

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 05-042315- -00007-0000

Fecha: 2009-03-19 16:40:48 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 22

As. 96.934

Señora

JEFE DE DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

E.S.D.

REF: Expediente No. 05-042.315 – Solicitud de patente de invención
a nombre de INTEVEP S.A.

Respuesta a oficio No. 13963 de 6 de noviembre de 2008

CARLOS HUMBERTO PALACIO EASTMAN, portador de la tarjeta profesional No. 62.154 del C.S.J., obrando como apoderado sustituto de la sociedad INTEVEP S.A., según lo acredita el documento de sustitución de poder anexo, me permito dar respuesta a las observaciones de carácter técnico y jurídico, relacionadas con la patentabilidad, para la concesión de la patente de acuerdo con la Decisión 486, según el concepto técnico No. 2709 notificado por fijación en lista de fecha 6 de noviembre de 2008.

En atención a las objeciones del señor Examinador, se anexan un nuevo capítulo descriptivo y un nuevo capítulo reivindicatorio de 1-13 reivindicaciones enteramente sustentado en la descripción, los cuales no amplían la materia presentada inicialmente.

Tal como lo solicita el señor Examinador, en el nuevo capítulo descriptivo se corrigió el error tipográfico referente al pH. De manera similar, por considerarse una traducción más apropiada del término en inglés "wettability", se utilizaron en toda la solicitud los términos "mojabilidad", "mojar" y "mojable", en lugar de las anteriores expresiones "capacidad de impregnado", "impregnar" e

“impregnable”, según el caso. En este aspecto se desea aclarar que la mojabilidad es una propiedad ampliamente conocida y usada en el campo técnico, y se refiere a la capacidad de un fluido de mojar una superficie sólida, es decir, de esparcirse y cubrir una superficie sólida y mantener el contacto con ésta debido a las interacciones moleculares del fluido y el sólido.

De otra parte, en cuanto a la expresión “problemas en conexión”, ésta se modifica a “problemas relacionados con”, y se aclara que ésta busca especificar que si los tensoactivos no iónicos son mezclados en el orden inverso, se evidencian *problemas relacionados con* la disolución del tensoactivo no iónico de EHL bajo.

Por otro lado, en cuanto al ejemplo 8 y la claridad de la Figura 10, se explica que este ejemplo se refiere a la realización de una prueba usada en la práctica petrolera para registrar las formaciones geológicas y propiedades de un agujero de perforación, conocida como diagráfia, prueba que es conocida por un técnico versado en la materia. Las condiciones de prueba se muestran en la parte izquierda de la Figura 10 y los resultados obtenidos se muestran en la parte derecha de la Figura 10, los cuales demuestran que la lechada de cemento tiene buena adherencia a la pared del pozo, tal como se desea. No obstante la anterior aclaración, para mayor claridad de la solicitud se incluyeron dichas especificaciones en la explicación del ejemplo.

En cuanto a las reivindicaciones, se acoge la sugerencia del señor Examinador y se reemplaza la expresión “reparar los pozos” por la expresión “tratar los pozos”. Asimismo, se eliminó el término “alrededor” de las reivindicaciones señaladas por el señor Examinador y se eliminaron las reivindicaciones 15 y 19 relativas a un uso.

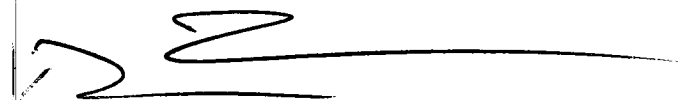
Finalmente, el señor Examinador señala que el documento WO 9,929,408 (D2) con alguno de los documentos ES 2,077,040 (D1), WO 9,419,5 74 (D3) o GB 2,309,240 (D4), afectan el nivel inventivo de la reivindicación 1. Con el fin de subsanar dicha afectación, se modifica la reivindicación 1, de manera que se precisa el tensoactivo aniónico específico utilizado en la presente invención y,

de manera similar, se modifica la reivindicación 11 para especificar el método con el que se prepara la mezcla de tensoactivos para tratamiento de pozos. Es importante resaltar que la composición específica de la mezcla reivindicada concede efectos ventajosos para la extracción de la costra, como una captura eficiente tanto de residuos sólidos como de componentes a base de petróleo, lo cual evita futuros problemas de adhesión de la lechada de cemento. Adicionalmente, la mezcla de la presente invención también tiene un efecto sobre la lechada de cemento, aumentando su resistencia a la degradación. Tales propiedades y resultados, los cuales están explicados en la descripción de la presente solicitud y demostrado mediante los datos comparativos presentados en los ejemplos, son producidas por la formulación específica de la mezcla reivindicada. Por lo tanto, se considera que la presente invención se refiere a una composición específica que ofrece un efecto técnico ventajoso.

Por consiguiente, a la luz de los nuevos capítulos descriptivo y reivindicatorio y de los argumentos presentados, respetuosamente solicitamos el retiro de las objeciones a la presente solicitud, ya que la invención cumple con los requisitos de novedad, nivel inventivo y aplicación industrial establecidos en la Decisión 486.

De la Señora Jefe,

Atentamente,



CARLOS HUMBERTO PALACIO EASTMAN

T.P. No. 62.154 del C.S.J.

C.C. 79.311.882 de Usaquén

Carrera 7 No. 71-21, Torre B, Of. 402

Bogotá, 16 de marzo de 2009

MXB/DMS

Anexos

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 mojada con 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 es mojabable con 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 mojabable 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 mojar 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 tratar 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 tratar 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 tratar 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 mojar 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 tensoactivo 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 tensoactivo 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 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 mojabilidad 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 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 de 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, al permitir mojar 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 relacionados 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

12

capacidad de mojar el 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 tens oactivo 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 2 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

158
13

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
-------	---------	---------------------	-------------

159
64

1		30	-
2	Queroseno	60	-
3	Xileno	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

161
16

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 mojabilidad 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

MT = cemento
CL = dispersante
FL = aditivo de control
FP = retardante
R21L = aditivo
S-8 = aditivo

162
17

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 presente invención para verificar su adherencia a la pared del pozo y otras propiedades durante el fraguado. La Figura 10 muestra una prueba de diagráfia en la cual se muestran en la parte izquierda, las condiciones de prueba y en la parte derecha, los resultados obtenidos. Queda claro que la lechada de cemento

8. Una mezcla de tensoactivos para tratar los pozos, que comprende:
un primer tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre 10 y 15;
un segundo tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre 2 y 6; y
un tensoactivo aniónico, donde el primer y el segundo tensoactivo no iónico comprende tridecanol etoxilado.
9. La mezcla de tensoactivos de la reivindicación 8, 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.
10. Una mezcla de tensoactivos para tratar los pozos, que comprende: Una mezcla de tensoactivos para tratar los pozos, que comprende:
un primer tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre 10 y 15;
un segundo tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre 2 y 6; y
un tensoactivo aniónico, donde las concentraciones de los componentes de la mezcla es como sigue: primer tensoactivo no iónico entre 0.1 y 12.0 % por vol., segundo tensoactivo no iónico entre 0.1 y 4.0 % por vol., y el tensoactivo aniónico entre 0.1 y 6.0 % por vol..
11. Un método para fabricar a una mezcla de tensoactivos para tratar los pozos, que comprende los pasos de:
proveer un fluido de base;
mezclar un primer tensoactivo no iónico con un EHL de entre 10 y 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 2 y 6 con la segunda mezcla para formar la mezcla de tensoactivos, donde las concentraciones de los componentes de la mezcla son como sigue: primer tensoactivo no iónico entre 0.1 y 12.0 % por vol., segundo tensoactivo no iónico entre 0.1 y 4.0 % por vol., y el tensoactivo aniónico entre 0.1 y 6.0 % por vol.
12. El método de la reivindicación 11, donde el primer tensoactivo no iónico y

De acuerdo con una realización más, nuestra invención suministra además un Fluido de Corte u otro Lubricante que comprende un Surfactante Estructurado acuoso y que contiene aditivos inhibidores del desgaste o promotores de la lubricidad.

De acuerdo con una realización más, nuestra invención suministra un Fluido de transferencia de Calor que comprende un sólido en partículas, que tiene una elevada capacidad específica de calor tal como un ferrofósforo.

Las composiciones de la invención contienen preferentemente al menos 3%, más frecuentemente al menos 4%, p.e. al menos 5% en peso de surfactantes. Los surfactantes pueden constituir hasta alrededor de 35% en peso de la composición, aunque nosotros preferimos por razones tanto económicas como ecológicas usar concentraciones inferiores, p.e. menos de 30%, más usualmente menos de 25%, preferentemente menos de 20%, p.e. 10 a 15% en peso.

El surfactante puede por ejemplo constar sustancialmente de al menos una sustancia soluble en agua de unos ácidos sulfónico o sulfúrico mono esterificado, p.e. sulfonato de alquilbenceno, sulfato de alquilo, sulfato de alquil éter, sulfonato de olefina, sulfonato de alcano, sulfato de alquifenol, sulfato de alquifenol éter, sulfato de alquiletanolamina, sulfato de alquiletanolamina éter, o alfa sulfo ácidos grasos o sus ésteres teniendo cada uno al menos un grupo alquilo o alqueno de desde 8 hasta 22, más frecuentemente 10 a 20, átomos de carbono alifático. Los dichos grupos alquilo o alqueno son preferentemente grupos primarios de cadena recta pero pueden ser opcionalmente grupos secundarios, o de cadena ramificada. La expresión "éter" aquí antes se refiere a grupos oxialquilínicos y homo- y mezcla polioxialquileno tal como polioxietileno, polioxipropileno, glicerilo y grupos mezcla polioxietileno-oxipropileno o grupos mezcla gliceril-oxietileno, gliceril-oxipropileno, o grupos gliceril-oxietileno-oxipropileno, conteniendo típicamente desde 1 hasta 20 grupos oxialquilínicos. Por ejemplo, los surfactantes sulfonados o sulfatados pueden ser dodecil benceno sulfonato sódico, hexadecil benceno sulfonato potásico, dodecil dimetil benceno sulfonato sódico, lauril sulfato sódico, sebo sulfato sódico, oetil sulfato potásico, lauril monoetoxi sulfato amónico, o oetil 10 mol etoxilato sulfato de monoetanolamina.

Otros surfactantes aniónicos útiles de acuerdo con la presente invención incluyen sulfosuccinatos alquil grasos, sulfosuccinatos éter alquil grasos, sulfosuccinatos alquil grasos, sulfosuccinatos éter alquil grasos, acil sarcosinatos, acil lauridos, isetonatos, jabones como estearatos, palmíatos, resinatos, oleatos, lineolatos, jabones de resina y alquil éter carboxilatos y saponinas. Pueden también usarse ésteres fosfato aniónicos incluyendo surfactantes naturales como lecitina. En cada caso el surfactante aniónico contiene típicamente al menos una cadena hidrocarbonada alifática que tiene desde 8 hasta 22, preferentemente 10 a 20 átomos de carbono, normalmente un promedio de 12 a 18 átomos de carbono, un grupo ácido ionizable como un sulfo-, sulfato ácido, carboxi, fosfono- ó grupo fosfato ácido, y, en el caso de éteres, uno o más grupos glicerilo y/o desde 1 hasta 20 grupos etilénico y/o propilénico.

Los surfactantes aniónicos preferidos son sales sódicas. Otras sales de interés comercial incluyen las de potasio, litio, calcio, magnesio, amonio, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, y alquil aminas que contienen hasta siete átomos de carbono alifático, como isopropilamina.

