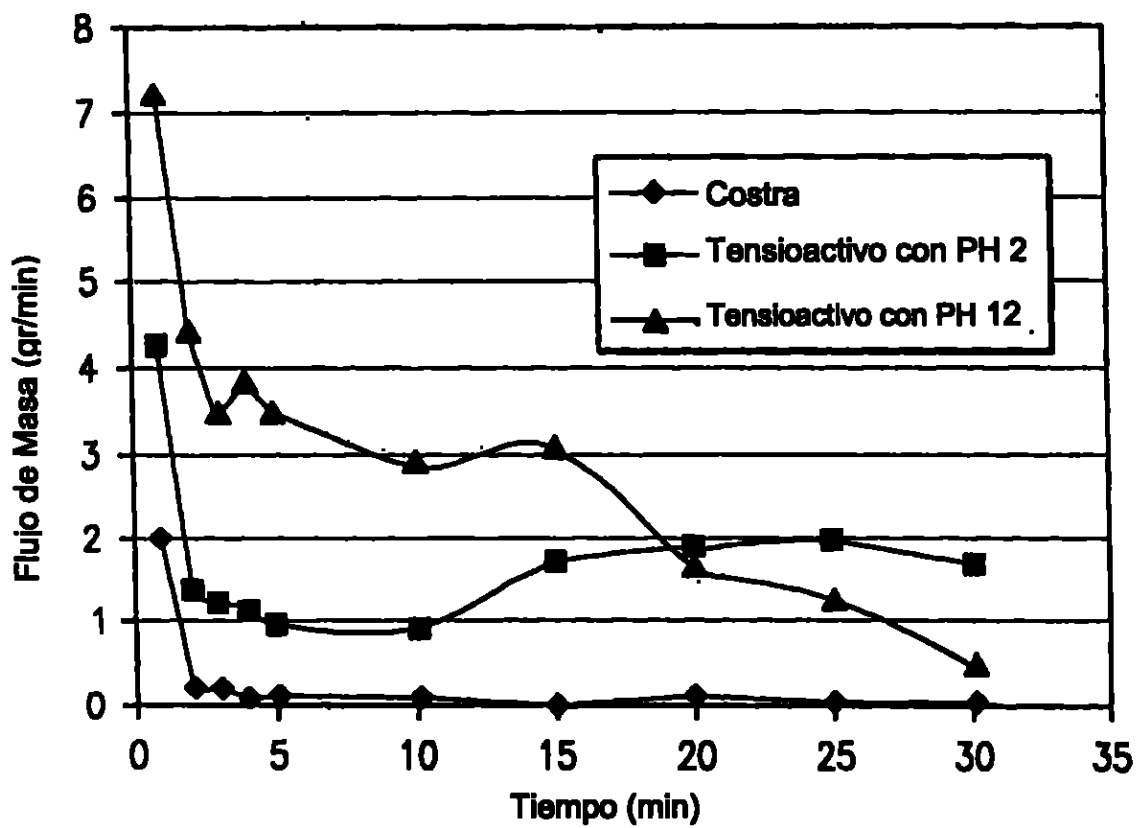
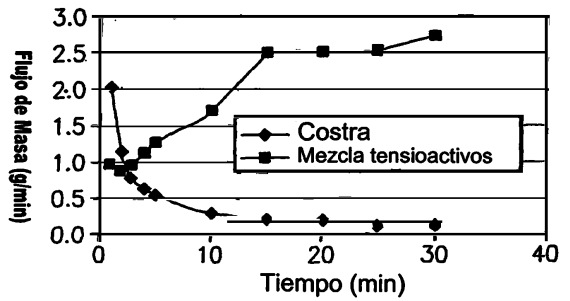
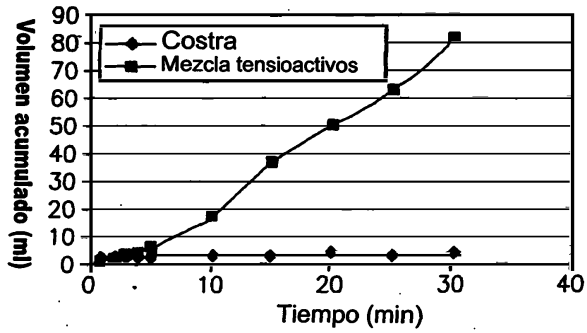
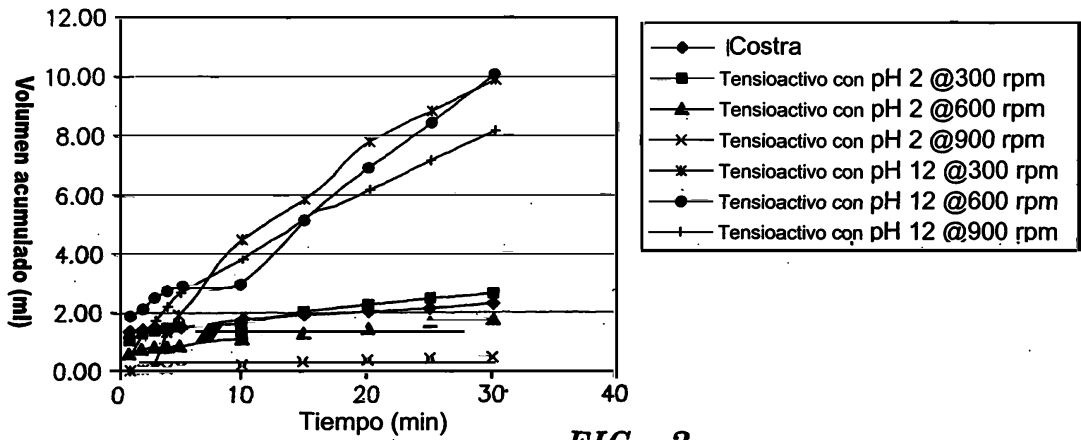


FIG. 2



Handwritten mark resembling a stylized 'K' or '7'.

