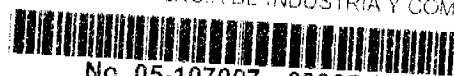


133 + 132

Castillo Grau & Asociados
ABOGADOS

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 05-107007- -00005-0000

Fecha: 2009-06-17 09:36:24 Dep. 2020 NUECREACION
Trá 11 PATENTE/II Eje 379 FASE NACIONAL II
Act 444 RESPUESTA REQUE Folios: 4

Señora Jefe
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Bogotá, D.C.

Re.: Expediente No. 05 107.007
Fase nacional de Solicitud
de Patente PCT a nombre de
SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.
Código 02 - 01 - 444

En relación con la solicitud contenida en el expediente de la referencia y, en particular, para dar respuesta al Concepto Técnico No. 935, contenido en su último Oficio proferido dentro del mismo, dentro del término conferido, por medio del presente escrito me permito manifestarle:

1. Mi representada me ha dado precisas instrucciones de reemplazar el capítulo de reivindicaciones originalmente presentado.

En consecuencia, acompaño al presente escrito las nuevas reivindicaciones 1 a 10.

1.1 Conforme con la sugerencia del señor Examinador, la nueva reivindicación 1 define ahora con claridad y precisión las características técnicas del producto.

1.2 Las reivindicaciones 8, 9 y 10 también han sido modificadas, conforme con las observaciones del señor Examinador.

2. Con respecto al documento citado, WO 03/029613, que considera el señor Examinador afecta el requisito de novedad de la presente solicitud, nos permitimos manifestarle:

2.1 El documento citado por el señor Examinador como que podría afectar la novedad de la presente invención, WO 03/029613, también

fue mencionado en el trámite de las reivindicaciones modificadas que aquí se acompañan.

2.2 Solicitamos al señor Examinador notar que las nuevas reivindicaciones cumplen con el requisito de novedad y comprenden etapas inventivas, que no se encuentran afectadas por el documento citado y resuelven las objeciones de falta de claridad planteadas.

Le solicito se sirva agregar este escrito y su anexo al expediente y otorgar el privilegio solicitado.

De Usted Atentamente,

GERMAN CASTILLO GRAU
T.P. No. 2.978 del C.S.J.

135
12
Ag

REIVINDICACIONES

1. Un fluido acuoso para el tratamiento de campos petrolíferos, que tiene un pH de entre 3 y 7, el cual fluido comprende:

bifluoruro de amonio disuelto en una cantidad de 0,5 a 6 por ciento en peso, ácido bórico en una cantidad de entre 1 por ciento en peso y 6 por ciento en peso, preferiblemente entre 2 por ciento en peso y 4 por ciento en peso, y más de preferencia entre 2,5 por ciento en peso y 3,5 por ciento en peso, y de 12 a 40 por ciento en peso de un ácido quelante disuelto, en donde el logaritmo de la primera constante de estabilidad del ácido quelante con ion de aluminio es mayor de 5.

2. El fluido acuoso para el tratamiento de campos petrolíferos de la reivindicación 1, en donde el ácido quelante se selecciona de entre el grupo compuesto por ácido maleico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido nitrilotriacético, ácido hidroxietiliminodiacético, ácido hidroxietilendiaminotetraacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido ciclohexilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, sales de amonio de los mismos, sales de litio de los mismos, sales de sodio de los mismos y mezclas de los mismos.

3. El fluido acuoso para el tratamiento de campos petrolíferos de la reivindicación 2, en donde el ácido quelante es ácido diamonio etilendiaminotetraacético.

4. El fluido acuoso para el tratamiento de campos petrolíferos de la reivindicación 3, en donde el ácido diamonio etilendiaminotetraacético se encuentra presente en una cantidad de entre 17 y 30 por ciento en peso, de preferencia entre 20 y 25 por ciento en peso.