Los surfactantes contienen preferentemente o constan de surfactantes no iónicos. Los surfactantes no iónicos pueden ser p.e. una alcanolamida C₁₀₋₂₂ de una mono o di-alcanolamina inferior, como coco o sebo monoetanolamida o dietanolamida. Otros surfactantes no iónicos que pueden estar presentes opcionalmente, incluyen alcohóles etoxilados, ácidos carboxílicos etoxilados, aminas etoxiladas, alquilolamidas etoxiladas, alquilfenoles etoxilados, gliceril ésteres etoxilados, sorbitán ésteres etoxilados, ésteres fosfóricos etoxilados, y los analogos propoxilados, butoxilados y mezclas etoxi/propoxi y/o butoxi de todos los ante dichos etoxilados no iónicos, conteniendo todos un grupo alquilo o alqueno C₈₋₂₂ y hasta 20 etilénico y/o grupos propilénico y/o butilénico, y cualquier otro surfactante no iónico que se ha incorporado hasta aquí en composiciones de detergente en polvo o líquido, p.e. óxidos de amina. Los últimos tienen típicamente al menos un grupo alquilo o alqueno C₈₋₂₂, preferentemente C₁₀₋₂₀ y hasta dos grupos alquilo inferiores (p.e. C₁₋₄, preferentemente C₁₋₂).

Los no iónicos preferidos para nuestra invención son por ejemplo los que tienen un intervalo HLB de 2-18, p.e. 8-18.

Nuestras composiciones pueden contener surfactantes catiónicos, que incluyen aminas cuaternarias que tienen al menos un grupo alquilo o alqueno de cadena larga (p.e. C₁₂₋₂₂ típicamente C₁₆₋₂₀) opcionalmente un grupo bencilo y el resto de los cuatro grupos sustituyentes alquilo de cadena corta (p.e. C₁₋₄). También incluyen imidazolininas e imidazolininas cuaternizadas que tienen al menos un grupo

alquilo o alqueno de cadena larga, y amido aminas y amido aminas cuaternizadas que tienen al menos un grupo alquilo o alqueno de cadena larga. Los surfactantes cuaternizados son todos normalmente sales de aniones que imparten un grado de solubilidad en agua como formiato, acetato, lactato, tartrato, cloruro, metosulfato, etosulfato, sulfato o nitrato. Especialmente efectivos como Lubricantes son los surfactantes catiónicos que tienen dos alquilos grasos de cadena larga, p.e. grupos sebo, tales como sales de bis seboil amonio cuaternario e imidazolinio.

Composiciones de nuestra invención pueden contener también uno o más surfactantes anfóteros, que incluyen betainas, sulfobetainas y fosfobetainas formadas haciendo reaccionar un compuesto de nitrógeno terciario adecuado que tiene un grupo alquilo o alqueno de cadena larga con el reactivo apropiado, tal como ácido cloroacético o propano sulfona. Ejemplos de compuestos que contienen nitrógeno terciario adecuado incluyen: aminas terciarias que tienen uno o dos grupos alquilo o alqueno de cadena larga y opcionalmente un grupo bencilo, siendo cualquiera otro sustituyente un grupo alquilo de cadena corta; imidazolininas con uno o dos grupos alquilo o alqueno de cadena larga y amidoaminas con uno o dos grupos alquilo o alqueno de cadena larga. Generalmente los surfactantes anfóteros son menos preferibles que los surfactantes no iónicos, o aniónicos.

Los tipos de surfactantes específicos descritos antes son solamente como ejemplos de los surfactantes más comunes adecuados para su uso de acuerdo con la invención. Puede incluirse cualquier surfactante. Una descripción más completa de los principales tipos de surfactantes que están disponibles comercialmente se da en "Surface Active Agents and Detergents" por Schwartz Perry y Herch.

Generalmente preferimos que los surfactantes para uso según nuestra invención sean sustancialmente no tóxicos, especialmente para la vida marítima, también preferimos que los surfactantes sean sustancialmente estables a temperaturas por encima de 100°C, preferentemente por encima de 120°C, especialmente por encima de 150°C y, p.e. para aplicaciones de perforación profunda, por encima de 180°C.

Los compuestos Electrólitos disueltos son componentes fuertemente preferidos de nuestras composiciones. Aunque es posible preparar Surfactantes Estructurados en ausencia de Electrólito, si la concentración de surfactantes es lo bastante elevada, la movilidad de tales sistemas es a menudo insuficiente a no ser que se haya elegido el surfactante con gran cuidado. La adición de Electrólito permite la preparación de Surfactantes Estructurados móviles conteniendo concentraciones de surfactantes relativamente bajas.

Electrólitos adecuados incluyen las sales solubles en agua de metal alcalino, amonio y metal alcalinotérreo de los ácidos minerales fuertes. Son particularmente preferidas las sales de sodio y potasio especialmente los cloruros. Sin embargo, pueden estar presentes también sales de litio, calcio y magnesio. Entre las sales que son útiles pueden incluirse los fosfatos, nitratos, bromuros, fluoruros, fosfatos condensados, fosfonatos, acetatos, formiatos y citratos. A menudo es particularmente conveniente, en el caso de Fluidos de Perforación preparar la composición diluyendo un concentrado de surfactante en el sitio con salmuera natural que se de localmente (p.e. agua de mar en caso de operaciones costa afuera). Esta puede usarse para proporcionar todo o parte del contenido en Electrólito del Fluido de Perforación.

El Electrólito puede estar presente en concentraciones hasta la de saturación. Típicamente a menor cantidad de surfactante presente, más Electrólito se requerirá para formar una estructura capaz de soportar materiales sólidos. Nosotros preferimos generalmente usar concentraciones superiores de Electrólito y concentraciones inferiores de surfactantes, y elegir los Electrólitos más baratos por razones económicas. Así el electrolito debería estar normalmente presente en una concentración de al menos 0,1% en peso basado en el peso total de la composición, más usualmente al menos 0,5% p.e. más de 0,75%, preferentemente más de 1%. Normalmente la concentración es inferior al 30%, más usualmente menos de 10%, p.e. menos de 8% en peso. Típicamente la concentración está entre 1% y 5%.

La concentración máxima de electrolito depende, entre otras cosas, del tipo de estructura, y de la viscosidad requerida así como de consideraciones de coste. Nosotros preferimos formar composiciones Esferulíticas como las descritas en nuestra solicitud GB-A-2.153.380 con el fin de obtener un equilibrio satisfactorio entre movilidad y carga elevada de sólidos en suspensión. La concentración óptima de Electrólito para cualquier tipo y cantidad de surfactante se puede averiguar como se describe en nuestra solicitud mencionada antes observando la variación en conductividad eléctrica con el incremento de la concentración de Electrólito hasta que se observa el primer mínimo de conductividad. Se pueden preparar muestras y ensayarlas por centrifugación durante 90 minutos a 20.000 G, ajustando la concentración de Electrólito para obtener un medio suspensor que no se separe en dos fases en la centrifuga.

Preferentemente la concentración de Electrólito se ajusta para dar una composición que no se sedi-

"Fase Lamelar" significa un sólido hidratado, o una fase de cristal líquido en la cual una pluralidad de Bicapas se colocan en una disposición esencialmente paralela de extensión indefinida, separadas por capas de agua o una disolución acuosa, y que tienen un espaciado de la matriz cristalina suficientemente regular de alrededor de 25 a alrededor de 150 nm para ser fácilmente detectables mediante dispersión neutrónica o difracción de rayos X cuando está presente como una proporción sustancial de una composición. La expresión como se utiliza aquí excluye Vesículas Múltiples concéntricas.

La fase "G" se refiere a una Fase Lamelar de cristal líquido, del tipo también conocido en la literatura como fase "limpia" o fase "lamelar". La fase "G" para cualquier surfactante o mezcla de surfactante dada normalmente existe en un intervalo reducido de concentraciones. Las fases "G" puras se pueden identificar normalmente mediante el examen de una muestra bajo un microscopio polarizador, entre polarizadores cruzados. Las texturas características se observan de acuerdo al artículo clásico de Rosevear, JAOCS Vol. 31 P628 (1954) o en J. Colloid and Interfacial Science, Vol. 20 n° 4, P.500 (1969). Las fases "G" normalmente exhiben un espaciado repetitivo de 50 a 70 nm, en espectros de difracción de rayos X o de dispersión neutrónica. "Fase G Expandida" significa una fase "G" con un espaciado repetitivo de 110 a 150 nm.

"Fase G Esférica" significa Vesículas Múltiples formadas a partir de capas huecas esencialmente concéntricas de Bicapa de surfactante alternando con fase acuosa con un espaciado de fase "G" o fase G Expandida. Las fases G típicamente convencionales pueden contener una proporción minoritaria de fase G Esférica.

"Lejía" significa una fase líquida acuosa que contiene Electrolito, cuya fase se separa de, o está interdispersa con, una segunda fase líquida que contiene más Ingrediente Activo y menos Electrolito que la fase Lejía.

"Composición Lamelar" significa una composición en la cual una parte mayoritaria del surfactante está presente como Fase Lamelar, o en la cual el principal factor que inhibe la sedimentación es una Fase Lamelar. "Composición Esferulítica" significa una composición en la cual una parte mayoritaria del surfactante está presente como una fase G esférica, o la cual está estabilizada principalmente contra la sedimentación mediante una fase G Esférica.

"Surfactante Estructurado" significa una composición fluida que tiene una viscosidad dependiente de la cizalla y propiedades de suspensión de sólido y que contiene una mesofase surfactante, que puede dispersarse opcionalmente en, o estar interdispersa con una fase acuosa que es típicamente una fase Lejía. La mesofase puede, por ejemplo, contener una fase G, Esferulitas, especialmente fase G Esférica, o un sólido hidratado Lamelar.

"Agente Pesante" significa un mineral en partículas insoluble en agua que tiene una densidad específica superior a 3.5 y preferentemente superior a 4, p.e. barita o hematita.

"Lodo de Perforación" es un Fluido de Perforación que contiene partículas minerales en suspensión, como detritos de roca y/o Agentes Pesantes.

Un problema general con los Fluidos Funcionales es que en la mayoría de ocasiones contienen aceite mineral, que es un contaminante y peligro de incendio potenciales. Nuestra invención trata de una solución a este problema que implica el uso de Surfactantes Estructurados acuosos, que generalmente son más aceptables medioambientalmente que los aceites minerales, no presentan un peligro de incendio, y sin embargo pueden poseer propiedades físicas y estabilidad química iguales o superiores.

Esta invención es de particular importancia en la provisión de Lodos de Perforación.

Los Fluidos de Perforación en los pozos de petróleo se bombean normalmente de forma continua a lo largo del vástago de perforación, a través de aperturas en la broca de perforación y luego son forzados a la superficie a través del espacio anular entre el vástago de perforación y el lateral del pozo, llevando detritos de roca en suspensión. En la superficie los detritos se separan del Lodo de Perforación y el último se recicla entonces. Antes de cementar, el lodo se sustituye por un Fluido Espaciador que transporta las partículas sueltas del pozo y deja una superficie limpia mojada con agua para prestar una buena unión con el cemento.

Ciertas rocas causan problemas particulares durante la perforación o excavación, debido a su tenden-

cia a desintegrarse en el Fluido de Perforación formando finos que son muy difíciles de separar del fluido y se acumulan rápidamente en la corriente de reciclo causando un aumento de viscosidad. La principal entre las rocas problemáticas es la pizarra que generalmente se desintegra en presencia de agua.