32

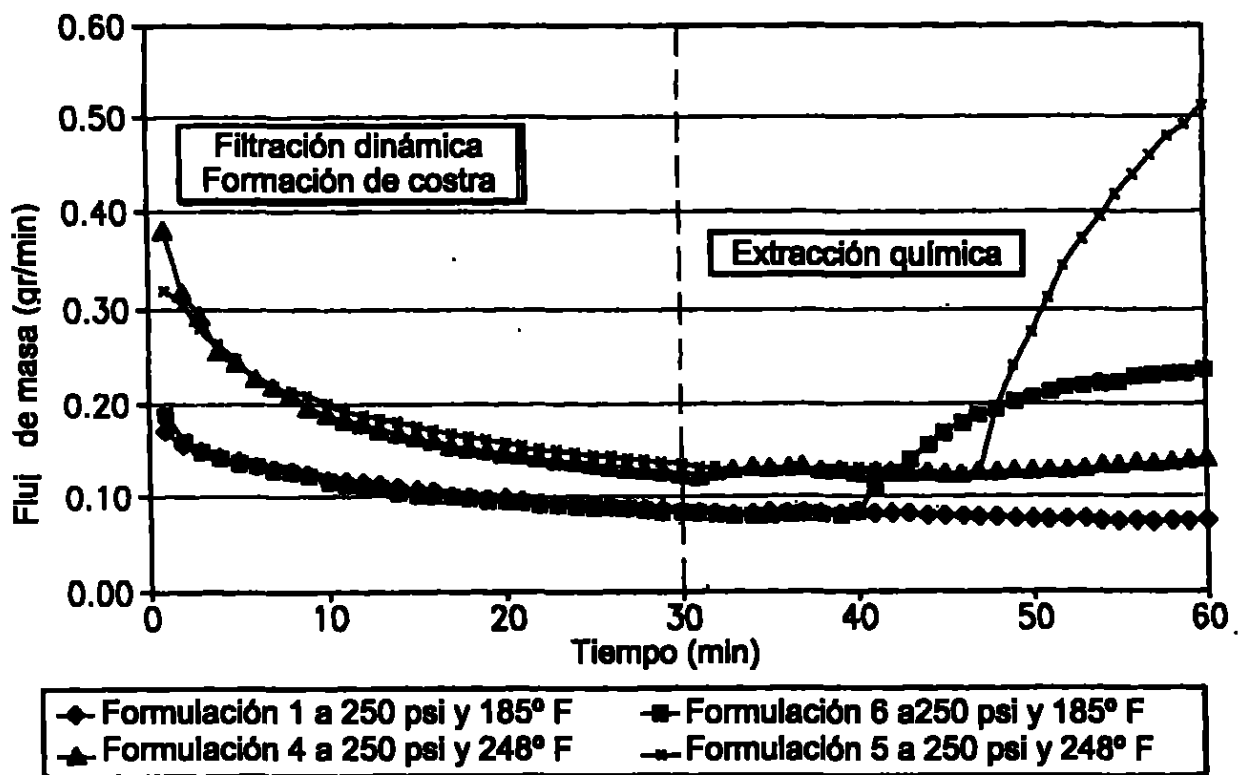


FIG. 6

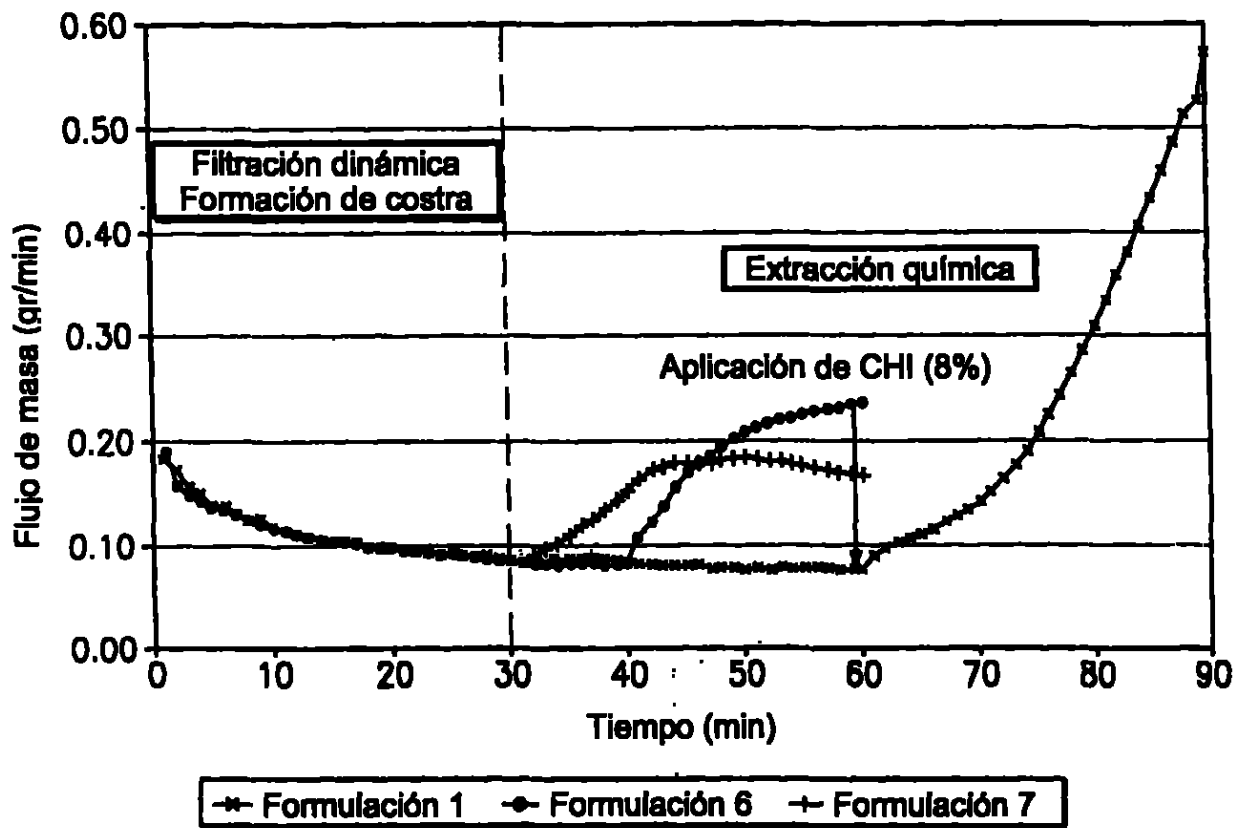


FIG. 7

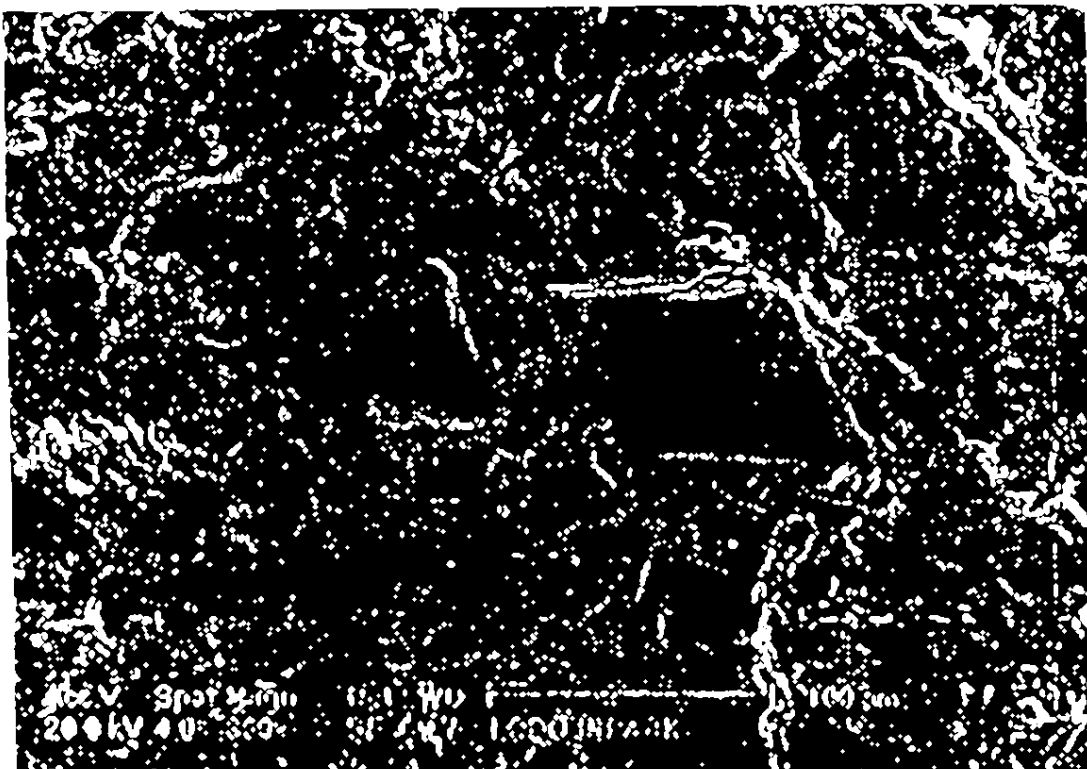


FIG 8A



FIG 9A

31

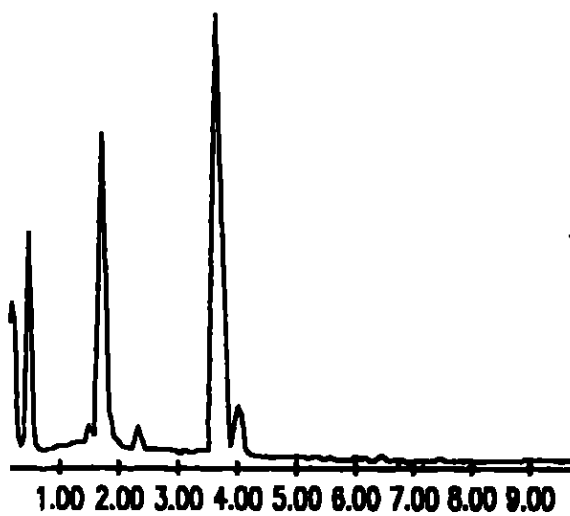


FIG. 8B

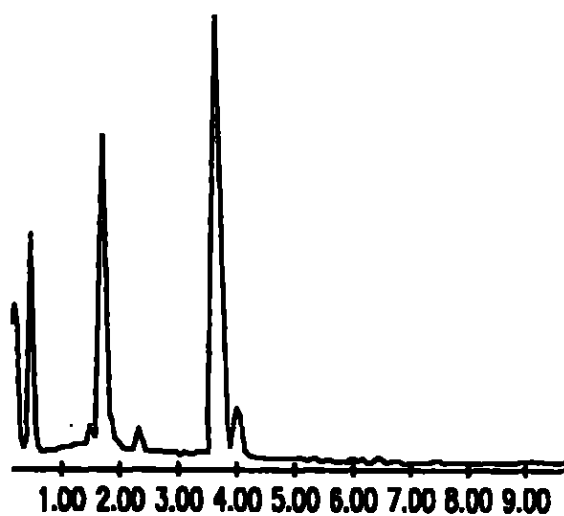


FIG. 9B

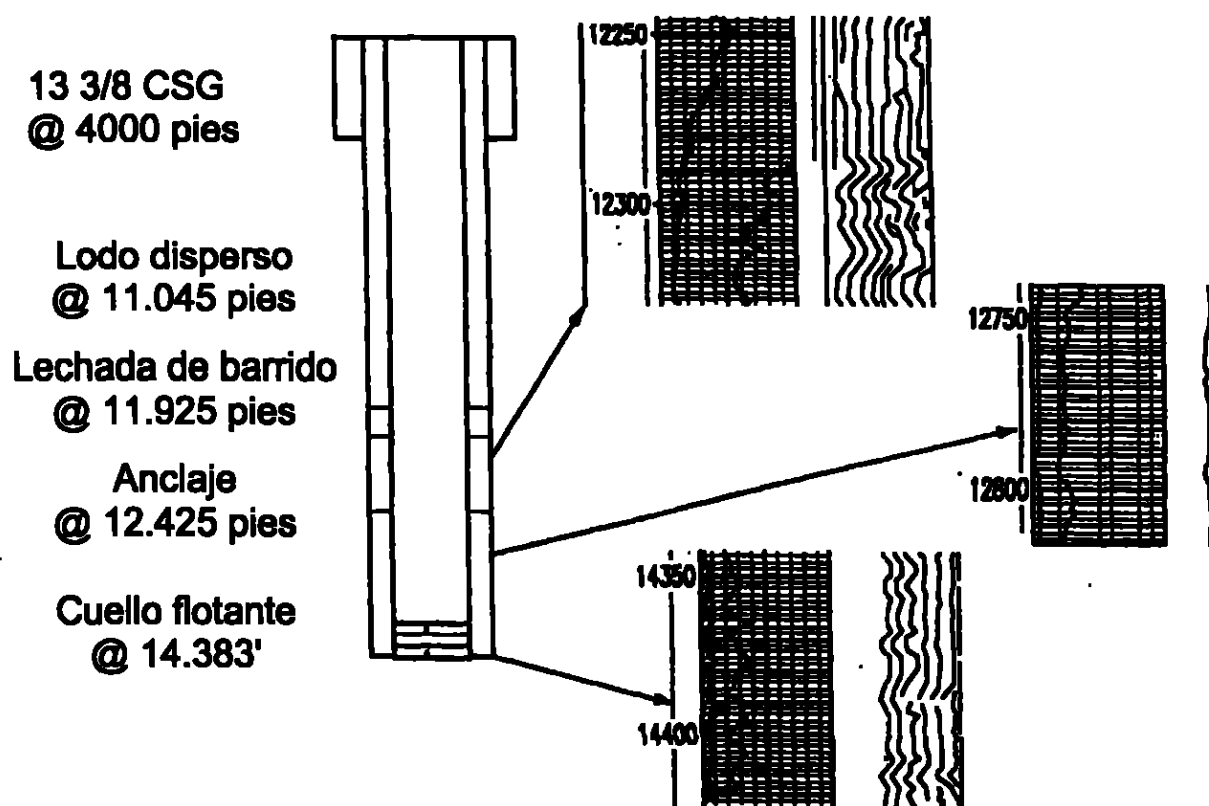


FIG. 10

CONSULADO DE COLOMBIA
WASHINGTON, D.C.



No. 1605

72043

EL VICE-CONSUL DE COLOMBIA

CERTIFICA:

Que la firma puesta al pie del documento distinguido con el número
NUEVE CERO / UNO CERO SEIS CERO SIETE

es la firma auténtica de ANNIE R. MADDUX

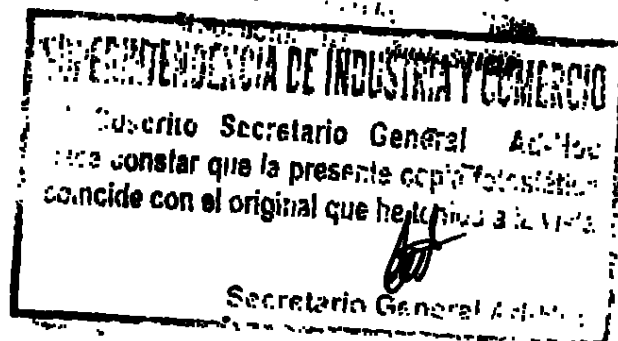
Oficial de Autenticaciones del Departamento de Estado de los Estados Unidos de Norte América y que el sello que aparece al margen del mismo documento número 90/10607 es el sello del Departamento de Estado.

Dado en Washington, D.C. a los 23 días
del mes de JULIO de mil novecientos noventa.



(El Consulado no asume ninguna
responsabilidad por el contenido
de los documentos anexos)

FORMULARIO DE CERTIFICACION - INTEVEP. S.A.
(D.P.)



United States of America



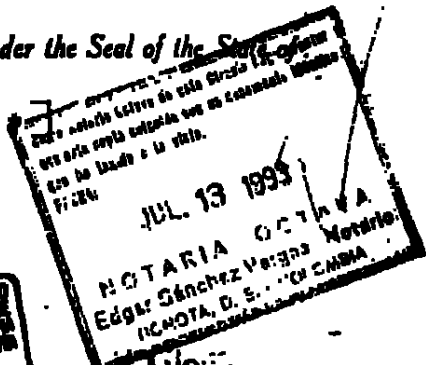
72042

DEPARTMENT OF STATE

To all to whom these presents shall come, Greeting:

I Certify That the document hereunto annexed is under the Seal of the State of

[Connecticut



TRADUCCION DE INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 1462 - MINISTERIO

In testimony whereof, I, Lawrence S. Eagleburger

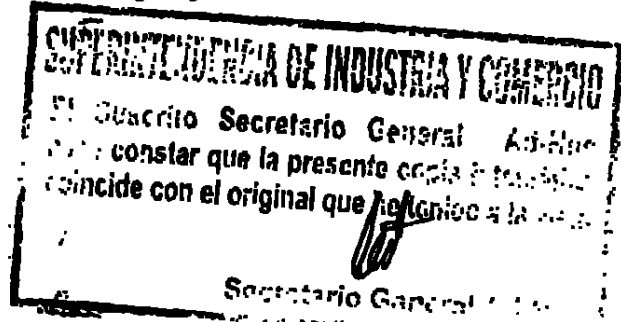
Acting Secretary of State, have hereunto caused the seal of the Department of State to be affixed and my name subscribed by the Authentication Officer of the said Department, at the city of Washington, in the District of Columbia, this seventeenth day of July, 1990.

FOR THE CONTENTS OF THE ANNEXED DOCUMENT THE DEPARTMENT ASSUMES NO RESPONSIBILITY

Lawrence S. Eagleburger
Acting Secretary of State.

By Anne R. Madhup
Authentication Officer, Department of State.

This certificate is not valid if it is removed or altered in any way whatsoever.



State of Connecticut
OFFICE OF SECRETARY OF THE STATE

55.

328 9 37
90010607
No 72041

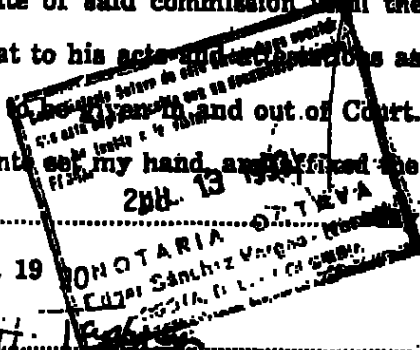
I, ... Julia H. Tashjian Secretary of the State of
Connecticut, and keeper of the seal thereof,
Do Hereby Certify that Patricia A. Gilstrap Esq.,
was on the 1st day of April A.D. 1993, duly appointed and
commissioned a NOTARY PUBLIC in the said State from the date of said commission until the

first day of April, A. D. 1993, and that to his acts and proceedings as
such, full faith and credit are and ought to be given in and out of Court.

IN TESTIMONY WHEREOF, I have hereunto set my hand and affixed the

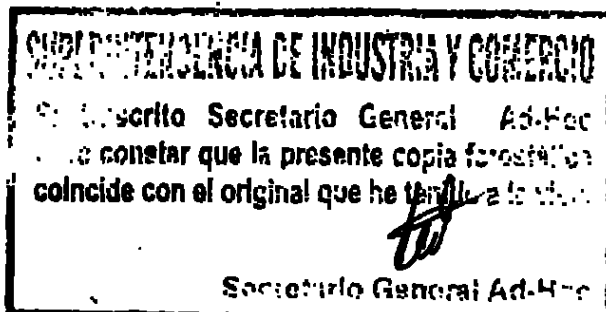
Seal of said State, at Hartford, this

of July A. D. 1993



Secretary of the State

TRADUCCION E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 1402 - MINJUSTICIA



38 90010507
#72040

INTEVEP, S.A.

Otorgado y firmado en
hoy de 19.....

Granted and signed in New Haven,
Connecticut, U.S.A.
this 19th of June 1990
By ROIF Becker B.
Title Manager

DECLARACION CONSULAR
(personas naturales)

A los días del mes de
de 19..... comparecí (eron) personalmente
ante mí, Cónsul de Colombia en.....
a quien (es) doy fé de conocer y me consta que
es (son) la (s) persona (s) descrita (s) y fir-
mante (s) del documento que precede, y decla-
ra (n) que otorga (n) el mismo para los fines y
propósitos que en él se expresan.

El Cónsul

CONSULAR CERTIFICATE
(Natural persons)

This day of 19.....
personally appeared before me, the Consul of
Colombia in
to me known, and known to me to be the per-
son (s) described in and who executed the fo-
regoing document, and he (they) duly acknow-
ledge to me that he (they) executed same for
the uses and purposes therein expressed.