5. El fluido acuoso para el tratamiento de campos petrolíferos de la reivindicación 1, en donde el pH se ajusta a entre 5 y 7, de preferencia entre 5 y 6,5.

6. El fluido acuoso para el tratamiento de campos petrolíferos de la reivindicación 5, en donde el pH se ajusta con una base seleccionada de entre el grupo compuesto por una sal de amonio, hidróxido de amonio, y una amina de la fórmula $R_1R_2R_3N$ en donde R_1 , R_2 y R_3 se seleccionan de entre el grupo compuesto por grupos alquilo que tienen de uno a 4 átomos de carbono, CH_2CH_2OH , y H .
7. El fluido acuoso para el tratamiento de campos petrolíferos de la reivindicación 5, en donde el pH se ajusta con un ácido seleccionado de entre el grupo compuesto por HCl , ácido fórmico y ácido acético.
8. El fluido acuoso para el tratamiento de campos petrolíferos de la reivindicación 1, en donde el bifluoruro de amonio se encuentra presente en una cantidad de entre 0,5 y 6 por ciento en peso, preferiblemente entre 1 y 5 por ciento en peso, más de preferencia entre 1 y 2 por ciento en peso.
9. El fluido acuoso para el tratamiento de campos petrolíferos de la reivindicación 1, que además comprende un solvente mutuo.
10. El fluido acuoso para el tratamiento de campos petrolíferos de la reivindicación 1, que además comprende un surfactante.

United States Patent [19]

Burroughs et al.

[11] 3,951,827

[45] Apr. 20, 1976

[54] **COMPOSITION AND METHOD FOR REMOVING INSOLUBLE SCALE DEPOSITS FROM SURFACES**

[75] Inventors: James E. Burroughs, Mount Prospect; James A. Nowak, Glendale Heights, both of Ill.

[73] Assignee: Borg-Warner Corporation, Chicago, Ill.

[22] Filed: Dec. 3, 1973

[21] Appl. No.: 421,017

[52] U.S. Cl. 252/8.55 B; 166/312; 252/86; 252/87

[51] Int. Cl.² C09B 5/02; C09B 5/06; E21B 37/00

[58] Field of Search 252/8.55 B, 80, 86, 252/87; 166/312

[56] **References Cited**

UNITED STATES PATENTS

2,877,848 3/1959 Case 252/8.55 X

3,481,400	12/1969	Kerver et al.	166/279
3,660,287	5/1972	Quattrini.	252/8.55
3,684,720	8/1972	Richardson.	252/86

FOREIGN PATENTS OR APPLICATIONS

718,380 9/1965 Canada

Primary Examiner—Herbert B. Guynn

Attorney, Agent, or Firm—Richard J. Schlott

[57] ABSTRACT

Compositions comprising aqueous solutions of chelating compounds and synergistic inorganic fluorides are effective agents for removing insoluble scale deposits such as gypsum, anhydrite and precipitated limestone or lime scale from the surfaces contained within oil wells and associated equipment and from the interior surfaces of boilers, heat exchangers and the like.

4 Claims, No Drawings

COMPOSITION AND METHOD FOR REMOVING INSOLUBLE SCALE DEPOSITS FROM SURFACES

BACKGROUND OF THE INVENTION

This invention is directed to the removal of calcium sulfate and/or calcium carbonate scale deposits from the surfaces of oil and gas wells and associated equipment and from the internal surfaces of boilers, heat exchange equipment and the like. More particularly, the invention is directed to a novel composition useful in the treatment of oil and gas wells to remove accumulated water-insoluble scale deposits from the surface of subterranean rock strata, well bore casing, tubing and associated equipment, as well as for the cleaning of boilers and heat exchange equipment.

In oil and gas wells, objectionable calcium sulfate deposits in the form of gypsum accumulate in the pores and channels of the fluid-producing strata and in the well bore equipment such as the tubing, screens, chokes and pumps. These gypsum deposits may also occur in oil field surface equipment including flow lines, separators, and emulsion treaters. The deposits are crystalline masses which adhere tightly to the formations and equipment and, as the masses build up, fluid flow is hindered and finally stopped.