Un Fluido de Perforación aceptable necesita tener una viscosidad que es lo suficientemente baja bajo condiciones de cizalla para fluir fácilmente, pero también tiene que poseer propiedades de suspensión de sólidos. Para conseguir estos requerimientos en conflicto normalmente se requiere un fluido tixotrópico. Además no debe causar rotura excesiva de rocas como pizarra. Si ha de ser útil para perforado profundo, el fluido debe ser estable térmicamente, y es importante evitar una pérdida excesiva de fluido hacia la formación.

Hasta ahora casi siempre se han conseguido estos requerimientos utilizando bien aceite o una emulsión de aceite en agua como Fluido de Perforación. El aceite recubre las partículas de pizarra y las protege del contacto con el agua, inhibiendo así su desintegración. Sin embargo, esto a su vez crea un problema medioambiental, especialmente en operaciones de perforación costa afuera, cuando se desechan los detritos de roca. Para evitar una contaminación importante el aceite se debe limpiar de los detritos, antes de poder ser vertidos. Es difícil y caro reducir la contaminación por aceite a los niveles permitidos actualmente, pero incluso estas pequeñas cantidades de aceite residual son ecológicamente indeseables, y existe presión para sustituir por completo los fluidos de perforación basados en aceite.

La alternativa de utilizar disoluciones acuosas conteniendo agentes poliméricos suspensores o dispersantes y/o bentonita para suspender los detritos de roca es menos dañina para el medio ambiente, y puede ser algo más barata que el uso de lodos basados en aceite, pero solamente para perforación poco profunda, y donde la formación no presente problemas especiales. Para perforación profunda o para perforación, o excavación, a través de formaciones problemáticas como pizarra, que se encuentra muy a menudo en perforación y excavación de pozos de petróleo, tales fluidos acuosos baratos son inadecuados. Tienen una estabilidad térmica insuficiente para soportar las altas temperaturas de formaciones profundas y causan la rotura de la pizarra. Su lubricidad generalmente es también inferior a la de los lodos basados en aceite.

Se han hecho intentos para mejorar el funcionamiento de Fluidos de Perforación acuosos con una diversidad de aditivos especiales como agentes de recubrimiento poliméricos, y concentraciones elevadas de Electrolito para ayudar a estabilizar la pizarra. Estos han aumentado sustancialmente el coste del lodo, pero no han tenido éxito en aportar un fluido acuoso con un funcionamiento adecuado para sustituir los lodos basados en aceite para perforación profunda. Sin embargo, la presión medioambiental está forzando cada vez más a las compañías de petróleo a adoptar fluidos basados en agua relativamente caros y técnicamente inferiores en lugar de los lodos convencionales basados en aceite.

Los Fluidos de Corte se aplican normalmente a las superficies metálicas para enfriar y lubricar las brocas de taladro y herramientas de corte, como sierras, tornos, estampadoras, prensas, piedras de esmeril, abocardadoras y punzonadoras, y para eliminar limaduras del trabajo. El Fluido de Corte es normalmente una emulsión de aceite en agua, y contiene diversos aditivos para mejorar lubricidad y prevenir daño por desgaste a la superficie de trabajo. Un problema común con Fluidos de Corte es la incidencia prevalente de dermatitis entre los trabajadores que los manejan normalmente, debido a los aditivos y/o al aceite. La presencia del aceite puede ser también indeseable medioambientalmente. Hay problemas medioambientales similares asociados con otros Fluidos Funcionales, incluyendo Lubricantes convencionales y Fluidos Hidráulicos de aceite mineral. Dan también lugar a riesgo de incendio.

La técnica de formular detergentes para lavado y preparaciones de limpieza semejantes está alejada de la técnica de formular Lubricantes y Fluidos Hidráulicos. Los problemas a superar en las dos técnicas no son generalmente similares. Sin embargo, hemos notado que las preparaciones de limpieza líquidas requieren a menudo la presencia de sólidos en suspensión. Por ejemplo, las cremas frotadoras para superficies duras requieren la presencia de abrasivos y los detergentes efectivos de lavado requieren cargas con buena relación costo eficacia, que sean relativamente poco solubles o insolubles en agua. Estos problemas se han resuelto empleando la interacción entre Electrolitos y surfactantes para proporcionar estructuras suspensoras de sólidos basadas en dispersiones tixotrópicas o interdispersiones de mesofases surfactantes con soluciones acuosas de Electrolitos.

La patente de Gran Bretaña 2.123.846 describe el uso de surfactante Lamelar interdisperso con una disolución de Electrolito en un detergente de lavado líquido. Una estructura diferente, también mencionada en la Patente de Gran Bretaña 2.123.846, y presente, aunque no identificada específicamente, en formulaciones de ejemplo en un número de otras publicaciones, comprende una disposición de Esferulitas, cada una con una pluralidad de capas concéntricas de surfactante alternando con capas de disolución de



US006090754A

United States Patent [19]

Chan et al.

[11] **Patent Number:** 6,090,754[45] **Date of Patent:** *Jul. 18, 2000[54] **SURFACTANT BLENDS FOR WELL OPERATION**[75] Inventors: **Albert F. Chan, Plano; Kieu T. Ly, Richardson, both of Tex.**[73] Assignee: **Atlantic Richfield Company, Los Angeles, Calif.**

[*] Notice: This patent is subject to a terminal disclaimer.

5,374,361	12/1994	Chan	507/211
5,458,197	10/1995	Chan	166/304
5,466,746	11/1995	Geck et al.	524/837
5,605,651	2/1997	Balzer	516/72
5,627,144	5/1997	Urfer et al.	507/211
5,663,137	9/1997	Giesen et al.	510/470
5,830,831	11/1998	Chan et al.	507/211

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

WO 86/06404 11/1996 WIPO.

OTHER PUBLICATIONS

"Interfacial Tensions and Solubilizing Ability of a Micro-emulsion Phase That Coexists With Oil Brine", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 71, No. 2, Sep. (1979).

SPE 25181 "Surfactants: Additives to Improve the Performance Properties of Cements" by K.M. Cowan, Shell Development Co., and Larry Eoff, Halliburton Services, Society of Petroleum Engineers, Inc. (1993).

"Product Line of Sugar Lipids", Simusol * SL, Seppic, Inc., 30, Two Bridges Rd., Suite 225, Fairfield, New Jersey 07006, U.S.A., (1993).

Primary Examiner—Philip Tucker*Attorney, Agent, or Firm*—F. Lindsey Scott**Related U.S. Application Data**

[60] Continuation-in-part of application No. 08/746,790, Nov. 15, 1996, Pat. No. 5,830,831, which is a division of application No. 08/439,162, May 11, 1995, abandoned.

[51] Int. Cl.⁷ C09K 7/02; C09K 7/06; B01J 13/00

[52] U.S. Cl. 507/110; 507/211; 516/28; 516/30; 516/72; 516/76

[58] Field of Search 507/110, 211; 252/312; 516/28, 30, 72, 76

References Cited**U.S. PATENT DOCUMENTS**

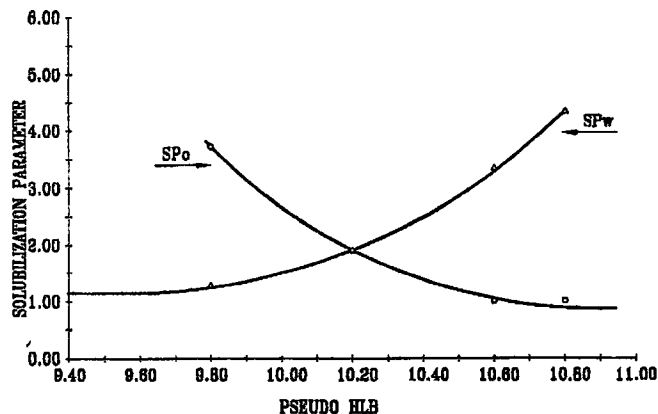
3,070,162	12/1962	Barnard, Jr.	166/38
3,529,666	9/1970	Crowe	166/300
3,653,441	4/1972	Tuttle	166/291
3,756,319	9/1973	Holm et al.	166/304
3,884,302	5/1975	Messenger	166/291
4,423,781	1/1984	Thomas	166/312
4,528,106	7/1985	Grolitzer	252/8.55 D
4,565,647	1/1986	Llenado	252/354
4,648,453	3/1987	Nagra et al.	166/281
4,681,164	7/1987	Stacks	166/304
4,856,589	8/1989	Kuhlman et al.	507/211
4,985,154	1/1991	Balzer et al.	507/211
5,030,366	7/1991	Wilson et al.	252/8.551
5,164,116	11/1992	Berkhof et al.	252/331
5,221,343	6/1993	Grauer et al.	106/729
5,268,126	12/1993	Balzer	516/72

[57] **ABSTRACT**

Surfactant compositions for wellbore operations consisting essentially of a first surfactant selected from the group consisting of alkyl polyglycosides containing alkyl groups containing an odd number of carbon atoms from about 9 to about 13 carbon atoms and a second surfactant selected from the group consisting of alkyl polyglycosides containing alkyl groups containing from about 12 to about 18 carbon atoms and a third surfactant selected from the group consisting of linear ethoxylated alcohols containing from about 8 to 12 carbon atoms and from about 2 to about 8 ethylene oxide groups and a method for formulating such surfactant compositions.

14 Claims, 3 Drawing Sheets

SL 11 + N81-2.5 SYSTEM AT 130°F



SURFACTANT BLENDS FOR WELL OPERATION

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

This application is a continuation-in-part of U.S. Ser. No. 08/746,790 entitled "Surfactant Blends for Well Operations", filed Nov. 15, 1996 now U.S. Pat. No. 5,830, 831 by Albert F. Chan and Kieu T. Ly which is a divisional of U.S. Ser. No. 08/439,162, entitled "Surfactant Blends for Well Operations", filed by Albert F. Chan and Kieu T. Ly, May 11, 1995, now abandoned.

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

The present invention pertains to surfactant compositions for wellbore operations and methods for formulating such compositions from alkyl polyglycoside surfactants and linear ethoxylated alcohol surfactants which form Winsor type III microemulsions, in selected oil/water systems and which are particularly useful in wellbore operations.

2. Background

The failure to perform an effective cleanout operation during drilling or workover of an oil or gas well, or an acidizing treatment of a formation interval, or to establish a bond between a cement composition and a wellbore wall or a casing or tubing can cause undesirable results in oil and gas well operations. For example, failure to perform an effective cleanout operation during drilling or workover of an oil well can result in contamination and plugging of an earth formation from which fluids are desired to be produced. Moreover, during an acidizing treatment of an earth formation to make the formation more productive, if oil based contaminants in the formation interval adjacent to a wellbore are not removed therefrom the effectiveness of the acidizing treatment can be substantially reduced. Still further, ineffective cleaning of a wellbore wall, including a casing, liner or tubing string, can result in a poor cement bond during cementing operations thereby allowing an undesirable flow of fluids along the wellbore or a failure to stabilize the casing in the wellbore. The cost of remedial action for any of the above-mentioned failures can be substantial in both onshore and offshore well operations. Moreover, contamination of a formation interval with unwanted oil based materials can be ruinous.