The Consul

SOCIEDADES

El Infrascrito Cónsul de Colombia en.....
certifica: que la firma que antecede y dice.....
es auténtica; que el signatario es..... de
que tiene facultad para otorgar este poder, y
que dicha compañía ejerce los fines sociales,
existe y está organizada en.....
conforme a las leyes de
Todos los hechos anteriores me constan por ha-
ber examinado los documentos respectivos que
tuve a mi vista y de todo ello doy fé
Dado y firmado en

El Cónsul

CORPORATIONS

The undersigned Consul of Colombia

certifies:

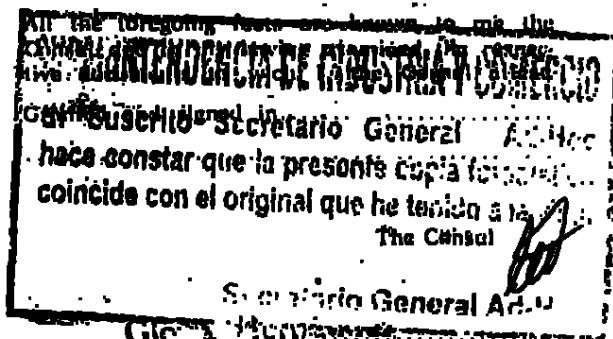
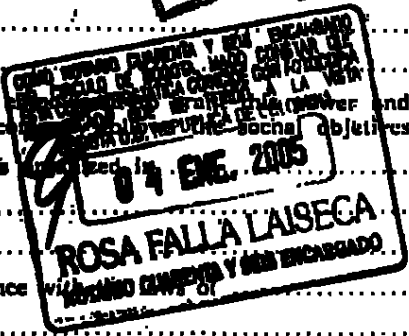
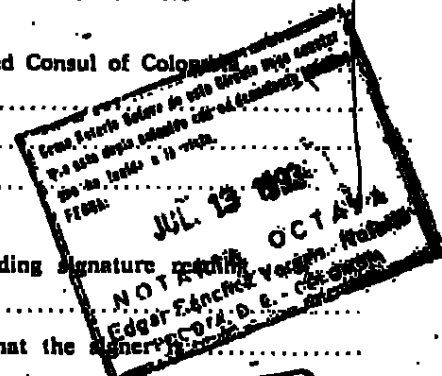
that the preceding signature

is authentic; that the

of

that he is
that said

In accordance



PRODUCCION DE REPRODUCCION
RESOLUCION 1402 - MINJUSTICIA

ERIGARD & CASTRO

(CON CERTIFICACION CONSULAR)

PODER GENERAL

Yo (nosotros)

domiciliado (s) en

Nombro (amos) a

de Bogotá, Colombia, apoderados verdaderos y legales con poder especial, amplio y suficiente, para recabar de las Oficinas y autoridades colombianas, administrativas, judiciales y de policía, en cualquier instancia o recurso, la obtención de patentes de privilegio de invención, de dibujos y modelos industriales, registro de marcas, depósitos de nombres comerciales y enseñas, así como sus trasposos prórrogas, renovaciones y cambios de nombre; elaborar, tramitar, otorgar y registrar contratos de licencia y licencias de cualesquiera clases; intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso y ante cualquier juez, corporación, funcionario público o autoridad en acciones judiciales, administrativas y de policía tales como: oposición al registro de marcas; acciones de caducidad y nulidad; acciones reivindicatorias acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias; acciones de competencia desleal; demandas penales; acciones de indemnización de perjuicios; reclamos u observaciones a solicitudes de patentes, modelos y dibujos industriales, en el ejercicio de medidas cautelares y en otras acciones o medidas similares.

A este efecto, lo (s) faculto (amos) para elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, oposiciones, cancelaciones, nulidades, apelaciones y reclamos; pagar impuestos, cuotas y gravámenes prescritos por la ley; renunciar o desistír a derechos concedidos o en curso de concesión; recibir toda clase de documentos y valores; dando el descargo respectivo, y, en general, para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado y tomar todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de mis (nuestros) intereses, con todas las demás facultades legales necesarias, y por el presente documento desde ahora declaro (amos) válida y buena toda cuanto los apoderados hicieron en mi (nuestro) beneficio. Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmarlo, mi (nuestro) nombre lo actuando así como la facultad de desistír, transigir, comprometer y la de sustituir a todo, y en parte y revocar sustituciones. Asimismo, nombro (amos) a

domiciliado (s) en

Bogotá, Colombia, mis (nuestros) representantes, con facultades de recibir notificaciones y para designar apoderados judiciales o extrajudiciales.

(CONSULAR CERTIFICATION)

GENERAL POWER OF ATTORNEY

I (we) **INTEVEP S.A.**

domiciled in **Apartado Aéreo 76343**
Caracas 1070A, VENEZUELA

Hereby appoint
RAMIRO CASTRO JUEZ Y/O
HECTOR GOMEZ NÚÑEZ

of Bogotá, Colombia, my (our) true and lawful attorneys with special ample and sufficient power to obtain from the Colombian administrative, judicial and police offices and authorities, in any instance, privileged patents of invention, registration of trademarks, industrial models and drawings; registration of commercial names and emblems; and also assignments, extensions, renewals or changes of name concerning such actions: to prepare, process, grant and register licence contracts and licenses of any kind; intervene as plaintiff or defendant in any instance or recourse; and before any judge, corporation, public official or authority in judicial, administrative or police actions, such as: opposition to the registration of trademarks; actions of caducity and nullity; claims actions derived from the obtaining or exploitation of licenses; actions of unfair competition; penal demands; actions of indemnities for damages; claims or observations on patent applications, models and industrial designs; in the exercise of preventive measures; and in other actions of similar proceedings.

And to that effect they are hereby empowered to file applications; formulate descriptions amendments, protest, declarations, oppositions, cancellations, nullities appeals and claims; to pay taxes quotas and assessments prescribed by law, renounce or waive the rights granted or in the process of concession; to receive all kinds of documents valuable, giving the respective release or receipt, and, in general, to take before said authorities and steps necessary to such effect, and any measures that they may deem pertinent to the safeguard of my (our) interest (s) with all the other necessary legal powers, and I (we) hereby from this moment declare valid and good all that said attorneys may do for my (our) benefit. This power includes the faculty to ratify or confirm, on my (our) behalf, and to substitute it in whole or in part, and to revoke substitution. At the same time I (we) hereby appoint

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
El suscrito, Secretario General, hace constar que la presente copia fotostática coincide con el original que ha sido a la vista
Ad-Hoc
04 ENE. 2005
ROSA FALLA LAISECA
NOTARIO CUARENTA Y SEIS ENCARGADO

39
Nº 72039

TRADUCCION OFICIAL No. 2090/93 de las Legalizaciones que se encuentran a continuación de un Poder General otorgado por INTEVEP S.A., una sociedad de Apartado Aéreo 70343, C.A. 1070A, Venezuela al doctor RAMIRO CASTRO DUQUE y/o para el Dr. LAZAR MEJIA, de Santafé de Bogotá, D.C., Colombia, del Inglés al español, las cuales para su identificación se sellan con el sello del Traductor al mismo tiempo que

ANEXOS: El Poder General arriba mencionado, Certificación Notarial, Certificación del Departamento de Estado de los Estados Unidos de América, Legalización del Consulado de Colombia en Washington, D.C., Estados Unidos de América, Autenticación por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.-

HAY UN SELLO QUE DICE:

PATRICIA A. GILSTRAP

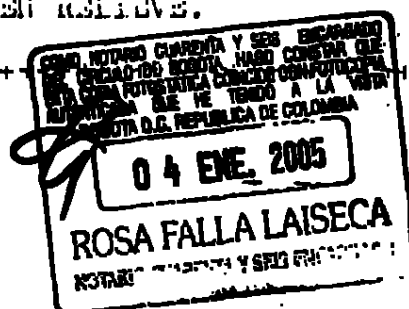
NOTARIO PUBLICO

EL COMISION EXTERNA EL 31 DE MARZO DE 1993.

SELLO NOTARIAL EN RELIEVE.

ESTADO DE CONNECTICUT

OFICINA DEL SECRETARIO DE ESTADO



Yo, Julia H. Tashjian, Secretario de Estado del Estado de Connecticut, y guardián del sello del mismo, POR MEDIO DEL PRESENTE CERTIFICO que Patricia A. Gilstrap era el primer día de Abril del A.D. de 1988, el asimismo nombrada

Gloria Hernández S.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 1402 - MINJUSTICIA

40 X
#72038

co y comisionado NOTARIO PUBLICO en el dicho Estado desde la fecha de dicha comisión hasta el primer día de Abril del A.D. de 1993, y que a sus actos oficiales y atestaciones como tal, plena fe y crédito le son y deberían serle dados en y fuera del Tribunal.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, he firmado el presente de mi puño y letra, y fijado el Sello del dicho Estado, en Hartford, este segundo día de Julio del A.D. de 1990.

Julia (firmado)
Secre de Est
JUL 13 1990
NOTARIA OCTAVA
Eduar Sánchez Viquez, Notario
P.R.

SELLO EN RELIEVE.

+++++

No. 90/10607

ESTADOS UNIDOS DE AL

DEFINICION DE EST

04 ENE. 2005
ROSA FALLA LAISECA
NOTARIO CUARENTA Y SEIS ENCARGADO

A TODOS AQUELLOS A QUIENES ESAS PRESENTES LLEGAREN, SALUD:

CERTIFICO Que el documento aquí anexo al presente está bajo el Sello del Estado de:

(Connecticut)

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
El Suscrito, Secretario General, hace constar que la presente copia fotostática colocada con el original que he tenido a la vista...

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, Yo, Lawrence J.

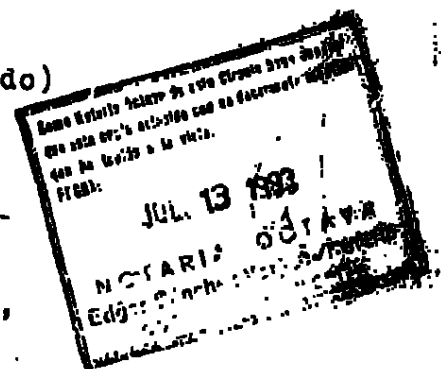
Gloria Hernández S.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 1402 - MINJUSTICIA

41 8
Nº 72037

Eagleburger, Secretario de Estado Interino,
he causado que se le fije al presente el se-
llo del Departamento de Estado y que mi nom-
bre sea suscrito por el Funcionario de Auten-
ticaciones del dicho Departamento, en la ciu-
dad de Washington, en el Distrito de Columbia,
este décimo séptimo día de Julio de 1990.

Lawrence S. Eagleburger (firmado)
Secretario de Estado Interino.

Por: Annie R. Maddux (firmado)
Funcionario de Autenticaciones,
Departamento de Estado.



(* El Departamento no asume
responsabilidad alguna
por los contenidos del
documento anexo)

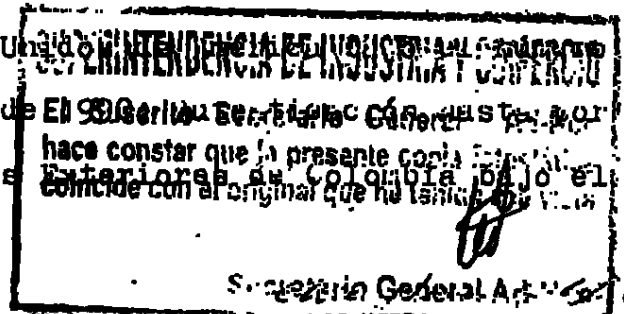


SELLO EN RELIEVE.

Este certificado no es válido si se remueve o altera en cual-
quier forma.

+++++

EN ESPAÑOL: La Legalización del Consulado de Colombia en
Washington, D.C., Estados Unidos, el 23 de Julio de 1990, por
el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia, bajo el
número de fecha 23 de Julio de 1990, hace constar que el presente
certificado coincide con el original que no tiene otro valor.



Gloria Hernández S.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 1402 - MINJUSTICIA

42 X
Nº 72036

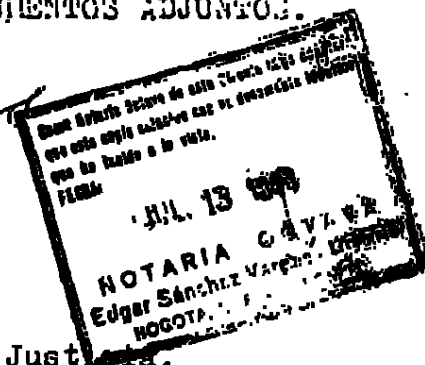
número 248130 de fecha 28 de Agosto de 1990.

(Pagado Impuesto de Timbre por valor de
\$ u.00 Dólares).

+++++

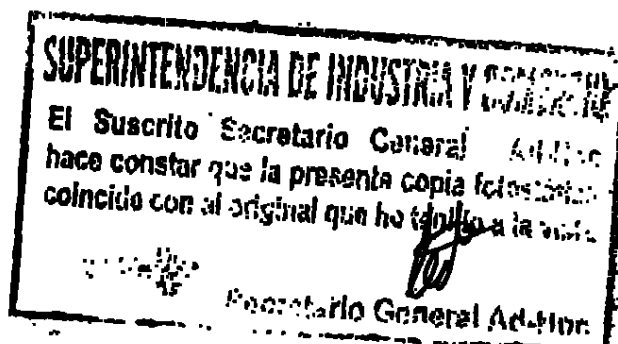
LA TRADUCCION FIEL Y COMPLETA DE LOS DOCUMENTOS ADJUNTOS.

Glora Hernández S.
Glora Hernández S.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 1402 - MINJUSTICIA



Resolución número 1402 del Ministerio de Justicia.

Fecha: Mayo 4 de 1993.





43
GAVIRI A

ORGANIZACION ELECTORAL
REGISTRADURÍA NACIONAL DEL ESTADO CIVIL

REGISTR CIVIL DE DEFUNCIÓN

Indicativo
Serial

5562241

Datos de la oficina de registro

Clase de oficina:	Registraduría	Notaría	☒	Consulado	Corregimiento	Insp. de Policía	Código	9795
País - Departamento - Municipio - Corregimiento o Inspección de Policía								
COLOMBIA CUNDINAMARCA BOGOTA D.C.					NOTARIA 32.			

Datos del inscrito

Apellidos y nombres completos	
CASTRO DUQUE RAMIRO	
Documento de identificación (Clase y número)	Sexo (en Letras)
C.C.No. 170322 DE BOGOTA	MASCULINO

Datos de la defunción

Lugar de la Defunción: País - Departamento - Municipio - Corregimiento o Inspección de Policía			
COLOMBIA CUNDINAMARCA BOGOTA D.C.			
Fecha de la defunción		Hora	Número de certificado de defunción
Año 2004	Mes 10	Día 30 04:10 PM	A- 2094375
Presunción de muerte			
Juzgado que profiere la sentencia		Fecha de la sentencia	
-----		Año Mes Día	
Documento presentado		Nombre y cargo del funcionario	
Autorización judicial ☐	Certificado Médico ☒	ANDRES DIAZ CAMPOS.- R.M.No. 79982662	

Datos del denunciante

Apellidos y nombres completos	
EDGAR DAVID REGINO II.	
Documentos de identificación (Clase y número)	Firma
C.C.No. 15.030.154 DE LORICA/ CORDOBA	

Primer testigo

Apellidos y nombres completos	

Documentos de identificación (Clase y número)	Firma
-----	-----

Segundo testigo

Apellidos y nombres completos	

Documentos de identificación (Clase y número)	Firma
-----	-----

Fecha de inscripción		Nombre y firma del funcionario que autoriza	
Año 2004	Mes 11	Día 02	BLANCA LUISA RESTREPO

PADRES: ALFON SO CASTRO		ESPACIO PARA NOTAS
MERCEDES DUQUE.		

NOTARIA 32

DEL CIRCULO DE SANTA FE DE BOGOTA, D.C.