This scale also causes many problems in oil and gas well treating operations, particularly when it builds up in the well tubing. Such scale deposits inhibit the flow of fluids such as oil, water and/or treating fluids through the tubing. If left unchecked, a complete blockage will result.

Removal of calcium sulfate from wells is difficult, particularly when the scale is in a massive, dense, impermeable form. Removal of such scale is presently accomplished by several methods including scraping and chemical treatment.

One conventional method involves treatment of the scale with a scale converter which converts the scale to an acid-soluble material, followed by treatment with a mineral acid such as HCl. For example, insoluble sulfate scales are generally first reacted with a converter such as a carbonate to yield a water-insoluble—acid soluble carbonate scale which is then treated with a mineral acid.

A second conventional method employs strongly caustic solutions of chelating or sequestering agents, such as ethylenediamine tetraacetic acid or nitrilotriacetic acid. The use of the sequestering agent is conventionally a one-step operation. The sequestering agents act very slowly and require very high pH conditions to dissolve the scale and relatively long well shut-downs are necessary for the treating operation.

In a variation on these methods, a sulfate scale converting solution is used which contains a water soluble converting agent such as a bicarbonate for converting the scale to a more readily-ionizable form, and a chelating agent for dissolving and complexing the converted scale. Scale removal in this instance appears to be facilitated by the concurrent converting and complexing reactions and the action is somewhat improved over the action of the chelating agent alone. Additionally, at least under low pressure conditions, carbon dioxide evolution occurs, causing agitation and apparently giving a mechanical assist to the scale removal. As with the use of sequestering agents alone, this method requires operation under controlled pH conditions. Additionally, where the scale converter employed is a car-

bonate or bicarbonate, increased corrosion of the iron surfaces of the casing and associated well-bore equipment may occur by way of the well-known carbonate corrosion phenomenon.

In boilers and heat exchange equipment scale buildup of a similar nature forms on the internal surfaces, interfering with efficient heat transfer. Here the insoluble scale formation occurs by way of deposition of the calcium salts normally contained in the hard water employed in these systems. Such scale is frequently referred to as lime or lime scale, though in reality these are calcium sulfates and calcium carbonates, often in association with iron, magnesium and barium salts, frequently also including the insoluble complex hydroxides. Removal of scale is normally accomplished by mechanical means including flushing, and scale removing chemical treatments similar to those employed in oil well treatment are widely used for the purposes of removing lime scale from boilers and heat exchangers.

A scale-removing composition for effecting a rapid removal of scale deposits formed in an oil well bore and associated equipment and from the surfaces contained in boilers, heat exchangers and the like which does not require potentially hazardous and corrosive, strongly caustic solutions and which can significantly improve the effectiveness of conventional chelating and sequestering agents in removing scale is clearly needed.

SUMMARY OF THE INVENTION

This invention may be briefly described as a composition and method useful in the removal of water-insoluble scale deposits from surfaces such as those in an oil well bore and associated well bore equipment and from surfaces contained in boilers, heat exchange equipment and the like. More particularly, the instant invention comprises an aqueous solution of a polyaminocarboxylic acid and a synergistic fluoride salt which is highly effective in removing calcium sulfate deposits such as gypsum and anhydrite and calcium carbonate deposits such as limestone and lime scale from the surfaces of oil well tubing, casing and rock strata as well as from the surfaces of boilers, heat exchangers and the like.

DETAILED DESCRIPTION

The scale-removing composition of this invention generally comprises a water solution containing an effective amount of a polyaminocarboxylic acid chelating agent, a synergistic, water-soluble inorganic fluoride salt, and optionally, surfactants, freezing point depressants and buffering agents, which is adjusted in alkalinity to a pH value in the range 8 to 9 by addition of a suitable base.