U.S. Pat. No. 5,374,361, issued Dec. 20, 1994 to Albert F. Chan, is directed to providing an improved method of removing oil based material from a wellbore using a washing composition containing an alkyl polyglycoside surfactant which comprises 1.0% to 10.0% by weight of the composition and with a co-surfactant selected from a group consisting of linear alkyl ethoxylate and alkyl phenol ethoxylate. Still further, U.S. Pat. No. 5,458,197, issued Oct. 17, 1995 to Albert F. Chan is directed to improved cleanout systems for wellbores using alkyl polyglycoside surfactants. Both these patents are hereby incorporated in their entirety by reference. Notwithstanding the improvements in well cleanout operations described and claimed in these patents, there has been a need to provide a cleanout composition which has suitable characteristics for solubilizing substantially all of the oil based materials expected to come into contact with the composition. Moreover, this solubilization characteristic should be substantial while providing a range of a hydrophilic-lipophilic balance of the composition as broad as possible. Since, for example, the salinity of fluids present in a well and an adjacent earth formation may vary

considerably. Accordingly, the range of the microemulsion formed by the surfactant solution, as a function of the hydrophilic-lipophilic balance (HLB) is desired to be made as broad as possible.

Alkyl polyglycoside surfactants in electrolyte solutions having a pH of about 4.0 or less have good wettablity, suspension of contaminant particles and solubilization of oily coatings on surfaces. The acidic nature of cleaning solutions of this type is such as to also show a distinct capability of dissolving carbonate and calcite scales and iron oxide. Solutions of alkyl polyglycoside surfactants, in combination with caustic materials such as sodium hydroxide and potassium hydroxide, are also particularly effective in removing oil based drilling fluids, pipe thread sealant and lubricant materials and other oil based contaminants found in wellbores, including diesel oil, mineral oil, synthetic oils and crude oil as well as other naturally occurring hydrocarbon substances. Alkyl polyglycoside surfactants remain very surface active at relatively high pH and therefore can be used effectively as wetting, dispersing and/or emulsifying agents in a caustic environment, such as encountered in cement slurries, for example. Moreover, alkyl polyglycoside surfactants remain active at relatively high temperatures, up to about 350° F., for example, because alkyl polyglycoside molecules have a superior hydrogen bonding capability as compared with other typical nonionic surfactants such as ethoxylated alcohols.

The oil soluble portion of alkyl polyglycoside surfactants may be controlled by the alkyl chain length which can be varied from about C4 to about C20. Each saccharide group is believed to be equivalent to five to seven ethylene oxide groups in ethoxylated alcohol surfactants and is therefore very effective in rendering water soluble properties to alkyl polyglycoside surfactants even at high temperatures and the high salinity and hardness conditions found in sea water and subsurface brines, for example. Moreover, since oil, brine and the above-mentioned contaminants are usually present in an oil well, for example, it is desirable to provide an alkyl polyglycoside composition for well cleanout and formation interval decontamination, which exhibits very low interfacial tension and forms a Winsor-type III microemulsion over the broad temperature ranges typically encountered in both shallow and deep oil and gas wells.

Still further, since the temperature or the salinity of fluids present in a well may vary considerably, the range of the microemulsion formed by a surfactant composition, as a function of the HLB is, as mentioned previously, desired to be made as broad as possible. Additionally, the breadth of the middle-phase or Winsor Type III microemulsion, as a function of the HLB number is also desired to be made as broad as possible.

Although alkyl polyglycoside surfactants have become popular in various detergent compositions, primarily directed to institutional and household cleaning products which are not exposed to the extremes encountered in wellbore cleanout processes, these products have been developed with relatively short alkyl chain length surfactants from C4 to C10 which do not provide sufficient emulsifying properties to emulsify oils frequently found in wellbores. On the other hand, relatively long alkyl chain length surfactants such as C16 to C18 which do not provide sufficient wetting properties have been used in emulsified cosmetic cleansing products. Further the longer alkyl chain length alkyl polyglycosides, especially the polyglycosides containing an even number of carbon atoms, are surfactants which are too viscous for convenient mixing to provide surfactants to meet varied wellbore conditions. The compo-

sitions with the shorter alkyl chain lengths act as good hydrotropes or wetting agents and the compositions with the longer alkyl chain lengths have good emulsifying properties, but none of these commercially available compositions, used alone, are deemed optimal for conditions wherein a relatively broad range of salinity of wellbore fluids and a relatively broad operating temperature range are encountered. Accordingly, there has been a pressing need to develop improvements in alkyl polyglycoside surfactant compositions used generally in the methods and systems described in earlier patents as well as in other well operations and related activities wherein oil based contaminants commonly found in wells are present and are desirably removed.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides improved surfactant compositions, particularly useful in well operations, including wellbore cleanout, cementing, and formation interval acidizing, in connection with the production of oil and gas from such wells which are particularly adapted for removal of oil based drilling fluids, pipe thread sealant and lubricant materials, crude oil and other organic or oil based materials present in wellbores and near formation intervals during drilling and completion processes. The improved surfactant composition consists essentially of a first surfactant selected from the group consisting of alkyl polyglycosides selected from the group consisting of alkyl polyglycosides containing alkyl groups containing an odd number of carbon atoms from about 9 to about 13 and having an oligomer distribution from 1 to 12 and a second surfactant selected from the group consisting of alkyl polyglycosides containing alkyl groups containing from about 12 to about 18 carbon atoms and having an oligomer distribution from 1 to 12 and a third surfactant selected from the group consisting of linear ethoxylated alcohols containing from about 8 to about 12 carbon atoms and from about 2 to about 8 ethylene oxide groups.

Still further, the invention comprises a method for formulating surfactant compositions particularly useful in well operations which are made up of a blend of the first surfactant, the second surfactant and the third surfactant which provide improved ranges of solubilization and hydrophilic-lipophilic balance for specific oil/water systems.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 is a diagram of the molecular structure of an alkyl polyglycoside;

FIGS. 2(a) through 2(d) shows four oil/water systems including Type I, Type II and Type III microemulsions; and

FIGS. 3 through 6 are diagrams showing the solubilization parameters of oil and water as a function of a pseudo hydrophilic-lipophilic balance (PILB) number for a type III microemulsion by several exemplary surfactant compositions in accordance with the invention.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

Alkyl polyglycoside surfactants consist of a polar glucose head and an organic carbon chain off of the hemiacetal linkage. A representation of the molecule is shown in FIG. 1. There are two ether oxygens and three hydroxyl groups per glucose unit, plus a terminal hydroxyl group. The lipophilic portion of the molecule resides in the alkyl chain R. R can be a linear or branched alkyl chain containing from 4 to 20 carbon atoms. The polymerization reaction can provide oligomer distributions from x=0 to x=11.

Generally, alkyl polyglycoside surfactants have no cloud point limitation as do ethoxylated alcohols. Moreover, ethoxylated alcohol surfactants are sensitive to temperature variation as normally encountered in wellbore operations, and they are subject to a narrowing of the Winsor type III microemulsion range and become more oil soluble and oil-like at temperature gradients normally encountered in wellbore operations (for example, 60° F. to about 350° F.). In this regard surfactant solutions which comprise substantially ethoxylated alcohols have not been highly successful in completely cleaning out a wellbore to remove oil based drilling fluids as well as hydrocarbon based pipe sealants and lubricants which remain in a well in significant quantities upon completion of the installation of the casing as well as the production or working tubing strings. It has been determined that the removal of these materials from the wellbore usually improves fluid production from an oil well.

It is not unusual that the fluid remaining in a wellbore upon completion of the drilling and casing installation process can contain a significant amount of brine. Accordingly, when the cleaning process is to be carried out it is also desirable to provide a cleaning solution which is stable over a relatively wide range of temperatures, is tolerant of both caustic and acidic fluid compositions, which may be used to facilitate the cleaning process and which is tolerant of a relatively wide range of salinity of the fluids to be displaced from the well. The compositions in accordance with the present invention exhibit a Winsor type III or so-called middle-phase microemulsion which actually expands its breadth, as a function of HLB number with increasing temperature rather than decreasing in breadth. Winsor type III or middle-phase microemulsions are discussed in more detail in "Micellization, Solubilization, and Microemulsions", Volume 2, K. L. Mittal, Plenum Press, New York, 1977.

In FIG. 2 Type I, Type II and Type III microemulsions are shown. FIG. 2(a) shows oil (o) and water (w) containing surfactants in a container 10 to a level 11 and having an interface 12. In FIG. 2(b) a Type I microemulsion 13 which is an oil-in-water microemulsion is shown below an excess oil layer. Such microemulsions are water soluble and contain quantities of solubilized oil as shown by the level of the new interface 12' which is above the original interface 12. In FIG. 2(c) a Type II microemulsion 14 which is a water-in-oil microemulsion is shown above an excess water layer. Such microemulsions are oil soluble and contain quantities of solubilized water as shown by the level of new interface 12' which is below the original interface 12. FIG. 2(d) shows a Type III microemulsion 15 which is located between the oil and water phases and extends above and below original interface 12. Such Type III microemulsions are preferred for wellbore operations since their interfacial tensions and solubilization properties toward both oil and/or water can greatly facilitate the removal of both from the wellbore during cleaning operations.

Moreover, alkyl polyglycoside surfactants have been discovered to provide superior wetting of particulate components of cement slurries and the like. This wettablity agency characteristic of alkyl polyglycoside surfactants enhances the completeness of hydration of the cement particles and thereby generates greater strength and better bonding of the cement to the wellbore walls. In accordance with the invention, an alkyl polyglycoside composition is selected which will provide a Winsor type I microemulsion in a Winsor type III phase environment system. In other words, the invention contemplates the provision of an alkyl polyglycoside surfactant blend that will produce a middle-phase

microemulsion within a particular range of hydrophilic-lipophile balance number and this HLB number will then be increased by modifying the blend to provide a Winsor type I microemulsion. These blended alkyl polyglycoside surfactants of higher HLB number will then be used for wetting applications such as inclusion in a cement slurry and the like.

The present invention contemplates that linear alkyl ethoxylated alcohol cosurfactants may be provided in the surfactant composition wherein the ethoxylated alcohol cosurfactant's alkyl chain length varies from C_6 to C_{12} and preferably from about C_8 to C_{12} and the ethylene oxide groups in combination with the alkyl chain lengths provide an HLB number in the range of about 4.0 to 12.0 and preferably from about 8.0 to about 11.0.

In developing a surfactant composition in accordance with the present invention the solubilization parameter, which is described hereinbelow, for solubilizing substantially all oil in the environment in which the composition is to be used, does not need to be any greater than that which can be determined by testing a sample of the fluid to be cleaned or removed from the area in question. This may be predetermined by determining the concentration of oil based materials, for example, by determining the concentration of oil based contaminants in a formation to be acidized (from a core sample of the formation material), or by determining the concentration of oil based contaminants occupying the well annulus to be cemented by an improved cement composition including an alkyl polyglycoside surfactant in accordance with the invention. When the optimum solubilization parameter has been determined then a blend of surfactants which will provide that solubilization parameter and minimum interfacial tension in a middle-phase microemulsion is provided from data such as that presented in FIGS. 3 through 6 of the drawing.

The HLB number used in the diagrams of FIGS. 3 through 6 is a "pseudo" HLB number (PHLB) which is derived by multiplying the molar fraction of each surfactant in the surfactant composition by its HLB number and summing the results to arrive at the "pseudo" HLB number. For example, if surfactant A has an HLB of 12.0 and is present in the composition as 0.80 mole fraction, then its contribution to the PHLB number is 9.6 and if surfactant B has an HLB number of 10.0 and is present in the composition as 0.20 mole fraction, then its contribution to the PHLB number is 2.0, providing a combined "pseudo" HLB number of 11.6.