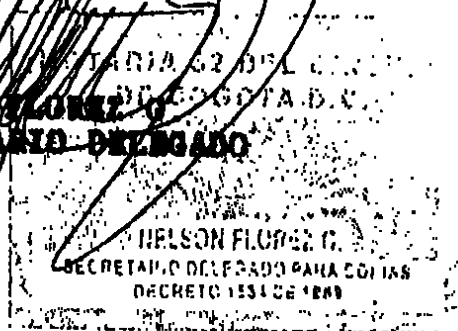
Germán Eleázar Moreno L.
Notario

COMO SECRETARIO DELEGADO DE LA NOTARIA TREINTA Y DOS (32) DEL
CIRCULO DE BOGOTA

CERTIFICO QUE:

La presente acta es fiel copia del original tomada del registro
civil de defunciones serial indicativo número: 562241
que expido en la ciudad de Bogotá D.C. hoy: 05 NOV. 2004

HELSON FLORES G.
SECRETARIO DELEGADO



44

**THE UNITED STATES OF AMERICA****TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:****UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE****United States Patent and Trademark Office****March 21, 2005**

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

APPLICATION NUMBER: 10/916,045**FILING DATE: August 10, 2004**

**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**



**T. LAWRENCE
Certifying Officer**

I, Marian R. Capelli, hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as Express Mail in an envelope addressed to: "Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313" on August 10, 2004.

PTO/SB/05 (04-04)

Approved for use through 07/31/2006. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office. U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

UTILITY PATENT APPLICATION TRANSMITTAL

(Only for new nonprovisional applications under 37 CFR 1.53(b))

Attorney Docket No.	04-213
First Inventor	Manuel Mas et al.
Title	SURFACTANT PACKAGE FOR WELL TREATMENT AND METHOD USING SAME
Express Mail Label No.	EV 335530775 US

APPLICATION ELEMENTS

See MPEP chapter 600 concerning utility patent application contents.

ADDRESS TO: Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria VA 22313-1450

- ☒ Fee Transmittal Form (e.g., PTO/SB/17)
(Submit an original and a duplicate for fee processing)
- ☐ Applicant claims small entity status.
See 37 CFR 1.27.
- ☒ Specification [Total Pages 33]
(preferred arrangement set forth below)
 - Descriptive title of the invention
 - Cross Reference to Related Applications
 - Statement Regarding Fed sponsored R & D
 - Reference to sequence listing, a table, or a computer program listing appendix
 - Background of the Invention
 - Brief Summary of the Invention
 - Brief Description of the Drawings (if filed)
 - Detailed Description
 - Claim(s)
 - Abstract of the Disclosure
- ☒ Drawing(s) (35 U.S.C. 113) [Total Sheets 4]
- Oath or Declaration [Total Sheets 3]
 - ☒ Newly executed (original or copy)
 - ☐ Copy from a prior application (37 CFR 1.63(d))
(for continuation/divisional with Box 18 completed)
 - ☐ **DELETION OF INVENTOR(S)**
Signed statement attached deleting inventor(s) name in the prior application, see 37 CFR 1.63(d)(2) and 1.33(b).
- ☐ Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76

- ☐ CD-ROM or CD-R in duplicate, large table or Computer Program (Appendix)
- Nucleotide and/or Amino Acid Sequence Submission (if applicable, all necessary)
 - ☐ Computer Readable Form (CRF)
 - Specification Sequence Listing on:
 - ☐ CD-ROM or CD-R (2 copies); or
 - ☐ Paper
 - ☐ Statements verifying identity of above copies

ACCOMPANYING APPLICATION PARTS

- ☒ Assignment Papers (cover sheet & document(s))
- ☐ 37 CFR 3.73(b) Statement (when there is an assignee) ☐ Power of Attorney
- ☐ English Translation Document (if applicable)
- ☐ Information Disclosure Statement (IDS)/PTO-1449 ☐ Copies of IDS Citations
- ☐ Preliminary Amendment
- ☒ Return Receipt Postcard (MPEP 503)
(Should be specifically itemized)
- ☐ Certified Copy of Priority Document(s)
(if foreign priority is claimed)
- ☐ Nonpublication Request under 35 U.S.C. 122 (b)(2)(B)(i). Applicant must attach form PTO/SB/35 or its equivalent.
- ☐ Other:

18. If a CONTINUING APPLICATION, check appropriate box, and supply the requisite information below and in the first sentence of the specification following the title, or in an Application Data Sheet under 37 CFR 1.76:

☐ Continuation ☐ Divisional ☐ Continuation-in-part (CIP) of prior application No.:

Prior application information:

Examiner

Art Unit:

For CONTINUATION OR DIVISIONAL APPS only: The entire disclosure of the prior application, from which an oath or declaration is supplied under Box 5b, is considered a part of the disclosure of the accompanying continuation or divisional application and is hereby incorporated by reference. The incorporation can only be relied upon when a portion has been inadvertently omitted from the submitted application parts.

19. CORRESPONDENCE ADDRESS

☒ Customer Number: 34704 OR ☐ Correspondence address below

Name			
Address			
City	State	Zip Code	
Country	Telephone	Fax	
Name (Print/Type)	Gregory P. LaPointe	Registration No. (Attorney/Agent)	28,395
Signature			Date August 10, 2004

This collection of information is required by 37 CFR 1.53(b). The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 422 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

I, Marian R. Capelli, hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as Express Mail in an envelope addressed to: "Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313" on August 10, 2004.

Marian R. Capelli EXPRESS MAIL NO.: EV 335530775 US

PTO/SB/17 (10-03)
Approved for use through 07/31/2006. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

FEE TRANSMITTAL for FY 2004

Effective 10/01/2003. Patent fees are subject to annual revision.

☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27

Complete if Known

Application Number	
Filing Date	
First Named Inventor	Manuel Mas et al.
Examiner Name	
Art Unit	
Attorney Docket No.	04-213

TOTAL AMOUNT OF PAYMENT (\$) 932.00

METHOD OF PAYMENT (check all that apply)

☒ Check ☐ Credit card ☐ Money Order ☐ Other ☐ None

☒ Deposit Account:

Deposit Account Number
Deposit Account Name

02-0184

Director is authorized to: (check all that apply)

Charge fee(s) indicated below ☒ Credit any overpayments

☒ Charge any additional fee(s) or any underpayment of fee(s)

☐ Charge fee(s) indicated below, except for the filing fee to the above-identified deposit account.

FEE CALCULATION

1. BASIC FILING FEE

Large Entity Fee Code (\$)	Small Entity Fee Code (\$)	Fee Description	Fee Paid
1001 770	2001 385	Utility filing fee	\$770.00
1002 340	2002 170	Design filing fee	
1003 530	2003 265	Plant filing fee	
1004 770	2004 385	Reissue filing fee	
1005 160	2005 80	Provisional filing fee	

SUBTOTAL (1) (\$) 770.00

2. EXTRA CLAIM FEES FOR UTILITY AND REISSUE

Total Claims	Extra Claims	Fee from below	Fee Paid
22	-20** = 2	18	36
Independent Claims	4	-3** = 1	86
Multiple Dependent			

Large Entity Fee Code (\$)	Small Entity Fee Code (\$)	Fee Description
1202 18	2202 9	Claims in excess of 20
1201 86	2201 43	Independent claims in excess of 3
1203 290	2203 145	Multiple dependent claim, if not paid
1204 86	2204 43	** Reissue independent claims over original patent
1205 18	2205 9	** Reissue claims in excess of 20 and over original patent

SUBTOTAL (2) (\$) 122.00

**or number previously paid, if greater; For Reissues, see above

FEE CALCULATION (continued)

3. ADDITIONAL FEES

Large Entity Small Entity

Fee Code (\$)	Fee Code (\$)	Fee Description	Fee Paid
1051 130	2051 65	Surcharge - late filing fee or oath	
1052 50	2052 25	Surcharge - late provisional filing fee or cover sheet	
1053 130	1053 130	Non-English specification	
1812 2,520	1812 2,520	For filing a request for ex parte reexamination	
1804 920*	1804 920*	Requesting publication of SIR prior to Examiner action	
1805 1,840*	1805 1,840*	Requesting publication of SIR after Examiner action	
1251 110	2251 55	Extension for reply within first month	
1252 420	2252 210	Extension for reply within second month	
1253 950	2253 475	Extension for reply within third month	
1254 1,480	2254 740	Extension for reply within fourth month	
1255 2,010	2255 1,005	Extension for reply within fifth month	
1401 330	2401 165	Notice of Appeal	
1402 330	2402 165	Filing a brief in support of an appeal	
1403 290	2403 145	Request for oral hearing	
1451 1,510	1451 1,510	Petition to institute a public use proceeding	
1452 110	2452 55	Petition to revive - unavoidable	
1453 1,330	2453 665	Petition to revive - unintentional	
1501 1,330	2501 665	Utility issue fee (or reissue)	
1502 480	2502 240	Design issue fee	
1503 640	2503 320	Plant issue fee	
1460 130	1460 130	Petitions to the Commissioner	
1807 50	1807 50	Processing fee under 37 CFR 1.17(q)	
1806 180	1806 180	Submission of Information Disclosure Stmt	
8021 40	8021 40	Recording each patent assignment per property (times number of properties)	40.00
1809 770	2809 385	Filing a submission after final rejection (37 CFR 1.129(a))	
1810 770	2810 385	For each additional invention to be examined (37 CFR 1.129(b))	
1801 770	2801 385	Request for Continued Examination (RCE)	
1802 900	1802 900	Request for expedited examination of a design application	

Other fee (specify)

*Reduced by Basic Filing Fee Paid

SUBTOTAL (3) (\$) 40.00

SUBMITTED BY

Name (Print/Type) Gregory P. LaPointe

Registration No. 28,395
(Attorney/Agent)

(Complete if applicable)

Telephone 203-777-6628

Signature

Date August 10, 2004

WARNING: Information on this form may become public. Credit card information should not be included on this form. Provide credit card information and authorization on PTO-2038.

This collection of information is required by 37 CFR 1.11 and 1.27. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

4X

04-213

SURFACTANT PACKAGE FOR WELL TREATMENT AND METHOD USING SAME

BACKGROUND OF THE INVENTION

The invention relates to well servicing fluids and, more particularly, to a surfactant blend which is useful in removing oil-based mud cakes and in protecting cement slurries from oil contamination.

During the well drilling process, drilling fluids are used to create a mud cake upon the well walls of the formation being drilled through, so as to control fluid loss. The drilling fluid also serves to help in the removal of cuttings or rubble from the well through circulation to the top of the hole, and maintains stability of the hole, in addition to fluid loss control as mentioned above.

The mud cake which is left upon the walls of the hole can present a problem, however, during subsequent cementing of the well. The mud cake can affect the adherence of cement upon the well walls, particularly if the mud cake is wetted with oil, or formed from an oil-based drilling fluid.

Drilling can be carried out using a water-based fluid. Under these circumstances, removal of the mud cake is relatively easy, and subsequent slurry contamination is not a major issue. However, under certain circumstances drilling is preferred to be

47/18

04-213

carried out using an oil-based drilling fluid. Under these circumstances, cementing problems can increase.

The presence of a mud cake which is wettable with oil, or formed from an oil-based drilling fluid, can completely prevent adherence of cement to the walls of the well due to incompatibility existing between the cement and organic contamination. This can lead to bad cementation and expensive cement repair, particularly if the oil-based fluid contamination occurs near a zone of interest such as an oil producing formation or the like.

One way to remove such a mud cake involves the use of organic solvents, particularly aromatic solvents, which react with the oil-wettable mud cake and dissolve same. Unfortunately, the substitution of gasoil for friendly oils to the environment, the use of additives which can change the wettability in the mud solids, and therefore on the well walls, and the formation of a highly efficient mud cake through drilling fluid additives such as polymers make organic aromatic compound-based chemical washing fluids problematic. This can lead to the use of high volumes of such chemical washes, and/or the need for spacers between treatments in order to obtain sufficient removal of the mud cake.

49

04-213

In addition, the use of oil-based chemical wash components can further require use of a water-based fluid as a spacer between the chemical wash and the subsequent cement slurry so as to avoid contaminating the slurry with organic phase from the wash. This, of course, also leads to increased cementation costs.

Based upon the foregoing, it is clear that the use of oil-based drilling fluid can lead to substantially higher cost compared to other types of drilling fluid due to increased need for chemical wash and spacer materials, and further due to operating time spent to obtain an adequate cement slurry formation. Of course, if problems occur during the first cementing operation, costs can be multiplied due to subsequent attempts at cementating the well.

Based upon the foregoing, it is clear that the need exists for an improved approach toward solving problems caused by mud cake formed from oil-based drilling fluid, and for solving other problems caused by same.

It is therefore, the primary object of the present invention to provide a well servicing fluid in the form of a surfactant blend which readily resolves the aforesaid issues.

It is a further object of the present invention to provide a method for treating a well having oil-based drilling fluid mud cake disposed thereon.

It is a still further object of the present invention to provide a method for cementing a well wherein the cement slurry is protected from contamination.

It is another object of the present invention to provide a method for forming a surfactant blend.

Other objects and advantages of the present invention will appear hereinbelow.

SUMMARY OF THE INVENTION

In accordance with the present invention, the foregoing objects and advantages have been readily attained.

According to the invention, a surfactant blend for servicing wells is provided, which surfactant blend comprises a first non-ionic surfactant having a hydrophilic-lipophilic balance of between about 10 and about 15; a second non-ionic surfactant having a hydrophilic-lipophilic balance of between about 2 and about 6; and an anionic surfactant.

51

04-213

In further accordance with the present invention, a method is provided for making a surfactant blend for servicing wells, which method comprises the steps of providing a base fluid; mixing a first non-ionic surfactant having an HLB of between about 10 and about 15 into the base fluid to provide a first mixture; mixing an anionic surfactant into the first mixture to provide a second mixture; and mixing a second non-ionic surfactant having an HLB of between about 2 and about 6 into the second mixture to form the surfactant blend.