Examples of suitable polyaminocarboxylic acid chelating agents are widely known, and include alkylene diamine tetraacetic acids such as ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA), and aminotriacetic acids such as nitrilotriacetic acid (NTA), as well as the corresponding ammonium and alkali metal salts. Aqueous solutions of these compounds alone have been employed for scale removal.

The inorganic fluoride salts which are synergistic in effecting scale removal when used with chelating agents and therefore useful in the practice of this invention are the water-soluble alkali metal and ammonium fluorides, in particular, lithium fluoride, sodium fluoride, potassium fluoride and ammonium fluoride, as well as the corresponding acid fluorides, bifluorides,

and mixtures thereof. Compounds soluble in water and capable of furnishing fluoride ions may also be employed, including alkali metal fluoroborates.

In prior art compositions synergistic compounds which have been employed with chelating agents, often described as scale converters, have included carbonates, bicarbonates, phosphates oxalates and the like. Their action has been described as one of converting the insoluble scale to a more ionizable or soluble form for reaction with the chelating or sequestering compound. The effectiveness of the inorganic fluorides as synergists is completely unexpected, inasmuch as calcium fluoride has an effective solubility in water on a weight basis less than one one hundredth that of calcium sulfate and less than one half that of calcium carbonate. On solubility grounds, it would be expected that any converting action of the inorganic fluoride would render the scale more insoluble and less readily removed. The action of these inorganic fluorides as synergists in promoting the scale-removing effectiveness is therefore surprising and could not have been predicted from the prior art.

In most instances, the solution should contain at least about 5 weight percent of the chelating compound to be effective, together with greater than about 1 weight percent of the inorganic fluoride salt. While increased concentration tends to promote the rate of dissolution and scale removal, the solubility of the chelating compounds is limited, and aqueous solutions will normally contain no more than about 12 weight percent of the chelating compound. Above about 4 to 5 weight percent of the inorganic fluoride salt, no improvement is noted, and hence, greater concentrations are not preferred. The preferred concentration range of each component is from about 5 weight percent to about 12 weight percent of the chelating compound and from about 1 weight percent to about 5 weight percent of the inorganic fluoride salt. Although even lower concentrations may be somewhat effective, the rate of scale dissolution and removal becomes considerably slower and therefore impractical for most purposes.

The composition of this invention is most effective in removing scale deposits when it is alkaline. More particularly, when the pH of the composition is above a value of about 7, and more preferably in a range of values of from about 8 to 9, the rate of the scale removal is rapid. Below a pH of about 7, the components are not completely soluble, while above about 10, no particular improvement is noted. Adjustment of the pH may be readily accomplished by the addition of a caustic. While any of the common caustics such as alkali metal oxides or ammonium or alkali metal hydroxides may be employed for this purpose, soda lye or sodium

hydroxide is conveniently available and may be added either in the solid form or as a concentrated aqueous solution. The precise amount employed to produce the desired pH will of course depend upon the type and amounts of the chelating agent and inorganic fluoride salts.

Alternatively, the pH may be adjusted by addition of an alkaline salt for example alkali metal or ammonium carbonates, phosphates or borates such as sodium carbonate, ammonium carbonate, sodium sesquicarbonate, disodium phosphate, trisodium phosphate, sodium tetraborate and the like. These compounds are sufficiently basic to produce the necessary alkaline condition and have an added advantage in their ability to sufficiently buffer the resulting solution, thereby maintaining the pH in the desired range during the scale-removing reaction. A similar result is produced when a buffer compound is added to the composition after neutralization with caustic. While it is by no means necessary to buffer the system to effect scale removal, buffering may be desirable to maintain the pH of the composition in the most effective range particularly where heavy scale deposits exist and consequently long treatment times are contemplated.

The effectiveness of the compositions of this invention in dissolving and removing scale deposits is demonstrated by the test data in the Table I below. These data report the results of a series of comparative tests run with a variety of compositions and employing gypsum board samples as the test specimen. The weight of the gypsum dissolved is taken as a measure of relative effectiveness of the particular composition.