The solubilization parameter described herein may be determined by providing a known quantity of oil together with a known quantity of surfactant and water or brine, mixing the two thoroughly, equilibrating in a constant temperature air or water bath, and then measuring the amount of Type I, or II, or III microemulsion occupying the volume previously occupied by oil and/or previously occupied by the water. The volume of oil (15a) in FIG. 2(a) or the volume of water (15b) in FIG. 2(d) now occupied by the microemulsion after mixing divided by the volume of active surfactant composition in the original aqueous surfactant solution (w) in FIG. 2(a) determines the values of the solubilization parameters for oil (SP_o) and for water (SP_w), respectively.

It is contemplated that a surfactant composition having a blend of at least two alkyl polyglycoside surfactants or a blend of at least two alkyl polyglycoside surfactants and a linear ethoxylated alcohol described herein, wherein the total concentration of the surfactant in an aqueous solution is about 0.1% to 10% by weight, will be capable of forming

a Type III microemulsion in a temperature range of about 80° F. to 350° F. The total concentration of surfactant as well as the blend of alkyl polyglycoside surfactants and linear ethoxylated alcohol surfactant will be dependent on the concentration of oil based material to be removed from a site being treated.

The surfactant composition comprises a blend of two alkyl polyglycoside surfactants capable of forming a Type III microemulsion in specific oil/water systems. The blend of the two surfactants may be tailored to the need for wettability versus emulsification. For example, as discussed hereinbefore, wettability of cement particles in a cement slurry may be more important than emulsifying oil contaminants in a wellbore or in the cement composition. Moreover, the HLB number may be modified by blending the two alkyl polyglycoside surfactants in proportions which will give the desired HLB. For example, a mixture of 50 mole percent of each of an alkyl polyglycoside surfactant having an alkyl chain length of C_{11} and an HLB of 12.4 with an alkyl polyglycoside having an HLB of 11.7 would yield a composition with an HLB of 12.06. Such a composition will produce a microemulsion with good solubilization parameter values at higher temperatures. An HLB range that provides a Type I microemulsion may then be selected and the surfactant blend quantities adjusted accordingly.

The two alkyl polyglycoside surfactants consist of a first alkyl polyglycoside selected from the group consisting of alkyl polyglycosides containing alkyl groups containing an odd number of carbon atoms from about 9 to 13 with an oligomer distribution from 1 to 12 and a second alkyl polyglycoside surfactant selected from the group consisting of alkyl polyglycosides containing alkyl groups containing from about 12 to about 18 carbon atoms and having an oligomer distribution from 1 to 12. Preferably the surfactant compositions contain from about 20 to about 90 mole percent of the first surfactant and from about 10 to about 80 mole percent of the second surfactant. The second surfactant may contain alkyl groups containing odd or even numbers or both even and odd numbers of carbon atoms within the range from about 12 to about 18 carbon atoms.

Preferably the first surfactant consists essentially of alkyl polyglycosides containing alkyl groups which contain 11 carbon atoms. The alkyl polyglycosides used as the second surfactant are more readily available commercially with alkyl groups which contain even numbers of carbon atoms. The even numbered alkyl groups are representative of naturally occurring alkyl groups. The alkyl groups containing odd numbers of carbon atoms are typically produced in petroleum refining operations and the like. The alkyl polyglycosides containing natural alkyl groups containing even numbers of carbon atoms are much more viscous than the alkyl polyglycosides containing petroleum-based alkyl groups containing odd numbers of carbon atoms which may be branched chain alkyl groups in a comparable carbon atom range. Alkyl polyglycosides having longer even numbered alkyl chains have high pour points and may be solid, semi-solid or highly viscous at room temperature. Accordingly, from about 20 to about 90 mole percent of the first surfactant is used in the surfactant compositions to provide the desired blends having a suitable viscosity for mixing the surfactant and for ease of handling as blended.

The linear ethoxylated alcohols are commercially available and contain from about 8 to about 12 carbon atoms and from about 2 to about 8 ethylene oxide groups per molecule of alcohol and are desirably present in amounts from about 10 to about 50 mole percent of the total of the first, second and third surfactants.

FIG. 3 illustrates a diagram of the solubilization parameter versus the PHLB number for one preferred surfactant solution in accordance with the invention and characterized by an alkyl polyglycoside surfactant having an alkyl chain length of C_{11} together with a linear alkyl ethoxylated alcohol cosurfactant wherein the total surfactant concentration was 3.63% by weight in an aqueous solution which also contained 2.76% by weight calcium chloride. Various concentrations of alkyl polyglycoside and ethoxylated alcohol were tested to provide the pseudo HLB (PHLB) numbers indicated while the total concentration of surfactant was held at 3.63%. In each of the tests shown in FIGS. 3 through 6, the composition was 80% water, surfactant and calcium chloride by volume and 20% oil as indicated by the designation 80:20 in the drawing. The solubilization test was carried out at a temperature of 130° F. The "oil" was a synthetic organic drilling fluid base (hereinafter sometimes referred to as the EMN fluid) made up of commercially available compositions including a rheology modifier agent sold under the trade name NOVAMOD, an emulsifier sold under the trade name NOVAMOL and a synthetic oil sold under the trade name NOVASOL. The NOVAMOD, NOVAMOL, and NOVASOL compositions were provided in the ratio of 1:4:82 by weight. The above-mentioned compositions are commercially available from MI Drilling Fluids, Inc., Houston, Tex. The cosurfactant was a linear ethoxylated alcohol having an alkyl chain length of C_9 to C_{11} . A commercial cosurfactant meeting the specification was used and is sold under the trade name NEODOL 91-2.5 by Shell Chemical Company, Houston, Tex. The NEODOL 91-2.5 cosurfactant has an HLB number of 8.5.

The composition of FIG. 3 exhibited a Winsor Type III microemulsion for a range of PHLB of from 9.8 to 10.8 and an optimum solubilization parameter of about 1.99 at the intersection of the curves representing solubilization of oil and water, respectively, and at a PHLB of 10.20. The alkyl polyglycoside surfactant used is manufactured and sold under the trade name SIMULSOL SL 11 by Seppic, Inc., Fairfield, N.J. The SIMULSOL SL 11 surfactant has an alkyl chain length of C_{11} and an HLB of 12.4. SIMULSOL SL 11 surfactant is a non-ionic cleanser primarily developed for household cleaning application.

Referring now to FIG. 4, there is illustrated a diagram similar to FIG. 3 showing the solubilization parameter of oil and water as a function of the PHLB number for a surfactant composition totaling 3.63% by weight of a solution of water and calcium chloride wherein the content of calcium chloride is about 2.76% by weight. The surfactant in the solution was characterized by a mixture of alkyl polyglycoside and ethoxylated alcohol surfactants wherein the alkyl polyglycoside surfactant comprised 80 mole percent of an alkyl polyglycoside such as the SIMULSOL SL 11 surfactant and 20 mole percent of an alkyl polyglycoside surfactant, also developed by Seppic, Inc. under their designation SIMULSOL SL 26 and in itself being characterized by a blend of alkyl chain lengths of C_{12} , C_{14} , and C_{16} , respectively, wherein about 65 weight percent to 70 weight percent of surfactant of alkyl chain length C_{12} was typically present. The alkyl polyglycoside surfactant blend in FIG. 4 carries the designation Blend A. The SIMULSOL SL 26 surfactant has an HLB of 11.7. PHLB numbers and gives the Blend A surfactant a PHLB number of 12.27. The cosurfactant was, as indicated, the NEODOL 91-2.5 ethoxylated alcohol. The total solution comprised 80 volume percent of water with surfactant and calcium chloride and 20 volume percent EMN fluid, and the values derived in FIG. 4 are also based on tests at 130° F. FIG. 4 indicates that a PHLB range of 9.8

to 10.6 was achievable for a Winsor Type III microemulsion and that the optimal solubilization of 2.08 occurred at a PHLB number of 10.45.

Still further as shown in FIG. 5, a surfactant Blend B comprised of 60% by mole SIMULSOL SL 11 surfactant and 40% SIMULSOL SL 26 surfactant, provided as the alkyl polyglycoside component, together with the ethoxylated alcohol, NEODOL 91-2.5 cosurfactant, totaling 3.63% by weight, was provided in a solution which comprised 2.76% calcium chloride and wherein the surfactant blend and calcium chloride were mixed in water providing a solution which was 80% by volume of the total mixture whereas 20% of the volume was the EMN fluid. As shown in FIG. 5, the Winsor Type III microemulsion existed between a smaller PHLB range of 9.8 to 10.4 PHLB and a larger optimum solubilization of 2.47, a 24% increase over Blend A shown in FIG. 4, occurred at PHLB 10.26. These tests were also carried out at 130° F.

Looking now at FIG. 6, a microemulsion was obtained with the Seppic SIMULSOL SL 26 surfactant together with the ethoxylated linear alcohol, NEODOL 91-2.5, provided in a total amount of 3.63% in the aqueous calcium chloride solution at 130° F. FIG. 6 indicates that the Type III microemulsion existed in an even smaller range of PHLB number from 9.8 to 10.3 and the largest optimum solubilization of about 3.62, an 82% increase over Blend A, was obtained at a PHLB of 10.14. The alkyl polyglycoside surfactant in the test shown in FIG. 6 was 100% of the commercially available surfactant SIMULSOL SL 26 made up of alkyl chain lengths C_{12} , C_{14} , and C_{16} , previously described.

These solutions could also be useful in applications such as pipeline cleaning or pigging operations and as gravel pack or fracture cleaning fluids for wells, for example. Moreover, the present invention contemplates that the alkyl polyglycoside surfactant compositions described and claimed herein may be used in applications including so-called spacer fluids, corrosion inhibitor enhancement fluids, welling additives in cement slurries, as foaming agents and other cleaning operations associated with hydrocarbon production and transport.

Accordingly, from the foregoing description, it will be appreciated that a unique surfactant composition has been developed characterized by an alkyl polyglycoside composition which consists essentially of a first surfactant selected from the group consisting of alkyl polyglycosides containing alkyl groups containing an odd number of carbon atoms from about 9 to about 13 carbon atoms, a second surfactant selected from the group consisting of alkyl polyglycosides containing alkyl groups containing from about 12 to about 18 carbon atoms and a third surfactant selected from the group consisting of linear alkyl ethoxylated alcohol surfactants containing from about 8 to about 12 carbon atoms and from about 2 to about 8 ethylene oxide groups, and further wherein the concentration of the surfactants is adjusted to improve the wetting properties or provide an optimum solubilization parameter in both water and oil in a middle-phase or Type III microemulsion, over a broad range of so-called pseudo HLB numbers. The first, second and third surfactants are preferably provided in concentrations which provide a hydrophilic-lipophile balance of the solution in a range from about 9.8 to about 11.4 and a solubilization parameter of the oil and water in the wellbore of at least about 1.99 at a temperature of about 130° F. These surfactant compositions are particularly useful for wellbore cleanout operations where the salinity and temperature extremes to which the cleanout composition is exposed will not result in degradation of the composition or loss of its effectiveness.