In further accordance with the present invention, a method is provided for removing an oil based fluid mud cake from a well wall, comprising the steps of providing a well defined by a well wall and having an oil based mud cake on the wall; and exposing the mud cake to a surfactant blend comprising a first non-ionic surfactant having a hydrophilic-lipophilic balance of between about 10 and about 15, a second non-ionic surfactant having a hydrophilic-lipophilic balance of between about 2 and about 6, and an anionic surfactant, whereby the surfactant blend changes wettability of solids in the mud cake and forms an emulsion with oil from the mud cake.

52

In still further accordance with the present invention, a method is provided for stabilizing a cement slurry, which method comprises the steps of providing a cement slurry; mixing the cement slurry with a surfactant blend comprising a first non-ionic surfactant having a hydrophilic-lipophilic balance of between about 10 and about 15, a second non-ionic surfactant having a hydrophilic-lipophilic balance of between about 2 and about 6, and an anionic surfactant; and positioning the cement slurry in a location exposed to oil-based fluid whereby the surfactant blend forms an emulsion with oil from the oil-based fluid.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

A detailed description of preferred embodiments of the present invention follows, with reference to the attached drawings, wherein:

Figures 1 and 2 show accumulated volume and mass flow over time for a mud cake and a surfactant component in accordance with the present invention;

Figure 3 shows accumulated volume over time for a surfactant component exposed to both gasoil and mineral oil;

53

04-213

Figures 4 and 5 show accumulated volume and mass flow over time for a mud cake and a surfactant blend in accordance with the present invention;

Figure 6 shows mass flow over time for various formulations in accordance with the present invention at different temperatures;

Figure 7 shows mass flow over time for different formulations in accordance with the present invention and including application of hydrochloric acid;

Figures 8 and 9 show electron microscope analysis of cement matrix formed after mixing with a surfactant blend of the present invention, and these figures show that the silicate phases and normal phases of cement hydration are displayed in the sample; and

Figure 10 shows an adherence record of a tensoactive slurry in accordance with the present invention used for removal of oil-based mud cake and, substantially simultaneous, well cementation.

DETAILED DESCRIPTION

The invention relates to a surfactant blend which can advantageously be used as a well servicing fluid, particularly as a fluid for use in removal of a mud cake formed by an oil-

54

04-213

based drilling fluid. The surfactant blend of the present invention can further advantageously be incorporated into cement slurries so as to increase resistance of these cement slurries to degradation due to contamination from oil-based fluids or materials.

In accordance with the present invention, the surfactant blend advantageously includes a first non-ionic component and a second non-ionic component, as well as an anionic component.

The first non-ionic component is advantageously a polyglycolic ether-type surfactant, preferably a synthesis alcohol and more preferably an ester modified synthesis alcohol having the formula $R-CH_2-O(CH_2CH_2O)_nH$, wherein n is the length of the chains in the alcohol. For the first non-ionic surfactant, it is preferred that this non-ionic surfactant have a hydrophilic-lipophilic balance, or HLB, of between about 10 and about 15. For the first non-ionic surfactant, n , or the length of chains, is advantageously between about 10 and about 20.

The second non-ionic surfactant is also preferably a polyglycolic ether type surfactant, more preferably an ester modified synthesis alcohol having a formula as set forth above. The second non-ionic surfactant advantageously has an HLB of between about 2 and about 6, and n , or the length of the chains

04-213

f this composition, is advantageously between about 3 and about 10.

The anionic surfactant is advantageously an ammonium sulfate lauryl ether, preferably one having between about 3 and about 15 moles of ethylene oxide.

One particularly suitable modified synthesis alcohol for use in accordance with the present invention is ethoxylated tridecanol. Of course, other synthesis alcohols can be used as well.

The surfactant blend of the present invention can advantageously be dissolved into a base fluid such as water.

In use, and advantageously, the surfactant blend when exposed to an oil-based drilling fluid mud cake, serves to change the affinity of particulate matter disposed within the mud cake, for example such as solids present in the mud cake, including clay. This allows dispersion of the solids into the water. In addition, the surfactant blend forms an emulsion with oil from the mud cake, dispersing the oil as a dispersed phase through the water and allowing relatively easy removal of both solids and oil from the mud cake and formation wall as desired.

In accordance with the present invention, the first non-ionic surfactant, second non-ionic surfactant and anionic surfactant are advantageously provided in the following amounts

34

04-213

The surfactant blend in accordance with the present invention preferably has concentrations of components wherein the first non-ionic surfactant is present in an amount between about 0.1 and about 12.0 vol.%, wherein the second non-ionic surfactant is present in an amount between about 0.1 and about 4.0 vol.% and wherein the anionic surfactant is present in an amount between about 0.1 and about 6.0 vol.%.

In further accordance with the invention, the first non-ionic surfactant and second non-ionic surfactant are advantageously provided at a ratio by volume of first surfactant to second surfactant of at least about 2:1 preferably at least about 3:1.

In accordance with the present invention, it has also been found that the surfactant blend can advantageously be used to protect cement slurries from degradation due to exposure to organic components such as oil-based drilling fluids and mud cakes. Thus, in accordance with the present invention, a surfactant blend as described above can advantageously be mixed with a typical cement slurry and the cement slurry can then be positioned in a location where it will be exposed to such organic components. In accordance with the present invention, and advantageously, the surfactant blend serves to change the wettability of any solids in this situation as well, and als

37

04-213

serves advantageously to emulsify the organic or oil-based components so that these components are captured and do not adversely affect the structure or behavior of the cement slurry either in slurry form, during gelling, or after solidification.

As set forth above, one particularly troublesome problem in the prior art is the need to use oil-based solvent or washing fluid to remove the mud cake, after which a spacer or water-based fluid must be flushed through the zone before exposing the zone to the cement slurry. One particular advantage of the present invention is that the surfactant blend, when incorporated into a cement slurry, can advantageously dispose of oil-based fluid mud cakes and fluids, through offering of wettability of solid particles and formation of an emulsion with the oil, in a single step which includes positioning of the cement slurry in a location as desired.

In further accordance with the present invention, it has been found that the surfactant blend in accordance with the present invention performs even more advantageously when a salt additive such as sodium chloride is incorporated into the blend. The sodium chloride can advantageously be incorporated in an amount of between about 1 and about 25 vol.%, and this serves to greatly speed the mud cake removal when the surfactant blend is exposed to same.

It has also been found that exposing the formation to an acid wash such as hydrochloric acid can greatly speed removal of the mud cake from the formation, if desired. This is particularly true when the mud cake includes additives such as hematite and the like which may be left behind when the rest of the mud cake is removed.

As set forth above, the surfactant blend of the present invention contains three basic components. It has been found in accordance with the present invention that these components can advantageously be mixed in a preferable order. To this end it is preferred that a starting solution of the base liquid, preferably water, be provided. The first or high HLB non-ionic surfactant component is then mixed with the base fluid to form a first mixture. Following this mixture, the anionic surfactant is mixed with the first mixture so as to provide a second mixture. The second non-ionic surfactant, which is the low HLB component, is then advantageously mixed with the second mixture to provide the final surfactant blend. This sequence of mixing has been found to be important. If the non-ionic surfactants are mixed in reverse order, problems are experienced in connection with dissolving the low HLB non-ionic surfactant. These problems are alleviated by mixing in the preferred order as described above.

54

04-213

In further accordance with the invention, and as set forth above, it is a particular advantage of the present invention to utilize the surfactant blend of the present invention to both remove mud cakes and to protect cement slurries during positioning of same within a well.

In connection with removal of the mud cake, it is believed that the surfactant blend of the present invention advantageously serves to alter the wettability of particulate matter contained within the mud cake, whereby this particulate matter is dispersed throughout the surfactant blends. At the same time, the components of the surfactant blend also advantageously form an emulsion with oil from the mud cake, whereby the oil is removed from the well as a dispersed phase in a surfactant blend.

Still further according to the invention, the surfactant blend can advantageously be used to protect a cement slurry by mixing with same, and this advantageously allows for a mud-cake removal and cement slurry positioning step to be carried out at the same time.

Based upon the foregoing, it should be clear that surfactant blend and various methods for making and using same

have been provided which readily resolve the problems set forth to be solved by the object of the present invention.

The following examples further highlight the advantageous features of the present invention.

Example 1

In this example, a surfactant component having a high HLB value was used to remove a mud cake formed with gasoil from a test formation. The system was an INTOIL® system formulated with 100% gasoil. The non-ionic surfactant component was tridecanol having an HLB of 15. This surfactant was tested at a pH of 2 and a pH of 12, at a temperature of 248°F, 500 psi and 300 rpm for 30 minutes. This testing was carried out in a mud cake evaluation cell.

The testing shows that while the mud cake itself provides a negligible amount of accumulated volume and mass flow over time, the high HLB surfactant component of the present invention at low and high pH is very effective at removal of the mud cake, and lifting of the mud cake, as shown by the increasing accumulated volume levels of Figure 1 and the mass flow of Figure 2.

Example 2

In this example, a similar system was studied, that is, an ethoxylated tridecanol system, 10%, at a pH of 2 and 12. These systems were tested using both mud cake formed from mineral oil and mud cake from gasoil. Figure 3 shows the results in terms of accumulated volume over time, and the values obtained with the mineral oil are not nearly as good as those obtained with the gasoil. Thus, a quite different result is experienced between gasoil and mineral oil.

Example 3

Taking the results of Examples 1 and 2 into consideration, a synergistic effect was detected with the different surfactants in a surfactant blend. A surfactant blend in accordance with the present invention and having composition as listed in Table 1 below was used on the same mineral oil mud cake, and Figures 4 and 5 show the results in terms of accumulated volume and mass flow in connection with same. These figures, measured at a pH of 12 and 248°F, 500 psi and 300 rpm for about 30 minutes, show quite efficient and effective lifting of the mud cake in accordance with the present invention.

62✓

04-213

Example 4

In this example, three different wash formulations were prepared, each of which is described in Tables 1-3 below.

Table 1: Formulation 1

Order	Additive	Concentration (%v/v)	Description
1	Water	93.97	Drinking water
2	TDC EO.15	2.9	Non-ionic,HLB high
3	LSA EO.3	2.5	Anionic
4	TDC EO.6	0.63	Non-ionic, HLB low

63

04-213

Table 2: Chemical wash (formulation 2)

Order	Additive	Concentration(%v/v)	Description
1	Kerosene Mineral oil	50	-
2		45	-
3		5	-

Table 3: Chemical wash (formulation 3)

Order	Additive	Concentration(%v/v)	Description
1	Kerosene	30	-
2		60	-
3	Xylene	9	-
4	Surfactant	1	Non-ionic, HLB low

The formulation of Table 1 is a surfactant blend in accordance with the present invention containing the surfactant components set forth in Table 1, and formed by mixing in the sequence shown in the table.

Tables 2 and 3 show conventional or field washes, one of which is formed from gasoil, kerosene and mineral oil, and the

61

04-213

other of which is formed from gasoil, kerosene, xylene and surfactant.

Each of these formulations was then used to remove an oil-based mud cake from a test vessel. Measurements were taken of the chemical removal percentage with respect to polymer concentration present in the drilling fluid, Table 4 sets forth the results which were obtained with a cut rate of 600 rpm on a BACP drilling fluid mud cake which was densified with hematite. Conditions were a temperature of 185°F and pressure of 250 psi.

Table 4:

Chemical wash	Polymer Concentration (lb/bbl)					
	3		5		7	
	Mud cake mass (gr)	Chemical Removal (%)	Mud cake Mass (gr)	Chemical Removal (gr)	Mud cake Mass (gr)	Chemical Removal (%)
None	7.30	-	6.39	-	5.80	-
1	7.03	3.70	5.58	12.68	4.33	25.34
2	7.29	0.14	5.89	7.82	5.03	13.28
3	7.19	1.51	5.69	10.95	4.8	17.24

As shown in Table 4, formulation 1 in accordance with the present invention showed better results for all different polymer concentrations tested as compared to the commercial washes tested.

Example 5

Additional formulations, specifically formulations 4, 5, 6 and 7, were prepared in accordance with the present invention, some including as a further ingredient a densifying agent in the form of sodium chloride. Tables 5-8 show these formulations.

Table 5: Formulation 4

Order	Additive	Concentration (%v/v)	Description
1	Water	96.985	Drinking water
2	TDC EO.15	1.45	Non-ionic, HLB high
3	LBA EO.3	1.25	Anionic
4	TDC EO.6	0.315	Non-ionic, HLB low

Table 6: Formulation 5

Order	Additive	Concentration (%v/v)	Description
1	Water	86.985	Drinking water
2	TDC EO.15	1.45	Non-ionic, HLB high
3	LBA EO.3	1.25	Anionic
4	TDC EO.6	0.315	Non-ionic, HLB low
5	NaCl	10	-

66

04-213

Table 7: Formulation 6

Order	Additive	Concentration (%v/v)	Description
1	Water	83.97	Drinking water
2	TDC EO.15	2.9	Non-ionic, HLB high
3	LSA EO.3	2.5	Anionic
4	TDC EO.6	0.63	Non-ionic, HLB low
5	NaCl	10	-

Table 8: Formulation 7

Order	Additive	Concentration (%v/v)	Description
1	Water	77.94	Drinking water
2	TDC EO.15	5.8	Non-ionic, HLB high
3	LSA EO.3	5	Anionic
4	TDC EO.6	1.26	Non-ionic, HLB low
5	NaCl	10(p/v)	-

The formulations of the above examples were then used to test filtrate mass flow during chemical removal of a fluid mud cake which had been densified with hematite and with 3 pounds per barrel lb/bbl of polymer. Formulations 4 and 5 were tested at 500 psi and 248°F, and formulations 1 and 6 were tested at 250 psi and 185°F. Figure 6 shows the results of this testing, and shows that the addition of salt intensifies the cleaning or lifting of the mud cake at lower temperatures, and further that

increasing the pressure and temperature allows removal of the mud cake at a lower surfactant concentration.

Figure 7 shows mass flow over time for formulations 1, 6 and 7, and further shows increase of the mass flow upon application of a solution of hydrochloric acid, in this case an 8 vol.% HCl acid solution. This solution was applied after use of the surfactant blend of the present invention. A marked increase in mass flow after application of the HCl is shown. This is believed to be due to dissolution of hematite by the HCl solution, at the same time as increasing the water wettability of the oil-based mud cake. This is particularly advantageous in accordance with the present invention.