The test data in Table I were obtained by the following procedure: Squares of one-half inch gypsum board measuring approximately $\frac{1}{4} \times \frac{1}{4}$ inch were weighed into a 100 ml. beaker, to a total sample weight of six grams. A 50 ml. portion of the "scale remover" formulation was then added to the beaker, and the beaker containing the test mixture was placed in an air oven at 100°F. for 24 hours. A sheet of aluminum foil was loosely placed over the beaker to retard evaporation. The beaker was then removed from the oven and the remaining gypsum board sample was collected by filtration, washed, and then dried at 150°F. for a period of 2 to 3 hours. The cooled sample was then reweighed to determine the weight loss. The weight loss for a series of six such tests is reported in Table I, expressed in the form lbs. of gypsum board dissolved per gallon of "scale remover" employed.

The formulation for each "scale remover" is also given in Table I, where the amounts indicated are expressed in weight percent of the total formulation.

Table I

Testing of Aqueous Inorganic Fluoride - EDTA Mixtures with Gypsum Board Samples											
Example:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
EDTA (1)	10.7	10.7	10.7	10	10	10	10	10	10	10.7	10.7
NaF	—	—	2	2	—	2	1	3	5	2	2
NH ₄ F	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—
H ₂ O (2)	82.9	82.9	82.7	82.5	81.0	82.2	83.8	81.9	79.8	79.5	79.5
NaOH (3)	6.4	6.4	4.6	5.0	6.5	5.3	4.7	4.6	4.7	—	—
Surfactant (4)	—	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Na ₂ CO ₃ (Buffer) (5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.3	—
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O (Buffer) (5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.3
pH of mixture	12.8	10.7	8.2	8.7	8.5	10.0	8.5	8.5	8.5	8.0	8.5
Test Results (6)											
Gypsum board dissolved,	0.48	0.24	.80	.92	.88	.76	.46	.62	.70	.93	.90

Table I-continued

Testing of Aqueous Inorganic Fluoride - EDTA Mixtures with Gypsum Board Samples											
Example:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
lbs/gal											

- (1) EDTA = Ethylenediamine tetraacetic acid, technical grade, powder
 (2) H₂O = Tap water, except compositions 1, 8 and 9 employed deionized water
 (3) NaOH = reagent grade pellets
 (4) Proprietary alkanolamine surfactant
 (5) Sufficient buffering compound added to both neutralize and buffer
 (6) Average of three runs

It will be apparent from a comparison of Examples 1 and 2 with Examples 3-6 that the addition of inorganic fluoride produces a remarkable increase in the ability of chelating compounds to dissolve gypsum. From the data of Examples 4, 5, 7, 8 and 9, the most effective concentration of inorganic fluoride is about 2 weight percent, with lower levels (Example 7) being ineffective and higher levels (Examples 8 and 9) being less than optimum in their effect. A high pH (Example 6) decreases the effectiveness somewhat, and the most effective pH appears to be in the range of 8 to 9.

In a separate experiment, an attempt was made to prepare the composition of Example No. 4, but without caustic, so that the pH would be 6. The components were insoluble, demonstrating that the compositions of this invention cannot be prepared without adjustment of pH to an alkaline value.

Examples 10 and 11 demonstrate the use of an alkaline salt to adjust pH. Both sodium carbonate and sodium tetraborate are effective buffers, and when used in place of caustic for neutralization produce a composition less sensitive to external sources of acid by virtue of the well-known buffering effect. By comparison of Examples 4, 5, 10 and 11, it will be seen that these buffered mixtures are fully as effective as those neutralized with caustic.