It is contemplated that the surfactant compositions described herein may be included in a wellbore operation such as acidizing a formation interval adjacent to a wellbore and from which formation fluids are desired to be produced. For example, acidizing operations are typically carried out to improve formation productivity by first injecting a "bank" of ammonium salt based brine such as ammonium chloride brine wherein the concentration of ammonium chloride is in the range of about 1.0% to 5.0% by weight. This solution is injected as a so-called preflush solution into the formation interval through the well from which production fluids will eventually be produced. The second step is to inject an acid solution such as a weak, acetic or formic acid solution having a concentration of 1.0% to 15.0%. Alternatively, or in addition, a strong acid solution such as hydrochloric acid in the range of 1.0% to 15.0% may also be injected after or in place of the weak acid solution.

However, conventional acidizing treatments do not adequately dissolve oil based compositions of the type described herein. In this regard, it is contemplated that an acidizing treatment may be carried out wherein, during the injection of the acid solution, a quantity of surfactant composition of the type described herein may be included in the aqueous acid solution in the range of about 0.1% to 10.0% by weight of the surfactant blend including one or more of those described hereinabove.

Still further, the compositions of the present invention may be used in conjunction with well cementing operations by including one or more of the above-mentioned alkyl polyglycoside surfactants as a blend or as one of those commercially available together with the linear ethoxylated alcohol surfactant. The total concentration of surfactant should be, by weight, from 0.1% to 5.0% when used as a wetting agent for the solid particulates in the slurry, or from 0.25% to 1.0% when used primarily as a solubilizing agent, of the total aqueous phase in a cement composition for the lead cement slurry including a cementitious material selected from a group consisting of Portland cement, slag, calcium carbonate, calcium aluminate, calcium sulfate and magnesium/calcium oxide. As the lead cement composition containing surfactant is pumped into the wellbore and flows along the wellbore wall, including the wall surfaces of casing, liner or tubing, any oil based material residing on the wall surfaces such as residual deposits of drilling fluid, for example, will be solubilized by the surfactant to improve cement bonding to the surface.

Those skilled in the art will further appreciate that the above described blended surfactant compositions are produced by a unique method of providing a composition which has a middle-phase or Type III microemulsion with a solubilization of water and oil which can be maximized at a particular HLB number or pseudo HLB number and wherein a significant solubilization of in both water and oil can be obtained to provide the Type III microemulsion over a fairly broad range of HLB or PHLB number. By selectively varying the concentration of alkyl polyglycoside surfactants in the aqueous solution or in an aqueous acid solution or an aqueous alkaline solution of a cement material, improved wellbore operations of the types described hereinabove may be realized.

The selected alkyl polyglycoside surfactants are prepared in an aqueous solution, which may include a chloride brine, such as calcium or sodium chloride, and a quantity of an oil or organic fluid which exhibits properties of oil and tested to determine when a Type III microemulsion is present for a calculated HLB or PHLB number and a solubilization parameter as described above is ascertained for the type III

microemulsion for a given HLB or PHLB number. The ratio of alkyl polyglycosides is then varied, respectively, while maintaining the total concentration of surfactant constant until a microemulsion fails to develop.

In each instance, it is contemplated that an optimum or balanced solubilization of oil and water may be achieved within the Type III microemulsion range, such as evidenced by the sample compositions described and illustrated in FIGS. 3 through 6. If a requisite solubilization has been predetermined, as indicated by the amount of oil based material present in the fluid to be displaced from a well, or pipeline or other cleaning operation, the blend of alkyl polyglycoside surfactants and the concentration of the alkyl polyglycoside surfactants and the linear ethoxylated alcohol surfactant may be, respectively, preselected to meet the solubilization needed. This should be done while maintaining as broad a range of HLB or PHLB number as possible in order to provide acceptable cleaning at variable temperature and salinity conditions existing in the well or the earth formation interval being treated.

Although preferred embodiments of the invention have been described in detail herein those skilled in the art will recognize that certain modifications may be made without departing from the scope and spirit of the invention as recited in the appended claims.

We claim:

1. A method for formulating a surfactant composition having a predetermined solubilization parameter of oil and water and wherein the surfactant composition consists essentially of a first surfactant selected from the group consisting of alkyl polyglycosides containing alkyl groups containing an odd number of carbon atoms from about 9 to 13 carbon atoms, a second surfactant selected from the group consisting of alkyl polyglycosides containing alkyl groups containing from about 12 to about 18 carbon atoms and a third surfactant selected from the group consisting of linear alkyl ethoxylated alcohol surfactants containing from about 8 to about 12 carbon atoms in the linear alkyl alcohol and from about 2.5 to about 8 ethylene oxide groups, comprising the steps of:

(a) determining the concentrations of the first surfactant, second surfactant, and third surfactant which will provide the predetermined solubilization parameter in a selected oil/water system by mixing a known volume of oil together with a known volume of a solution of surfactant composition and one of water or brine, measuring the volume of a type III microemulsion occupying a volume previously occupied by the oil and measuring the volume of said microemulsion previously occupied by the water or brine in surfactant solution; and

(b) varying the concentrations of the first, second and third surfactants, respectively, in the solution and repeating step (a) until the predetermined solubilization parameter value is provided in a range of concentration of the first surfactant, second and third surfactant which forms the Type III microemulsion.

2. The method of claim 1 wherein:

the surfactant composition is present in a range from about 0.1% to about 10.0% by weight of the first, second and third surfactants, collectively, in the solution.

3. The method of claim 1 including the step of:

providing the first, second and third surfactants in concentrations which provide a pseudo hydrophile-lipophile balance of the solution in a range of at least

9.8 to 11.4 and a solubilization parameter of the oil and water of about at least 1.99 at a temperature of about 130° F.

4. The method set forth in claim 1 wherein:

the solubilization parameter of in oil and in water is determined by dividing the volume of oil occupied by the Type III microemulsion and the volume of water or brine occupied by the Type III microemulsion by the volume of active surfactant composition in the solution.

5. The method of claim 1 wherein the first surfactant comprises from about 20 to about 90 mole percent of the total of the first surfactant and the second surfactant.

6. The method of claim 1 wherein the third surfactant is present in the surfactant composition in an amount equal to from about 10 to about 50 mole percent of the total of the first, second and third surfactants.

7. The method of claim 1 wherein the second surfactant consists essentially of alkyl polyglycosides containing alkyl groups containing an even number of carbon atoms from about 12 to about 16 carbon atoms.

8. The method of claim 1 wherein the second surfactant consists essentially of alkyl polyglycosides containing alkyl groups containing an odd number of carbon atoms from about 13 to about 17 carbon atoms.

9. A surfactant composition for wellbore operations consisting essentially of a first surfactant selected from the group consisting of alkyl polyglycosides containing alkyl

groups containing an odd number of carbon atoms from 9 to 13, a second surfactant selected from the group consisting of alkyl polyglycosides containing alkyl groups containing from about 12 to about 18 carbon atoms and a third surfactant selected from the group consisting of linear ethoxylated alcohols containing from about 8 to about 12 carbon atoms in the linear alkyl alcohol and containing from about 2.5 to about 8 ethylene oxide groups.

10. The composition of claim 9 wherein the first surfactant comprises from about 20 to about 90 mole percent of the total of the first and second surfactants.

11. The composition of claim 9 wherein the second surfactant consists essentially of alkyl polyglycosides containing alkyl groups containing an even number of carbon atoms from about 12 to about 16 carbon atoms.

12. The composition of claim 9 wherein the second surfactant consists essentially of alkyl polyglycosides containing alkyl groups containing an odd number of carbon atoms from 13 to 17 carbon atoms.

13. The composition of claim 9 wherein the third surfactant comprises from about 10 to about 50 mole percent of the total of the first, second and third surfactants.

14. The composition of claim 9 wherein the surfactant composition comprises from about 0.1 to about 10.0 weight percent of the surfactants.

* * * * *


Used Cars | New Cars

REPLAY
Get all the details & more.

- Listings provided by 
- Smart search tools
- Expert & customer reviews



Mail**Contacts****Calendar****Notepad****What's New?****Mobile Mail****Options****Check Mail****Compose****Search Mail****Search the Web**Small business
resources[Previous](#) | [Next](#) | [Back to Messages](#)[Mark as Unread](#) |[Print](#)**Delete****Reply****Forward****Spam****Move...****Folders**[\[Add - Edit\]](#)**Inbox (3)**

Drafts

Sent

Spam (1)[\[Empty\]](#)

Trash

[\[Empty\]](#)**Search Shortcuts**[My Photos](#)[My Attachments](#)

ADVERTISEMENT


THE INTUITIVE WAY TO FIND
YOUR NEXT CAR.

[▶ Start Your Search](#)



YAHOO! AUTOS

Confirmation

Monday, September 8, 2008 9:13 AM

From: "DL202s.academy@wipo.int"
<DL202s.academy@wipo.int>
To: capacitacionompi@correo.sic.gov.co
Cc: ssannbellita@yahoo.com

Fecha: sep 8, 2008

Para:

Mr. Gustavo Valbuena

Director

Superintendencia de industria y comercio

COLOMBIA

De:

Mpazi Sinjela

Dean

WIPO Worldwide Academy

34, Chemin des Colombettes

1211 Geneva 20

Switzerland

Fax #: +41 22 740 1417

Estimado(a) Mr. Gustavo Valbuena;

Gracias por su carta en que solicita la participación de Mrs. Sandra isabel Calderon rodriguez en el DL-202 Advanced Course on Electronic Commerce and Intellectual Property, Sesión II - Del 25 de Septiembre al 6 de Noviembre, 2008.

Me complace comunicarle que, como parte de nuestro programa de colaboración con Oficinas Nacionales de Propiedad Intelectual, hemos otorgado a Mrs. Sandra isabel Calderon rodriguez una beca para participar en la próxima sesión del curso.

Mrs. Sandra isabel Calderon rodriguez ya efectuó su registro para el curso en línea y tomaremos las medidas administrativas necesarias para procesar su matrícula.

En el espíritu de la colaboración que la OMPI mantiene

ES 2 250 306 T3

La concentración del sistema tensioactivo de la invención debe ser la suficiente como para estabilizar la microemulsión obtenida tras la polimerización. Generalmente, la concentración debe estar comprendida entre 8% y 20% en peso, preferiblemente entre 10% y 15% en peso, respecto al peso total de la microemulsión. Valores inferiores no permiten estabilizar la microemulsión polimérica, mientras que valores superiores no aportan ninguna ventaja técnica y suponen una penalización económica.

La naturaleza del tensioactivo o de los tensioactivos que forman el sistema tensioactivo de la invención es crítica para los fines de la presente invención. Tales tensioactivos son del tipo no iónico, y deben tener, al menos, una cadena hidrófoba con un número de átomos de carbono superior a 16, preferiblemente entre 18 y 20, y, además, al menos, un doble enlace (en ocasiones estos tensioactivos no iónicos se identifican en esta descripción como tensioactivos no iónicos "A"). En caso de que el tensioactivo no iónico "A" tenga más de una cadena hidrófoba, éstas podrán ser iguales o diferentes, habitualmente iguales. Entre los tensioactivos no iónicos "A" se pueden citar, a modo de ejemplo, y sólo con carácter ilustrativo y no limitativo, los siguientes: ésteres de sorbitol y sorbitán tales como hexaoleato de sorbitol polietoxilado, trioleato de sorbitán polietoxilado, sesquioleato de sorbitán polietoxilado, monooleato de sorbitol y monooleato de sorbitán polietoxilados, ésteres de polietilenglicol tales como monooleato y dioleato de polietilenglicol; alcoholes grasos etoxilados, tales como alcohol oleico y ricinoleico polietoxilados; ésteres de xilitol polietoxilados, tales como pentaoleato de xilitol polietoxilados; ésteres de glicerina polietoxilados, tales como trioleato de glicerina polietoxilado; y ésteres trimetilolpropano polietoxilados, tales como trioleato de trimetilolpropano polietoxilados.