Example 6

Rheological properties of a cement slurry contaminated with a 20% oil-based mud were measured. Table 9 shows these properties.

66

04-213

Table 9: Evaluation results of Tensioactive Slurry

Slurry Formulation	Density (ppg)	Jell time (H:Min)	Filtrate loss (ml/30 min)	Compression Resistance 24 Hr (psi)	Comments
H+0.2 FL-54 + 0.02 gps FP-6L + 8% gel + 0.05 gps R-21L + 35% S-8	13.1	4:00	375	300	Reference
CMT + 0.2 FL-54 + 0.02 gps FP-6L + 8% gel + 0.05 gps R-21L + 35% S-8 + 4.5 gps surfactants	13.1	4:20	556	200	Reference Formulation + Surfactants
CMT+0.2 FL-54 + 0.02 gps FP-6L + 8% gel + 35% S-8 + 4.5 gps surfactants	13.1	2:40	497	200	Formulation Without Retarder
CMT+0.2 FL-54 + 0.02 gps FP-6L + 8% gel + 0.06 gps R-21L + 35% S-8 + 4.5 gps surfactants	13.1	5:20	367	240	Formulation With Retarder
CMT+0.2 FL-54 + 0.02 gps FP-6L + 8% gel + 0.05 gps R-21L + 35% S-8 + 4.5 gps surfactants + 20% oil mud	12.7	6:30	367	240	Formulation contaminated with 20% of oil-based mud

In the above table, CMT is cement H; CD-33 is dispersing additive; FL-54 is a filtrate control additive; FP-6L is a filtrate control additive; R-21-L is a liquid retarder; and S-8 is an additive to prevent regression to the cement compression. As can be seen, the slurry containing the surfactant blend in accordance with the present invention maintains its properties

69

04-213

even with mud contamination. In this particular example, the surfactant was only 243.2 ppm.

Example 7

In this example, cement matrix was formed from a cement slurry treated in accordance with the present invention and exposed to oil contamination, electron microscopy testing was done. Figures 8 and 9 show this analysis in the form of electron microscopy. Each of these figures show that the cement matrix is not affected by the surfactant mixture. Specifically, silicate phases and normal phases of cement hydration are shown in these figures.

Example 8

A cement slurry in accordance with the present invention including a surfactant blend in accordance with the present invention was tested for adherence and other properties during gelling. Figure 10 shows the testing conditions and log results, and it is clear that the cement slurry shows good adherence even after use of the slurry itself to remove oil-based mud cake with subsequent well cementation. This is

70

04-213

particularly advantageous in accordance with the present invention.

Example 9

In this example, various oil-based cement slurries were prepared. Table 10 shows results obtained using a commercial mud (active mud from Baker Hugues, density of 16.5 lpg.) while Table 11 shows results obtained using INTOIL® fluid 100% oil prepared in a laboratory.

Table 10:

Compression resistance at 24 hr. 100 °F (32°C) (PSI)	Thickening time 113°F (°C) 3000PSI (MIN)	Relation dilution mud oil/water	Density (lpg)	Slurry Formulation
1100	8:20	10/90	14.2	[REF] + 436 g water with surfactants + 44 g oil base mud
850	7:17	20/80	14.8	[REF] + 399 g water with surfactants + 80 g oil base mud
1300	5:10	40/60	15.2	[REF] + 345 g water with surfactants + 138 g oil base mud
1400	2:54	48/52	15.4	[REF] + 320 g water with surfactants + 155 g oil base mud

71

04-213

In Table 10, [REF] means a reference composition having 684 g cement, 2 g C-252, and 2 g resin.

Table 11:

Compression resistance at 24 Hrs. 100 °F (32°C) (PSI)	Thickening Time 113 °F (°C) 3000 PSI (MIN)	Relation Dilution O/W	Density (lpg)	Formulation
900	> 8:00	10/90	13.8	44 g mud 100% oil + 436g surfactants + water + 684 CMT B + 2g C252 + 0.44 GR-6 + 0.25g Spersenne
750	8:20	20/80	13.9	80 g mud 100% oil+399g surfactants + water + 684g CMT B + 2g C252 + 0.44 g R-6 + 0.25g Spersenne
500	7:10	40/60	14.1	138 g mud 100% oil + 436g surfactants + water + 684gCMT B + 2g C-252
800	3:00	50/50	14.8	155 g mud 100% oil+305g surfactants + water + 684g CMTB + 2g C-252 + 0.44 g R-6 + 0.25g Spersenne

As can be seen, in both cases, the resulting system has excellent rheological properties, setting time and compression-resistance, even with mixtures up to 50/50 cement-mud. In these examples, the surfactant concentration was 243.0 ppm.

72

04-213

This invention may be embodied in other forms or carried out in other ways without departing from the spirit or essential characteristics thereof. The present embodiment is therefore to be considered as in all respects illustrative and not restrictive, the scope of the invention being indicated by the appended claims, and all changes which come within the meaning and range of equivalency are intended to be embraced therein.

CLAIMS:

1. A surfactant blend for servicing wells, comprising:

a first non-ionic surfactant having a hydrophilic-lipophilic balance of between about 10 and about 15;

a second non-ionic surfactant having a hydrophilic-lipophilic balance of between about 2 and about 6; and

an anionic surfactant.

2. The surfactant of claim 1, wherein the first and second non-ionic surfactants comprise polyglycolic ethers.

3. The surfactant blend of claim 2, wherein the polyglycolic ethers comprise ester-modified synthesis alcohols having the formula:



wherein n is length of chains of oxide moles, and is between about 10 and 20 for the first non-ionic catalyst and between about 3 and about 10 for the second non-ionic catalyst.

721

04-213

4. The surfactant blend of claim 1, wherein the anionic surfactant comprises an ammonium sulfate lauryl ether having between about 3 and about 15 moles of ethylene oxide.
5. The surfactant blend of claim 1, wherein the first and second non-ionic surfactant comprise ethoxylated tridecanol.
6. The surfactant blend of claim 1, wherein the blend has concentrations of components as follows: first non-ionic surfactant between about 0.1 and about 12.0 vol.%, second non-ionic surfactant between about 0.1 and about 4.0 vol.%, and anionic surfactant between about 0.1 and about 6.0 vol.%.
7. The surfactant blend of claim 1, wherein the first non-ionic surfactant and the second non-ionic surfactant are present at a ratio by volume of first non-ionic surfactant to second non-ionic surfactant of at least about 2.
8. The surfactant of claim 7, wherein the ratio is at least about 3.
9. The surfactant blend of claim 1, further comprising a salt.
10. The surfactant blend of claim 1, wherein the blend is a component of a cement slurry.

11. A method for making a surfactant blend for servicing wells, comprising the steps of:

providing a base fluid;

mixing a first non-ionic surfactant having an HLB of between about 10 and about 15 into the base fluid to provide a first mixture;

mixing an anionic surfactant into the first mixture to provide a second mixture; and

mixing a second non-ionic surfactant having an HLB of between about 2 and about 6 into the second mixture to form the surfactant blend.

12. The method of claim 11, wherein the blend has concentrations of components as follows: first non-ionic surfactant between about 0.1 and about 12.0 vol.%, second non-ionic surfactant between about 0.1 and about 4.0 vol.%, and anionic surfactant between about 0.1 and about 6.0 vol.%.

13. The method of claim 11, wherein the first non-ionic surfactant and the second non-ionic surfactant are present at a

26

04-213

ratio by volume of first non-ionic surfactant to second non-ionic surfactant of at least about 2.

14. The method of claim 13, wherein the ratio is at least about 3.

15. A method for removing an oil based fluid mud cake from a well wall, comprising the steps of:

providing a well defined by a well wall and having an oil based mud cake on the wall; and

exposing the mud cake to a surfactant blend comprising a first non-ionic surfactant having a hydrophilic-lipophilic balance of between about 10 and about 15, a second non-ionic surfactant having a hydrophilic-lipophilic balance of between about 2 and about 6, and an anionic surfactant;

whereby the surfactant blend changes wettability of solids in the mud cake and forms an emulsion with oil from the mud cake.

16. The method of claim 15, wherein the blend has concentrations of components as follows: first non-ionic surfactant between about 0.1 and about 12.0 vol.%, second non-

27

04-213

ionic surfactant between about 0.1 and about 4.0 vol.%, and
anionic surfactant between about 0.1 and about 6.0 vol.%.

17. The method of claim 15, wherein the first non-ionic
surfactant and the second non-ionic surfactant are present at a
ratio by volume of first non-ionic surfactant to second non-
ionic surfactant of at least about 2.

18. The method of claim 17, wherein the ratio is at least about
3.

19. A method for stabilizing cement slurry against degradation
due to exposure to oil-based fluids, comprising the steps of:

providing a cement slurry;

mixing the cement slurry with a surfactant blend comprising
a first non-ionic surfactant having a hydrophilic-lipophilic
balance of between about 10 and about 15, a second non-ionic
surfactant having a hydrophilic-lipophilic balance of between
about 2 and about 6, and an anionic surfactant; and

positioning the cement slurry in a location exposed to oil-
based fluid whereby the surfactant blend forms an emulsion with
oil from the oil-based fluid.

27/78

04-213

20. The method of claim 19, wherein the blend has concentrations of components as follows: first non-ionic surfactant between about 0.1 and about 12.0 vol.%, second non-ionic surfactant between about 0.1 and about 4.0 vol.%, and anionic surfactant between about 0.1 and about 6.0 vol.%.

21. The method of claim 19, wherein the first non-ionic surfactant and the second non-ionic surfactant are present at a ratio by volume of first non-ionic surfactant to second non-ionic surfactant of at least about 2.

22. The method of claim 21, wherein the ratio is at least about 3.

ABSTRACT

A surfactant blend for servicing wells includes a first non-ionic surfactant having a hydrophilic-lipophilic balance of between about 10 and about 15; a second non-ionic surfactant having a hydrophilic-lipophilic balance of between about 2 and about 6; and an anionic surfactant.

COMBINED DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY

(ORIGINAL, DESIGN, NATIONAL STAGE OF PCT, SUPPLEMENTAL, DIVISIONAL,
CONTINUATION, OR C-I-P)

As a below named inventor, I hereby declare that:

TYPE OF DECLARATION

This declaration is of the following type: ☒ original.

(check one)

☐ design.

☐ supplemental.

☐ national stage of PCT.

☐ divisional.

☐ continuation.

☐ continuation-in-part (C-I-P)

INVENTORSHIP IDENTIFICATION

My residence, post office address and citizenship are as stated below, next to my name. I believe that I am the original, first and sole inventor (*if only one name is listed below*) or an original, first and joint inventor (*if plural names are listed below*) of the subject matter that is claimed, and for which a patent is sought on the invention entitled:

SURFACTANT PACKAGE FOR WELL TREATMENT AND METHOD FOR USING SAME

SPECIFICATION IDENTIFICATION

the specification of which:

(a) ☒ is attached hereto.

(b) ☐ was filed on _____, as Serial No. _____
and was amended on _____ (*if applicable*).

(c) ☐ was described and claimed in PCT International Application No. _____, filed
on _____, and as amended under PCT Article 19 on
_____ (*if applicable*).

ACKNOWLEDGEMENT OF REVIEW OF PAPERS AND DUTY OF CANDOR

81

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information, which is material to patentability as defined in 37, Code of Federal Regulations, § 1.56, and which is material to the examination of this application, namely, information where there is a substantial likelihood that a reasonable Examiner would consider it important in deciding whether to allow the application to issue as a patent, and

☐ in compliance with this duty, there is attached an information disclosure statement, in accordance with 37 C.F.R. § 1.98.

PRIORITY CLAIM

I hereby claim foreign priority benefits under Title 35, United States Code, §§ 119(a)-(d) of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate or of any PCT international application(s) designating at least one country other than the United States of America listed below and have also identified below any foreign application(s) for patent or inventor's certificate or any PCT international application(s) designating at least one country other than the United States of America filed by me on the same subject matter having a filing date before that of the application(s) of which priority is claimed. Such applications have been filed as follows:

**PRIOR FOREIGN/PCT APPLICATION(S) FILED WITHIN 12 MONTHS
(6 MONTHS FOR DESIGN) PRIOR TO THIS APPLICATION
AND ANY PRIORITY CLAIMS UNDER 35 U.S.C. § 119(a)-(d)**

COUNTRY (OR INDICATE IF PCT)	APPLICATION NO.	DATE OF FILING (day, month, year)	PRIORITY CLAIMED UNDER 37 USC 119
			YES/NO
			YES/NO
			YES/NO
			YES/NO
			YES/NO

POWER OF ATTORNEY

I hereby appoint the practitioners practicing at the following Customer Number to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith.

34704

34704

PATENT TRADEMARK OFFICE

SEND CORRESPONDENCE TO:

The above Customer Number.