It will also be noted, when compared with Examples 1 and 2, that very high pH levels near 13 are required for solutions containing EDTA alone, but more moderate pH levels are much more effective and efficient for scale dissolution when inorganic fluoride is present in the mixture. This composition is therefore particularly advantageous for field application in that a highly corrosive, strongly caustic solution is no longer necessary, thereby reducing the potential hazard during preparation and use by personnel, and in addition, minimizing the possibility of caustic etching and weakening of metal pipe, tanks, pumps and associated equipment.

A practical test of the instant scale solvent compositions was carried out by measuring the dissolution of actual scale samples collected from oil wells, using the procedure followed for gypsum board tests. The results of this test is reported in Table II as Example No. 12. A comparison of this test with the data reported in Table I shows that an adequate correlation of tests on gypsum board with tests on field samples is realized. For comparison purposes, a test was run with sodium carbonate and EDTA, using no fluoride (Example 13). As the test results show, the synergistic effect of the fluoride compound results in a 17% improvement.

Table II

Testing of Aqueous Borate - EDTA Mixtures with Actual Scale Samples		
Example:	12	13
EDTA (1)	10.5	10.5
NaF	2.0	—
Na ₂ CO ₃ (2)	10.2	10.5
H ₂ O (3)	77.1	78.5
Surfactant (4)	0.5	0.5
pH	8.5	8.5
Test Results		
Scale dissolved lbs./gal.	.79	.62

- (1) Technical Grade Ethylenediamine tetraacetic acid
 (2) Sufficient amount to both neutralize and buffer
 (3) Tap Water
 (4) Proprietary alkanolamine surfactant

As was said previously, the chelating compound inorganic fluoride compositions of the instant invention are also desirable over the prior art mixtures containing carbonates or bicarbonates. By comparison of Examples 1, 2, 12 and 13 with Examples 4, 10 and 11, it will be apparent that the instant compositions are more effective and efficient scale removers than EDTA alone or EDTA - carbonate mixtures.

The compositions of this invention are most useful for removing calcium sulfate scale from the bore of an oil well. The following illustrative embodiment is provided to demonstrate a typical procedure to be followed in such an application.

Proposed Scale Removal Procedure for Oil Well Use

450 gallons of tap water are placed in a mix tank, together with 2 gallons of an alkanolamine surfactant. The mixture is then agitated while 500 lbs. of technical grade ethylenediamine tetraacetic acid are added, followed by 100 lbs. of technical sodium fluoride. When the solids are dissolved, 500 lbs. of technical grade sodium carbonate hydrate are added slowly with continuous mixing. After all solids are dissolved, the pH is found to be approximately 8.2. A pre-flush of kerosene is normally employed first to clear the well fluids from the area. The treating mixture is pumped into the production tubing of the oil well to substantially fill the tubing and the casing therein below. The well is closed in and the treating solution, optionally capped by pumping in a small slug of kerosene, is allowed to stand for a period of 24 hours. The treating solution is then swabbed from the well, and the well is placed back into production.

The use of well-treating compositions in oil fields often requires the addition of surfactants such as alkanolamines, ethoxylated phenols and the like and fluid-friction reducing compounds such as polyacrylonitrile, polyethylene oxide and the like to meet practical handling requirements, for example, the reduction of inter-

facial tension, the emulsification of crude oil components present in the well fluid and the increase of the pumpability of the fluid. Additionally, where the well treatments are carried out under extreme weather conditions, it may be necessary to substitute a freezing point depressant such as ethylene glycol for a portion of the water. Such additions and substitutions may be made without markedly affecting the properties of the novel composition of the instant invention and so are contemplated as being within its scope.

Further modifications which lie within the spirit and scope of the present invention will be apparent to those skilled in the art, and the invention is to be limited only by the appended claims.

We claim:

1. A composition useful in the removal of water-insoluble scale deposits from surfaces comprising an aqueous solution containing an effective amount from about 5% to about 12% by weight of the total composition of a chelating compound selected from ammonium and alkali metal salts of polyaminocarboxylic acids and from about 1% to about 5% by weight of the total composition of a synergistic inorganic fluoride salt selected from the group consisting of ammonium and alkali metal fluorides, acid fluorides and mixtures thereof, having a pH greater than 8.