Con objeto de conseguir tanto que la microemulsión autoinvierta en contacto con una disolución o suspensión acuosa como que sea estable en un amplio intervalo de temperaturas, en particular, entre 0°C y 40°C, el sistema tensioactivo de la invención, cuyo HLB debe estar comprendido entre 8 y 10 comprende, además de uno o más de dichos tensioactivos no iónicos "A", al menos un tensioactivo no iónico (tensioactivo no iónico "B") en el que todas sus cadenas hidrófobas son saturadas y HLB mayor que 12, preferiblemente igual o mayor que 13, en una cantidad comprendida entre 2% y 20% en peso respecto al total del sistema tensioactivo empleado en la microemulsión, preferiblemente entre 5% y 15% en peso del total de sistema tensioactivo. Aunque se puede emplear cualquier tensioactivo no iónico "B" de HLB mayor que 12, se prefieren los tensioactivos no iónicos del tipo alcoholes grasos etoxilados de HLB comprendido entre 13 y 18. Asimismo, si se desea, en este caso, el sistema tensioactivo puede contener, además, un tensioactivo aniónico, en una cantidad comprendida entre 0,1% y 10%, preferiblemente entre 0,1% y 2%, en peso respecto al total del sistema tensioactivo empleado en la microemulsión. Cualquier tensioactivo aniónico puede utilizarse en la presente invención.

La fase oleosa u orgánica de la microemulsión está formada por el sistema tensioactivo y un disolvente orgánico. La selección del disolvente orgánico de la microemulsión influye apreciablemente sobre la cantidad mínima de sistema tensioactivo necesario para estabilizarla y el HLB óptimo para formarla. Este disolvente puede ser un hidrocarburo alifático o aromático o una mezcla de hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos. El número de átomos de carbono de los hidrocarburos puede estar comprendido entre 6 y 18, preferiblemente entre 10 y 14.

La fase acuosa de la microemulsión está compuesta por agua, los monómeros a polimerizar, y, opcionalmente, (i) un aditivo necesario para impedir la inactivación de la polimerización debido a la presencia de metales, tal como un agente quelante de metales, por ejemplo EDTA (ácido etilendiaminetetraacético) y/o NTA (ácido nitrilotriacético), y (ii) un iniciador de polimerización o un miembro de un par redox iniciador de la polimerización. En caso de que la iniciación de la polimerización se realice mediante un par redox, dicha fase acuosa comprenderá, preferiblemente, el agente oxidante del par redox.

Los monómeros de la fase acuosa constan bien de un único monómero vinílico no iónico tal como acrilamida, o bien de una mezcla de monómeros vinílicos no iónicos y iónicos tales como acrilamida y ácido (met)acrílico o una de sus sales, preferiblemente de sodio o potasio, en una concentración total de monómeros respecto al peso total de la microemulsión comprendido entre 20% y 40% en peso y en una relación en peso de acrilamida a ácido (met)acrílico o sus sales comprendida entre 100:0 y 40:60. La concentración de monómeros preferida es, en su caso, de 50% en peso.

El pH de la fase acuosa está comprendido entre 6 y 8, preferiblemente, entre 7,3 y 7,5.

La relación de la fase orgánica a la fase acuosa es tal que la concentración total de materia activa (polímero o copolímero) de la microemulsión, una vez realizada la polimerización, esté comprendida entre 20 y 35%, preferiblemente entre 25% y 30%, en peso respecto al total de la microemulsión.

La polimerización de los monómeros se realiza por radicales libres hasta que la conversión de los monómeros sea igual o superior al 60%, preferentemente, igual o superior al 80%, más preferentemente, igual o superior al 95%, y preferentemente, del 100% sustancialmente.

La iniciación de la polimerización se puede llevar a cabo a una temperatura comprendida entre 10°C y 40°C, preferiblemente entre 25°C y 35°C. Si la polimerización se lleva a cabo de modo discontinuo, en una sola etapa, durante el curso de la polimerización el calor liberado es tal que, teniendo en cuenta la elevada velocidad de polimerización, es prácticamente imposible mantener constante la temperatura, pudiendo incrementarse ésta hasta valores comprendidos entre 60°C y 92°C sin que por ello se altere la calidad del producto obtenido.

Para la puesta en práctica de la presente invención se puede utilizar una amplia variedad de iniciadores de po-

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la obtención de microemulsiones inversas de polímeros de acrilamida o de copolímeros de acrilamida y ácido (met)acrílico o una de sus sales, de alto peso molecular, que comprende las siguientes etapas:

a) preparar una fase acuosa, comprendiendo dicha fase acuosa:

a.1) agua;

a.2) un monómero a polimerizar seleccionado entre acrilamida y una mezcla de monómeros que comprende, al menos, acrilamida y, al menos, ácido (met)acrílico o una de sus sales, en una concentración total de monómero comprendida entre 20% y 40% en peso respecto al total de la microemulsión, y en una relación en peso de acrilamida a ácido (met)acrílico o una de sus sales comprendida entre 100:0 y 40:60;

a.3) opcionalmente, un agente quelante de metales; y

a.4) opcionalmente, un iniciador de polimerización;

mediante la mezcla de los componentes a.1), a.2), y, opcionalmente, a.3) y/o a.4);

b) preparar, por separado, una fase oleosa, comprendiendo dicha fase oleosa:

b.1) un sistema tensioactivo cuyo HLB está comprendido entre 8 y 10, donde dicho sistema tensioactivo comprende (i) por lo menos dos tensioactivos no iónicos "A", uno de los cuales tiene un HLB comprendido entre 3 y 8, y el otro tiene un HLB comprendido entre 9,5 y 14, preferentemente entre 9,8 y 11,5; cada uno de dichos tensioactivos no iónicos comprende, por lo menos, una cadena hidrófoba que contiene más de 16 átomos de carbono, y al menos, un doble enlace; y (ii) por lo menos un tensioactivo no iónico "B" con una cadena o cadenas saturadas hidrófobas con un HLB igual o mayor de 12, preferentemente igual o mayor de 13; y

b.2) un disolvente orgánico

mediante la mezcla de los componentes b.1) y b.2);

c) desgasificar dichas fases acuosa y oleosa, conjuntamente o por separado, con un gas inerte, hasta que la concentración de oxígeno en las mismas es inferior a 0,5 ppm;

d) mezclar, en caso de que dichas fases acuosa y oleosa se hayan desgasificado por separado, dichas fases acuosa y oleosa en atmósfera inerte; y

e) polimerizar dicha mezcla de fases acuosa y oleosa, en atmósfera inerte.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho sistema tensioactivo tiene un HLB comprendido entre 9,2 y 9,6.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho sistema tensioactivo está en una concentración comprendida entre 8% y 20% en peso, preferiblemente entre 10% y 15% en peso, con respecto al peso total de la microemulsión.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho tensioactivo no iónico "B" es del tipo alcohol graso etoxilado con un HLB comprendido entre 13 y 18.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho tensioactivo no iónico "B" con cadena o cadenas saturadas con un HLB igual o mayor que 12 es un tensioactivo no iónico polietoxilado con un número de átomos de carbono en su cadena hidrófoba o en cada una de sus cadenas hidrófobas comprendido entre 11 y 14 átomos de carbono.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde dicho tensioactivo no iónico "B" con cadena o cadenas hidrófobas saturadas con un HLB igual o mayor que 12 se encuentra en una concentración en peso con respecto al peso total de sistema tensioactivo comprendida entre 2% y 20%, preferiblemente entre 8% y 15%.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, donde dicho sistema tensioactivo también comprende un tensioactivo aniónico.

8. Procedimiento según la reivindicación 6, donde dicho tensioactivo aniónico se encuentra en una concentración en peso con respecto al peso total de sistema tensioactivo comprendida entre 0,1% y 10%, preferiblemente entre 0,1% y 2%.

179
129

Clasificación Internacional de Patentes (IPC) en C09K/02, E21B21/14, E21B37/06, E21B33/138, C04B111/70.

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

Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

El capítulo reivindicatorio de la solicitud en estudio presenta los siguientes defectos:

- En la reivindicación 1, 10 y 11 se observa que se está definiendo el primer y segundo tensoactivos solamente por el parámetro HLB, lo cual no es aceptable para compuestos químicos (tensoactivos). Es así como caracterizar el primer tensoactivo con HLB entre 10 a 15 no define la materia a patentar ya encierra un amplio número de tensoactivos, por ejemplo, triton X-45 (HLB=10.4), tween 80 (HLB=15), tween 65 (HLB=10.5), alcohol primario (C12-15) poli -EO (HLB=12), entre otros. Así mismo en la reivindicación 8, 10 y 11 el no definir el tensoactivo aniónico no define la materia a proteger. Es así como en las reivindicaciones anteriores se deben definir los tensoactivos no iónicos y aniónico utilizados en la invención.

Por lo anterior, el capítulo reivindicatorio no cumple con el requisito de de acuerdo al art. 30 de la Decisión 486.

4. Determinación del Estado de la Técnica

La fecha para determinar el estado de la técnica es 10 de Agosto de 2004, de acuerdo a la fecha de prioridad invocada.

Teniendo en cuenta la anterior fecha indicada, se realiza la búsqueda de las anterioridades de la presente solicitud, encontrándose los siguientes documentos relevantes:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	ES 2077040	FLUIDOS FUNCIONALES	1995-11-16
D2	US6090754* equiv WO9929408	SURFACTANT COMPOSITIONS FOR WELLBORE OPERATIONS, METHOD OF FORMING SAME AND METHODS OF USING SAME	1999-06-17
D5	ES2250306* equiv. WO03048218	METHOD OF PRODUCING REVERSE MICROEMULSIONS FROM NON-IONIC POLYMERS OR IONIC COPOLYMERS	2003-06-12

*Equiv.: documento equivalente de la familia de patentes

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

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

Nivel inventivo (artículo 18 D486)

Respecto a la reivindicación 1:

La reivindicación 1 dice: "Una mezcla de tensoactivos para tratar los pozos, que comprende:

- a) Un primer tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo- lipófilo de entre 10 y 15;
- b) Un segundo tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre 2 y 6;

c) Un tensoactivo aniónico, donde el tensoactivo aniónico comprende un lauril éter sulfato de amonio con entre 3 y 15 moles de oxido de etileno. Respecto al estado de la técnica:

D1 describe el uso de surfactantes estructurados acuosos que pueden servir como fluidos espaciadores (antes de la cementación) para transportar las partículas sueltas del pozo y dejar una superficie limpia mojada con agua para prestar una buena unión con el cemento (Pág. 3 líneas 58-60), deben cumplir con una viscosidad baja y tener propiedades de suspensión de sólidos (Pág. 4 líneas 5-6). Estos están formulados con tensoactivos no iónicos, aniónicos ó catiónicos y electrolitos como salmuera de mar. Los tensoactivos no iónicos puede estar presentes opcionalmente, los utilizados son los tienen un HLB de 2-18 (Pág. 7 líneas 55-56) entre los cuales se incluyen alcoholes etoxilados, sorbitán esteres etoxilados, etc, donde todos anteriores compuestos contienen todos un grupo alquilo o alquenilo C₈-C₂₂ y hasta 20 etilénoxi y/o grupos propilénoxi (Pág. 7 líneas 44-54). Los tensoactivos aniónicos pueden ser éteres con 1 hasta 20 grupos etilénoxi como el lauril monoetoxi sulfato de amonio (Pág. 7 líneas 28).