DIRECT TELEPHONE CALLS TO:

Gregory P. LaPointe
(203) 777-6628 - ext. 111

42 ✓

Full name of sole or first inventor:

Name: MANUEL MAS

Date: 07-02-2004

Residence Address: *Av. E con calle Davis, edf*
Calle VI, piso 2, apt 22, El Paraíso,
Caracas, Venezuela
Post Office Address: (SAME AS ABOVE)

Name: ALICIA COLINA

Date: 06-30-2004

Residence Address: *Res. Rosalito apt. 3 B*
San Antonio de los Altos. Ed. Miranda
Venezuela.
Post Office Address: (SAME AS ABOVE)

Name: WILLIAMS AULAR

Date: 06-30-2004

Residence Address: Urb Pinar del Rio
Calle 1 N°6 Pro LACRIZ VENEZUELA

Name:

Date: _____

Residence Address:

Post Office Address: (SAME AS ABOVE)

___ ADDED PAGE(S) FOR ADDITIONAL INVENTORS

83

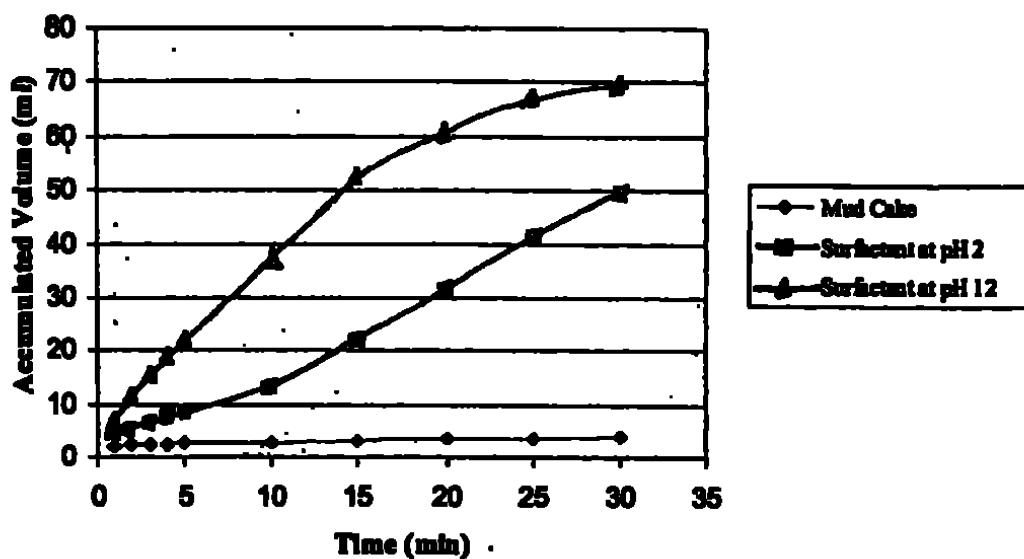


FIG. 1

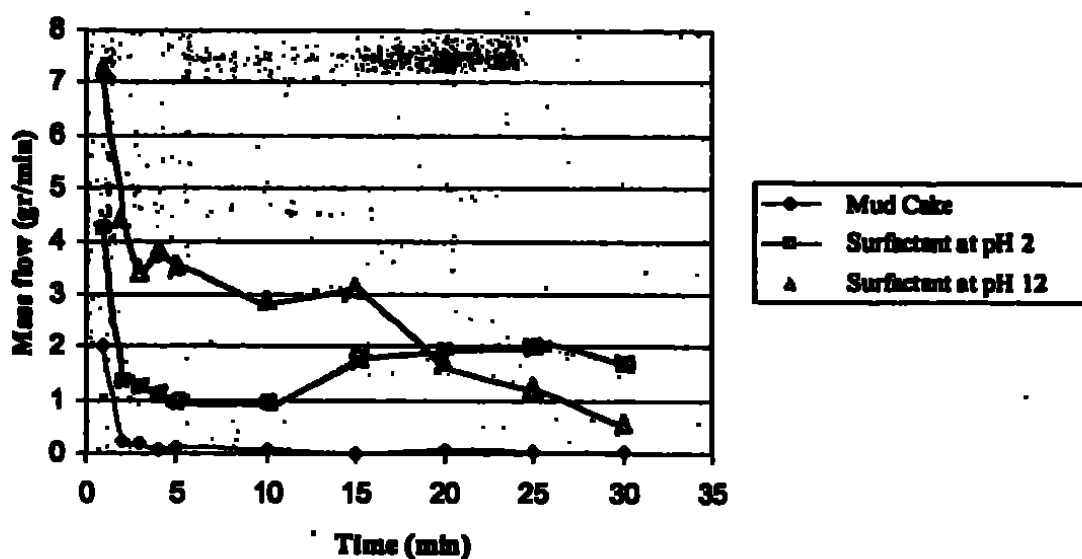


FIG. 2

BEST AVAILABLE COPY

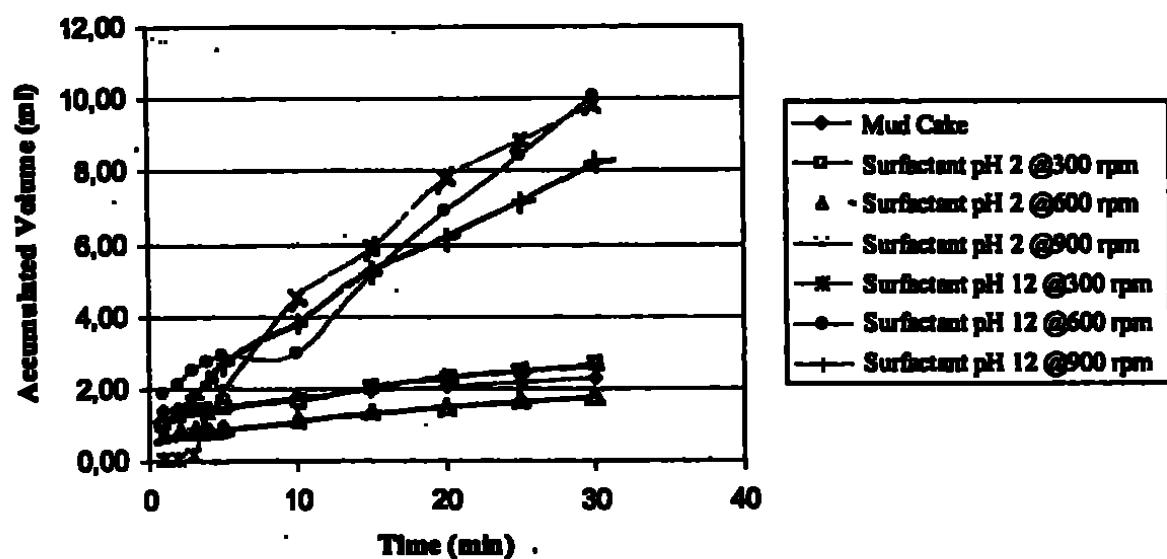


FIG. 3

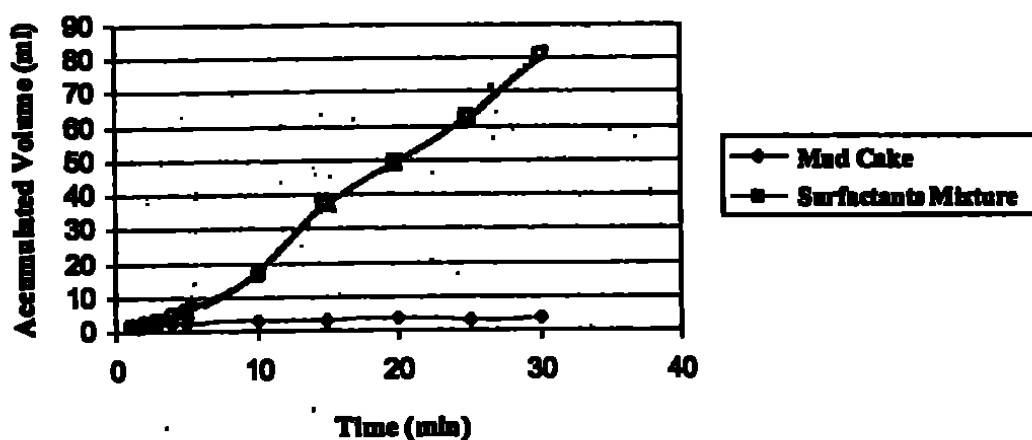


FIG. 4

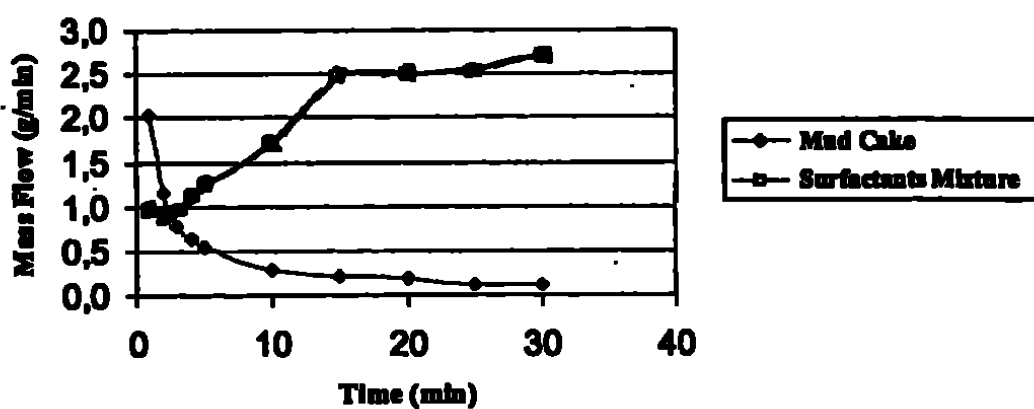


FIG. 5

BEST AVAILABLE COPY

85

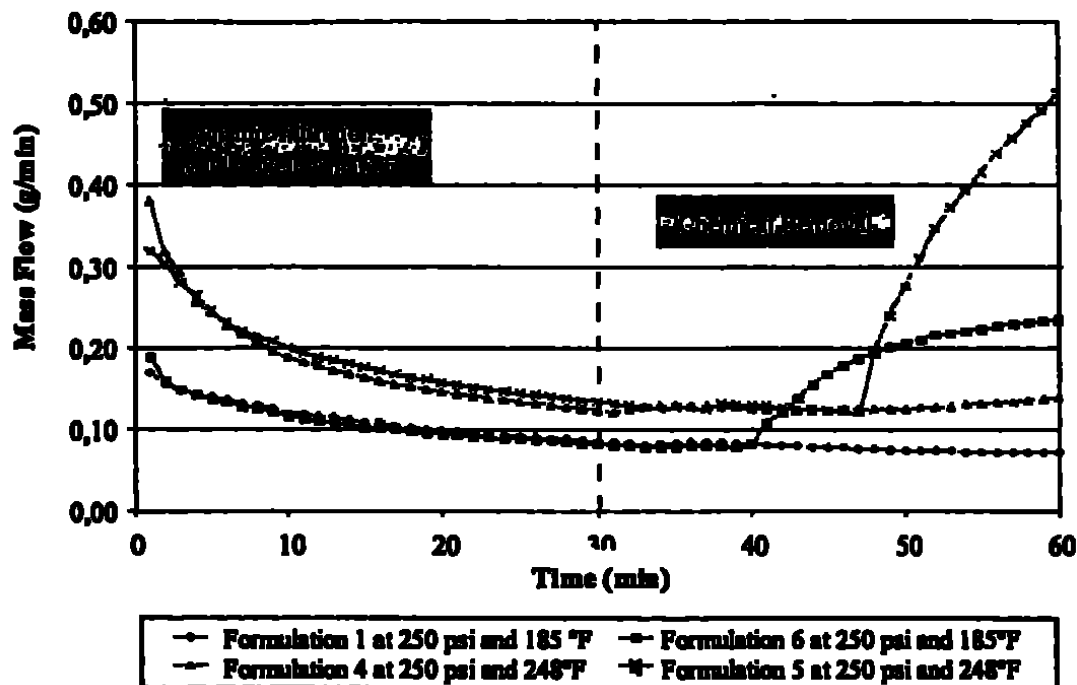


FIG. 6

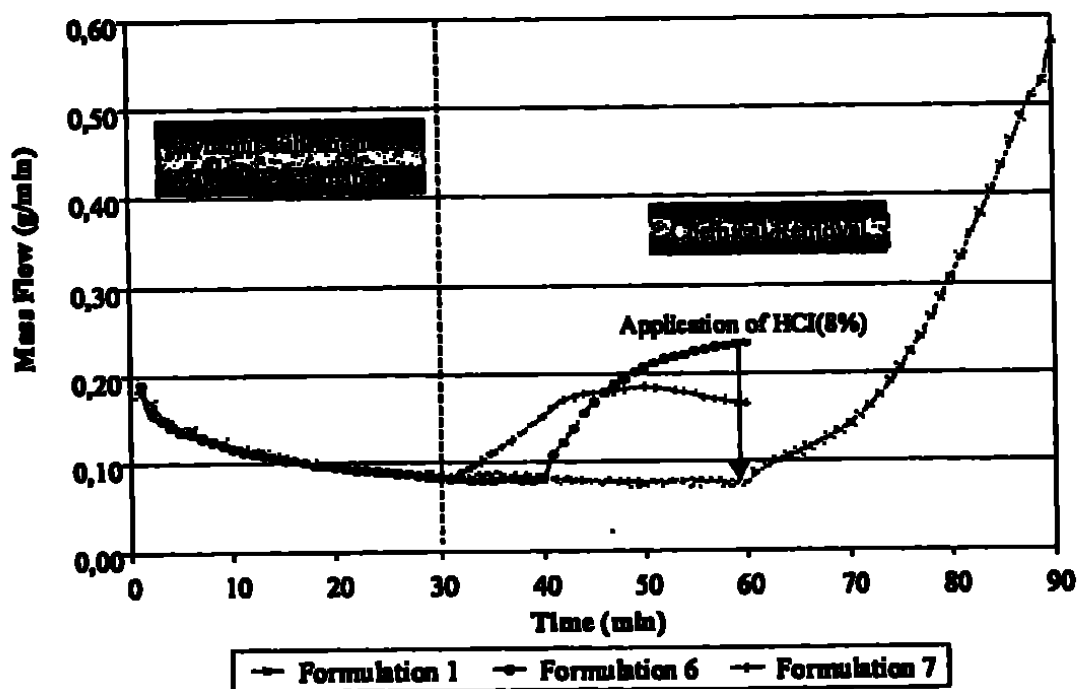


FIG. 7

UNAVAILABLE COPY

86

Figure 8

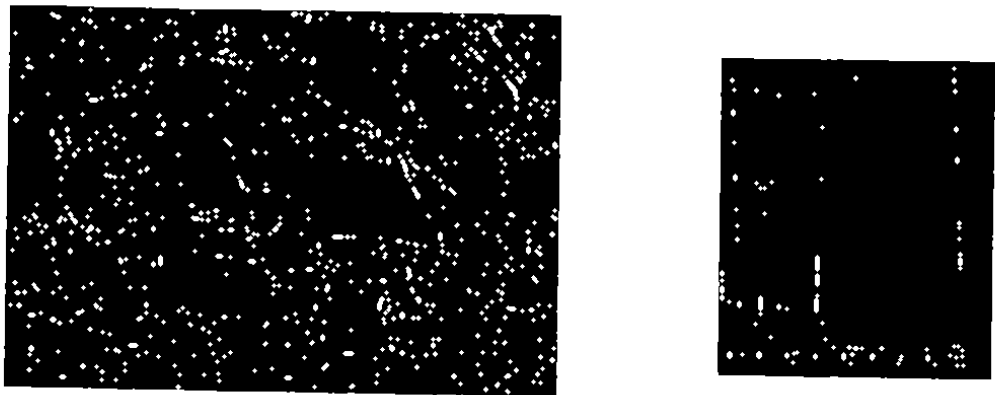
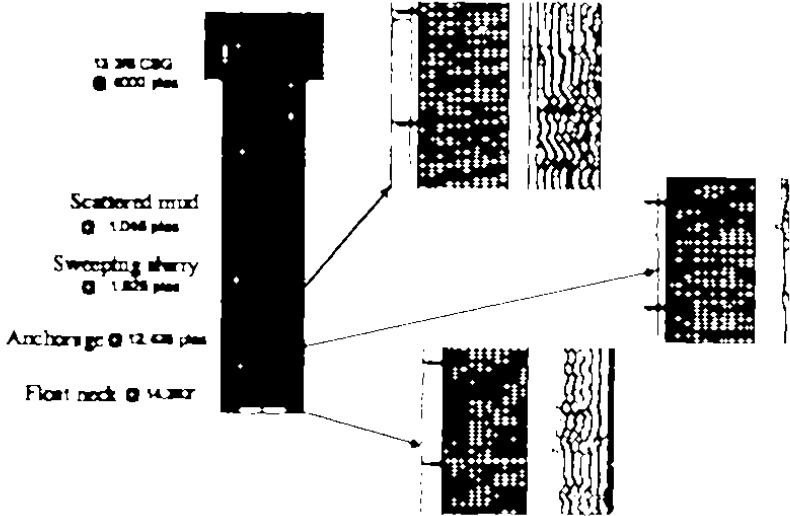
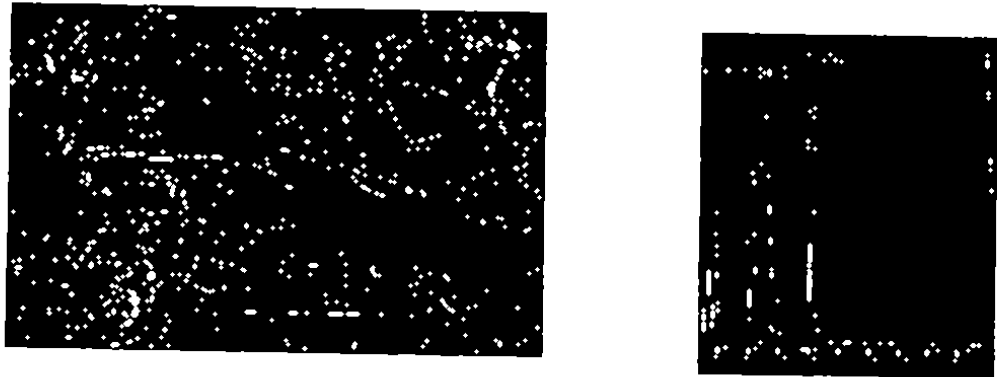


Figure 9



F16 10

BEST AVAILABLE COPY

28 87

TRADUCCIÓN DEL INGLÉS AL CASTELLANO de la Solicitud de Patente de los Estados Unidos de América No. 10/916,045 relacionada con:

PAQUETE SURFACTANTE PARA TRATAMIENTO DE POZOS Y METODO PARA USARLO

ANEXOS. La Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 10/916,045 arriba mencionada y Certificación del Comisionado de Patentes y Marcas de los Estados Unidos.

ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos

21 de Marzo de 2005

ESTE PARA CERTIFICAR QUE ANEXO AL PRESENTE SE ENCUENTRA UNA FIEL COPIA TOMADA DE LOS REGISTROS DE LA OFICINA DE PATENTES DE ESTADOS UNIDOS DE AQUELLOS DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA ABAJO LA CUAL CUMPLE LOS REQUISITOS PARA CONCEDERLE UNA FECHA DE PRESENTACIÓN BAJO EL 35 USC 111.

NÚMERO DE SOLICITUD:	10/916,045
FECHA DE PRESENTACIÓN:	10 de Agosto de 2004

**Por autorización del
COMISIONADO OFICINA DE PATENTES Y MARCAS**

**T. LAWRENCE
Oficial que certifica**

**REIVINDICACIONES:**

1. Una mezcla de tensoactivos para reparar los pozos, que comprende:

un primer tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 10 y alrededor de 15;

un segundo tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 2 y alrededor de 6; y

un tensoactivo aniónico.

2. El tensoactivo de la reivindicación 1, donde el primer y el segundo tensoactivo no iónicos comprenden éteres poliglicólicos.

3. El tensoactivo, una mezcla de la reivindicación 2, donde los éteres poliglicólicos comprenden alcoholes de síntesis modificados por un éster de fórmula:



donde n es la longitud de las cadenas de moles de óxido, y es entre alrededor de 10 y 20 para el primer catalizador no iónico y entre alrededor de 3 y alrededor de 10 para el segundo catalizador no iónico.

4. La mezcla de tensoactivos de la reivindicación 1, donde el tensoactivo aniónico comprende un lauril éter sulfato de amonio con entre alrededor de 3 y alrededor de 15 moles de óxido de etileno.

5. La mezcla de tensoactivos de la reivindicación 1, donde el primer y el segundo tensoactivo no iónico comprende tridecanol etoxilado.

9/8a

6. La mezcla de tensoactivos de la reivindicación 1, donde las concentraciones de los componentes de la mezcla es como sigue: primer tensoactivo no iónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 12.0 % por vol., segundo tensoactivo no iónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 4.0 % por vol., y el tensoactivo aniónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 6.0 % por vol..

7. La mezcla de tensoactivos de la reivindicación 1, donde el primer tensoactivo no iónico y el segundo tensoactivo no iónico se encuentran presentes, a una proporción por volumen del primer tensoactivo no iónico con respecto al segundo tensoactivo no iónico de por lo menos alrededor de 2:

8. El tensoactivo de la reivindicación 7, donde la proporción es por lo menos de 3.

9. La mezcla de tensoactivos de la reivindicación 1, que además comprende una sal.

10. La mezcla de tensoactivos de la reivindicación 1, donde la mezcla es un componente de una lechada de cemento.

11. Un método para fabricar a una mezcla de tensoactivos para reparar los pozos, que comprende los pasos de:

Proveer un fluido de base

mezclar un primer tensoactivo no iónico con un EHL de entre alrededor de 10 y alrededor de 15 en el fluido de base para obtener una primera mezcla;

mezclar un tensoactivo aniónico con la primera mezcla para obtener

una segunda mezcla; y

mezclar un segundo tensoactivo no iónico con un EHL de entre alrededor de 2 y alrededor de 6 con la segunda mezcla para formar la mezcla de tensoactivos.

12. El método de la reivindicación 11, donde las concentraciones de los componentes de la mezcla son como sigue: primer tensoactivo no iónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 12.0 % por vol., segundo tensoactivo no iónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 4.0 % por vol., y el tensoactivo aniónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 6.0 % por vol..

13. El método de la reivindicación 11, donde el primer tensoactivo no iónico y el segundo tensoactivo no iónico se encuentran presentes a una proporción por volumen del primer tensoactivo no iónico con respecto al segundo tensoactivo no iónico de por lo menos alrededor de 2.

14. El método de la reivindicación 13, donde la proporción es por lo menos de alrededor de 3.

15. Un método para extraer una costra de un fluido a base de petróleo de una pared de un pozo, que comprende los pasos de:

proveer un pozo definido por una pared del pozo y que tiene una costra a base de petróleo en la pared; y

exponer la costra a una mezcla de tensoactivos que comprende un primer tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 10 y alrededor de 15, un segundo tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 2 y alrededor de 6, y un tensoactivo aniónico;

por medio del cual la mezcla de los tensoactivos cambia la capacidad de impregnado de los sólidos en la costra y forma una emulsión con el petróleo de la costra.

16. El método de la reivindicación 15, donde las concentraciones de los componentes de la mezcla son como sigue: primer tensoactivo no iónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 12.0 % por vol., segundo tensoactivo no iónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 4.0 % por vol.; y el tensoactivo aniónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 6.0 % por vol..