2. The composition of claim 1 wherein the chelating agent is a sodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid and the inorganic fluoride salt is sodium fluoride.

3. A composition useful in the removal of water-insoluble scale deposits from surfaces comprising an aqueous solution containing from about 5 weight percent to about 12 weight percent of a compound selected from the group consisting of a sodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid and a sodium salt of nitrilotriacetic acid and from about 1 weight percent to about 5 weight percent of an inorganic fluoride salt selected from the group consisting of sodium fluoride and ammonium fluoride, having a pH in the range 8 to 9.

4. A method for removing water-insoluble scale from the surfaces contained within an oil well bore comprising contacting the surfaces with an aqueous solution comprising an effective amount from about 5% to about 12% by weight of the total composition of a chelating agent selected from the group consisting of the alkali metal and ammonium salts of amino polycarboxylic acids, and from about 1% to about 5% by weight of the total composition of an inorganic fluoride salt selected from the group consisting of ammonium and alkali metal fluorides, acid fluorides and mixtures thereof having a pH in the range 8 to 9.

* * * * *

30

35

40

45

50

55

60

65

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

2020

Abogado
GERMAN CASTILLO GRAU
Apoderado

ASUNTO Radicación 05-107007
 Trámite 002
 Evento 001
 Actuación 430
 Oficio 56,7
 Folios

Patente de Invención ☒ Patente de Modelo de Utilidad ☐
Vía Nacional ☐
Vía PCT (fase nacional) ☒ Cap. I ☐ Cap. II ☒

No. Sol. Internacional PCT/IB2004/001192
Fecha de Presentación Internal. 20 de abril de 2004

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

1. Documentos estudiados

- 1.1. Descripción: Folios: 4 a 63
- 1.2. Reivindicaciones: Folios: 64 a 66
 Folios: 104 a 105 (modificaciones)
 Folios: 135 y 136 (última modificación)
- 1.3. Dibujos: Folios: 68 a 70
- 1.4. Prioridad: Folios: 21 de abril de 2003, US No. 10/249,573
- 1.5. Rta del solicitante: Folios: 133 y 134

2. Objeto de la invención

- El Título de la solicitud es: **"COMPUESTOS Y METODOS PARA EL TRATAMIENTO DE FORMACIONES SUBTERRANEAS"** (Folio 1).
- La invención de la solicitud se refiera a compuestos y métodos para tratar una formación subterránea a fin de aumentar su permeabilidad reduciendo reacciones secundarias que resultan en precipitaciones de materiales inicialmente disueltos.

En la **Reivindicación Independiente 1** se plantea un fluido acuoso para tratamiento de campos petrolíferos, que tiene un pH de entre 3 y 7, el cual fluido comprende:

Bifluoruro de amonio disuelto (0,5 a 6% p/p)
 Ácido bórico (entre 1 y 6% p/p, preferible entre 2 y 4% p/p, preferible entre 2,5 y 3,5% p/p)
 Ácido quelante disuelto (12 a 40% p/p)
 En donde el logaritmo de la primera constante de estabilidad del ácido quelante con ión de aluminio es mayor de 5.

- El problema planteado en esta solicitud es la necesidad de compuestos para tratamiento de las formaciones subterráneas los cuales impidan la formación de reacciones secundarias que lleven a precipitación y taponamiento de la formación. También es necesario que los fluidos y métodos que se empleen no dañen las formaciones areniscas y a la vez aumenten la relación de estimulación mediante la eliminación de reacciones de precipitación.
- El objeto de la invención definido se catalogó como **C09K 7/02, E21B 43/27** según la Clasificación Internacional de Patentes (IPC).