D2 relaciona una composición de tensoactivos para operaciones en pozos, que incluye limpieza, cementación, etc. (Col 3 líneas 16-23) en las paredes de los pozos. Los alquil poliglicólicos pueden ser usados eficientemente como agentes humectantes, dispersantes y/o emulsionantes en un ambiente básico como en la lechadas de cemento (Col 2 líneas 18-22). La composición mejorada de surfactantes consiste en un primer y segundo surfactantes del grupo consistente de los alquil poliglicosidos, con 9 a 13 y 12 a 18 grupos alquil respectivamente y un tercer surfactante seleccionado del grupo de los alcoholes etoxilados lineales (Col 3 líneas 24-37) que contiene cerca de 6 a 8 átomos de carbono y de 2 a 8 óxidos de etileno y un HLB entre 4 a 12 (Col 5 líneas 8-15).

Análisis de las diferencias respecto al estado de la técnica:

Características Esenciales	D1 ES2077040	D2 US6090754
Un primer tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo- lipófilo de entre 10 y 15	SI (Pág. 7 líneas 55-56)	NO
Un segundo tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre 2 y 6	NO	SI (Col 5 líneas 14-15).
Un tensoactivo aniónico, donde el tensoactivo aniónico comprende un lauril éter sulfato de amonio con entre 3 y 15 moles de oxido de etileno	SI (Pág. 7 líneas 28)	NO

Respecto a la solicitud en estudio D1 es el documento del estado de la técnica más cercano porque describe el uso de surfactantes estructurados para tratar de pozos, en los ejemplos 4 y 5 se mezcla dos surfactantes uno no iónicos y uno aniónico.

La solicitud colombiana se diferencia en D1 por el uso de otro tensoactivo no iónico.

El problema técnico objetivo es lograr una mezcla de tensoactivos que se comporte como un agente emulsificante, un agente de limpieza, un agente de dispersante y un agente de humectante de acuerdo con las necesidades de tratamiento del pozo.

D2 muestra la solución a este problema técnico, ya que describe que al formular una mezcla de tensoactivos no iónicos como los alquil poliglicosidos y un alcohol

etoxilado lineal, la mezcla puede actuar como un humectante, un dispersante y emulsificante de acuerdo al parámetro de solubilización deseado (Col 2 líneas 18-22, Col 5 líneas 16-67).

Es así como un experto medio que tuviera acceso a los documentos D1 y D2, podría verse motivado a incluir otro tensoactivo no iónico con un HLB bajo, ya que en los pozos de petróleo el medio dispersante es aceite y el agente disperso es la mezcla de tensoactivos, siendo necesario un emulsificador W/O como son los tensoactivos con HLB de 2 a 6. Por lo tanto incluir este tensoactivo no representa un avance tecnológico sobre el estado de la técnica.

En conclusión, esta reivindicación y sus dependientes se encuentran afectadas en su nivel inventivo ya que se derivan de manera evidente del estado de la técnica y pueden ser obvias para un experto en la materia.

Respecto a la reivindicación 8:

La reivindicación 8 dice: "Una mezcla de tensoactivos para tratar los pozos, que comprende:

- a) Un primer tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo- lipófilo de entre 10 y 15;
 - b) Un segundo tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre 2 y 6;
 - c) Un tensoactivo aniónico,
- donde el tensoactivo el primer y el segundo tensoactivo no iónico comprende un tridecanol etoxilado.

Respecto al estado de la técnica:

Características Esenciales	D1 ES2077040	D2 US6090754
Un primer tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo- lipófilo de entre 10 y 15	SI (Pág. 7 líneas 55-56)	NO
Un segundo tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre 2 y 6	NO	SI (Col 5 líneas 14-15).
Un tensoactivo aniónico,	SI (Pág. 7 líneas 28)	NO
donde los tensoactivos no iónicos comprende un tridecanol etoxilado	NO	SI (Col 5 líneas 10-12)

Respecto a la solicitud en estudio D1 es el documento del estado de la técnica más cercano porque describe el uso de surfactantes estructurados para tratar de pozos.,

La solicitud colombiana se diferencia en D1 por utilizar otro tensoactivo no iónico y por la clase de tensoactivos no iónicos utilizados siendo estos un tridecanol etoxilado.

La primera diferencia ya se analizo con la reivindicación anterior; con respecto del tridecanol etoxilado se puede observar que utilizar este tipo de tensoactivo no le da un efecto técnico sorprendente a esta reivindicación, ya que de acuerdo a lo divulgado en D1 donde se especifica que entre los tensoactivos no iónicos usados se encuentran los alcoholes etoxilados con C₈-C₂₂ con hasta 20 grupos etilénoxi y D2 utiliza alcoholes etoxilados de cadena lineal donde la cadena alquil se encuentra entre C₆-C₁₈. En los ejemplos se usa el NEODOL 91-2.5 que es la marca de Shell Chemical para alcoholes etoxilados, donde 91 indica los átomos de carbono de la cadena (C₉-C₁₁) y el número que va después es el promedio de las moléculas de oxido de etileno adicionadas, pero Shell también dispone de alcoholes etoxilados con

(C₁₂-C₁₃) con diferentes HLB, como por ejemplo, N23-1 (HLB 3.7), 23-2 (HLB 6.5) y 23-6.5 (HLB 11.8) mostrando que un mismo grupo de surfactantes puede satisfacer las características deseadas como humectantes, emulgente o detergente. Además, D2 enseña la mezcla de dos tensoactivos iónicos de la misma clase como los poliglucosidos, especificando que los de cadena larga tiene propiedades emulgentes y los de cadena corta actúan como humectantes (Col 3 líneas 1-3, Col 5 líneas 37-47).

Es así como un experto medio que tuviera acceso a los documentos D1 y D2, podría verse motivado usar el tridecanol etoxilado como tensoactivos no iónicos con diferentes rangos de HLB. Es así como incluir este tensoactivo no representa un avance tecnológico sobre el estado de la técnica, ya que previamente se manejaban alcoholes etoxilados para tratar pozos.

En conclusión, esta reivindicación y sus dependientes se encuentran afectadas en su nivel inventivo ya que se derivan de manera evidente del estado de la técnica y pueden ser obvias para un experto en la materia.

Respecto a la reivindicación 10 y 11:

La reivindicación 10 dice: "Una mezcla de tensoactivos para tratar los pozos, que comprende:

- a) Un primer tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre 10 y 15;
- b) Un segundo tensoactivo no iónico con un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre 2 y 6;
- c) Un tensoactivo aniónico,

donde las concentraciones de los componentes de la mezcla es como sigue: primer tensoactivo no iónico entre 0.1 y 12% por vol., segundo tensoactivo no iónico entre 0.1 y 4.0% por vol., el tensoactivo entre 0.1 y 6.0% por vol.

La reivindicación 11 dice: "Un método para fabricar una mezcla de tensoactivos para tratar pozos, que comprende los pasos de:

- a) Proveer un fluido base;
- b) Mezclar un primer tensoactivo no iónico con un EHL de entre 10 y 15 en el fluido base para obtener una primera mezcla;
- c) Mezclar un tensoactivo aniónico con la primera mezcla para obtener una segunda mezcla; y
- d) Mezclar un segundo tensoactivo con un EHL de entre 2 y 6 con una segunda mezcla para formar la mezcla de tensoactivos,

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

Respecto a la reivindicación en estudio:

D5 describe que el sistema tensoactivo de la invención cuyo HLB debe estar comprendido entre 8 y 10 comprende, además de uno o más de dichos tensoactivos no iónicos "A", al menos un tensoactivo (no iónico "B") en el que todas sus cadenas hidrófobas son saturadas y el HLB mayor que 12, preferiblemente igual o mayor de 13, en una cantidad entre 2 y 20% en peso total del sistema tensoactivo empleado en la microemulsión. Se prefieren alcoholes etoxilados de HLB entre 13 y 18. El sistema puede contener un tensoactivo aniónico en una cantidad comprendida entre 0.1 y 10%. Cualquier tensoactivo aniónico puede utilizarse en esta invención (Pág. 5 líneas 20-31).

Esta diferencia no parece darle un efecto técnico sorprendente, ya que de acuerdo con la regla Griffin, que es ampliamente conocida en el área de los tensoactivos, la

cual define que dos tensoactivos pueden mezclarse siguiendo una regla lineal basada en las fracciones en peso: $HLB_M = x_1 HLB_1 + x_2 HLB_2$, donde HLB_1 y HLB_2 son los HLB de los surfactantes 1 y 2, x_1 , x_2 son las fracciones de cada uno en la mezcla y HLB_M es el HLB de la mezcla. Es así como variando las "x" se puede obtener una serie continua de HLB entre los valores extremos (<http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S210A.pdf>, pagina 4). Por lo tanto, hallar la concentración del segundo tensoactivo con un HLB entre 2 a 6 es un trabajo de rutina de un técnico medio y no es necesario altura inventiva para ello.

D2 utiliza la regla de Griffin para obtener la concentración de los tensoactivos tanto si se desea solubilizar el aceite de las paredes del lodo como para humectar la lechada de cemento (Col 5 líneas 41-47)

Es así como un experto medio de que tuviera acceso al documento D5 y D2, podría hallar la concentración del segundo tensoactivo no iónico, por medio de su trabajo habitual. Por lo tanto, la concentración del segundo tensoactivo con un HLB de 2 a 6 no representa un avance tecnológico sobre el estado de la técnica.

Con respecto al método de fabricación de la mezcla de tensoactivos, donde en primer lugar se disuelve el tensoactivo con un HLB de 10 a 15, luego se disuelve el tensoactivo aniónico y finalmente el tensoactivo no iónico con un HLB 2 a 6. Se analiza que el primer tensoactivo no iónico es hidrófilo de acuerdo a la definición misma del HLB (hydrophilic-lipophilic balance) que establece un límite de máxima eficacia para cada tipo o clase de tensoactivo, deduciéndose que entre más alto es el HLB de un agente, mayor será su carácter hidrófilo.

Es así como de acuerdo a la teoría de agentes tensoactivos, es más fácil para un tensoactivo hidrófilo disolverse en agua (fluido base, formulación 4-7 de la solicitud) que uno tensoactivo lipófilo. Por otro lado, el tensoactivo aniónico no influye sobre el sistema agua-tensoactivo hidrófilo y finalmente el tensoactivo lipófilo al encontrar un sistema con una superficie interfacial baja se disolverá fácilmente. Por lo tanto, el orden de adición sería obvio para un técnico medio en el arte no presentando un avance tecnológico sobre el estado de la técnica, careciendo de nivel inventivo.

En conclusión, las reivindicaciones 10, 11 y sus dependientes se encuentran afectadas en su nivel inventivo ya que se derivan de manera evidente del estado de la técnica y pueden ser obvias para un experto en al materia.

7. Conclusiones

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

N°	Documento N°	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	ES 2077040	1-9	Nivel Inventivo
D2	US6090754	1-13	Nivel Inventivo
D5	ES2250306	10-13	Nivel Inventivo