17. El método de la reivindicación 15, donde el primer tensoactivo no iónico y el segundo tensoactivo no iónico se encuentran presentes a una proporción por volumen del primer tensoactivo no iónico con respecto al segundo tensoactivo no iónico de por lo menos alrededor de 2.

18. El método de la reivindicación 17, donde la proporción es por lo menos de alrededor de 3.

19. Un método para estabilizar la lechada de cemento frente a la degradación debido a la exposición a un fluido a base de petróleo, que comprende los pasos de:

proveer una lechada de cemento;

mezclar la lechada de cemento con una mezcla de tensoactivos que comprende un primer tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 10 y alrededor de 15; un segundo tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 2 y alrededor de 6, y un tensoactivo aniónico; y

colocando la lechada de cemento en un lugar expuesto a un fluido a base de petróleo por medio del cual la mezcla de tensoactivos forma una

97
92

emulsión con el petróleo del fluido a base de petróleo.

20. El método de la reivindicación 19, donde las concentraciones de los componentes de la mezcla son como sigue: primer tensoactivo no iónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 12.0 % por vol., segundo tensoactivo no iónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 4.0 % por vol., y el tensoactivo aniónico entre alrededor de 0.1 y alrededor de 6.0 % por vol..

21. El método de la reivindicación 19, donde el primer tensoactivo no iónico y el segundo tensoactivo no iónico se encuentran presentes a una proporción por volumen del primer tensoactivo no iónico con respecto al segundo tensoactivo no iónico de por lo menos alrededor de 2.

22. El método de la reivindicación 21, donde la proporción es por lo menos de alrededor de 3.

EXTRACTO

Una mezcla de tensoactivos para reparar los pozos que incluye un primer tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 10 y alrededor de 15; un segundo tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 2 y alrededor de 6; y un tensoactivo aniónico.

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION ✓	()	(✓)
Indicación de que se solicita la concesión de una patente	()	(✓)
Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	(✓)
Descripción de la invención	()	(✓)
Dibujos de ser estos pertinentes. ✓	()	(✓)
Comprobante de Pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()		
Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño	()	()
Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()		
Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado	()	()
Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud	()	()
Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
Firma Responsable <i>Alodia M Nueva</i>		
Fecha		

PETITORIO

AS: 96.934



INDUSTRIA Y COMERCIO
 TELEFONO: 800-92315 00000000
 FAX: 000-05 05 17:01:00
 CORREO: INDUS@GUB.VE

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención

☐ Patente de Modelo de Utilidad

2
SOLICITANTE
(71)

Nombre: INTEVER S.A.

Dirección: Apartado 76343, Caracas 1010A,
VENEZUELA

Nacionalidad o Domicilio: VENEZUELA
Lugar de Constitución: VENEZUELA

Teléfono:
E-mail:

Fax:

IDENTIFICACION

C.C. ☐

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Cual _____

Número _____

3
REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: HECTOR GOMEZ MEJIA

Dirección: Cra. 7 No. 16-56 Piso 9

Teléfono: 380-2200 Fax: 380-2700
E-mail:

IDENTIFICACION

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Cual _____

Número 22720 TP 19436

4
INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: Manuel Mas, Alicia Colina, Williams Aular

Dirección: Av. E con calle Oasis Celta VI, Piso 2, Apto. 22, El Paraíso, Caracas, VE; Res.
Rosalito Apt. 3B San Antonio de los Altos Edo. Miranda, VE; Urb. Pumatacualito, Calle 1
No. 6 Pto. La Cruz, Venezuela (Respectivamente)

Nacionalidad o Domicilio: Venezuela (Respectivamente)

5 Título (54): PAQUETE TENSOACTIVO PARA EL TRATAMIENTO DE POZOS Y UN METODO PARA SU UTILIZACION

6 Clasificación Internacional (51) _____

7 Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) Pais de Origen

US

(32) Fecha

10-08-2004

(31) Número de Solicitud

10/916.045

8 Para publicar a partir de la fecha de la presente solicitud a los:

6 meses ☐

12 meses ☐

18 meses ☐

Otro ☐

9 Comprobante de pago No. 05-27.814 y 05-29.507

Fecha 29-04-2005

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

26 | ab

REIVINDICACIONES:

1. Una mezcla de tensoactivos para reparar los pozos, que comprende:

un primer tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 10 y alrededor de 15;

un segundo tensoactivo no iónico: con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre alrededor de 2 y alrededor de 6; y

un tensoactivo aniónico.
2. El tensoactivo de la reivindicación 1, donde el primer y el segundo tensoactivo no iónicos comprenden éteres poliglicólicos.
3. El tensoactivo, una mezcla de la reivindicación 2, donde los éteres poliglicólicos comprenden alcoholes de síntesis modificados por un éster de fórmula:
$$R-CH_2-O(CH_2CH_2O)_nH,$$

donde n es la longitud de las cadenas de moles de óxido, y es entre alrededor de 10 y 20 para el primer catalizador no iónico y entre alrededor de 3 y alrededor de 10 para el segundo catalizador no iónico.
4. La mezcla de tensoactivos de la reivindicación 1, donde el tensoactivo aniónico comprende un lauril éter sulfato de amonio con entre alrededor de 3 y alrededor de 15 moles de óxido de etileno.
5. La mezcla de tensoactivos de la reivindicación 1, donde el primer y el segundo tensoactivo no iónico comprende tridecanol etoxilado.

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCI

96
92

Bogotá,
2020

Doctor(a)
GOMEZ MEJIA HECTOR
Apoderado(a) y/o Representante de
INTEVEP S.A.

7767

REFERENCIA	Radicación No. 05 42315
	Trámite 2
	Evento 1
	Actuación 430
	Oficio No.

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que:

1. Debe allegar copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente otorgado por el(los) inventor(s) al(los) solicitante(s) o a su(s) causante(s) (art. 26-k, Dec 486/2000).

2. Debe allegar el documento que acredita la representación, debidamente otorgado, a quien adelanta la actuación administrativa. Adicionalmente, deberá presentar el certificado de existencia y representación legal de la sociedad solicitante. Debidamente legalizado.

3. Para efectos de la publicación en la gaceta se recomienda allegar el extracto diligenciado.

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

ALIX CARMENZA ESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 01 SET. 2005
adpa1