3. De la solicitud de Patente

3.1 Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

- El título de la invención debería estar acorde a la materia reclamada. Dado que no se reclama ningún método debería eliminarse dicha mención en el título. Se recomienda modificar el título de la invención.
- En la Reivindicación 1 aún se sigue mencionando que "(...) **el logaritmo de la primera constante de estabilidad del ácido quelante con ion de aluminio es mayor de cerca de 5**" (Negrita Personal). No obstante, dicha expresión matemática no es una característica técnica, lo cual no puede aceptarse dado que las reivindicaciones deben definir las características técnicas del producto, en este caso, la naturaleza química y la cantidad de cada componente del fluido acuoso, como bien modificó el señor solicitante. Si se incluye la constante de estabilidad dentro de la reivindicación 1 se tendría que entender que cualquiera de las especies de agentes quelantes mencionadas en la reivindicación 2 satisfacen dicha constante de estabilidad y por lo tanto, dicha expresión en negrilla sería una característica implícita. Por tanto, se recomienda eliminar dicha expresión en negrilla.

- En conclusión, la reivindicación 1 no cumpliría con el requisito de claridad según el artículo 30 de la Decisión 486.

4. Determinación del Estado de la Técnica

- La fecha que se ha tenido en cuenta para determinar el Estado de la Técnica es:

Fecha de presentación de la solicitud prioritaria: **21 de abril de 2003**

- Teniendo en cuenta la fecha indicada se realizó la búsqueda en el estado de la técnica de documentos relacionados con la solicitud encontrándose los siguientes documentos:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	MXPA04002328 (WO03029613)	"COMPOSICION Y METODO PARA TRATAR UNA FORMACION SUBTERRANEA"	10 de abril de 2003
D2	US3951827	"COMPOSITION AND METHOD FOR REMOVING INSOLUBLE SCALE DEPOSITS FROM SURFACES"	20 de abril de 1976

5. Análisis de patentabilidad (artículo 14 D 486)

5.1. Nivel inventivo (artículo 18 D 486)

- El Técnico

El técnico de nivel medio versado en la materia encargado de resolver el problema técnico puede ser un ingeniero químico que labore en la industria del petróleo y que atiende a planes de mejoramiento normalmente formulados por las empresas.

- El Problema Técnico

El problema técnico que se espera resolver con la invención de la solicitud ya ha sido identificado en el estado del arte como bien se puede comprobar con los documentos citados como anterioridades para el presente caso.

- El Estado de la Técnica

De acuerdo con la investigación del estado de la técnica realizada para este caso se encontraron diversas composiciones químicas que se utilizan para la acidificación de pozos petrolíferos y otras composiciones que impiden la precipitación de compuestos indeseables que afectan la producción de petróleo.

A continuación se describen los documentos considerados como relevantes:

En el documento **MXPA04002328** (D1) se divulga la existencia de una composición para tratar una formación subterránea. Dicha composición puede contener los siguientes componentes:

Una fuente de ión fluoruro

Una fuente de boro

Una cantidad de un ácido o mezcla de ácidos quelantes (D1; Reivindicación 1)

En un aspecto preferido de esta realización, la fuente de ión fluoruro se selecciona de **difluoruro de amonio** y fluoruro de amonio, y mezclas de los mismos, la fuente de boro es **ácido bórico** y el ácido que quela los iones de aluminio y las especies de fluoruro de aluminio se selecciona de **ácidos policarboxílicos**, ácidos poliaminopolicarboxílicos y ácidos monoaminopolicarboxílicos. En un aspecto muy preferido de esta realización, la fuente de ión fluoruro es **difluoruro de amonio**, la fuente de boro es **ácido bórico** y el ácido que quela los iones aluminio y las especies fluoruro de amonio se selecciona de **ácido cítrico**, **ácido málico**, entre otros (Página 6, líneas 20 – 35).

En otra realización de la invención, la composición se forma combinando un líquido acuoso; HCl en cantidad especificada; una fuente de ión fluoruro; una fuente de boro y un ácido o mezcla de ácidos quelantes (Página 7, líneas 1 – 9).

En el ejemplo 1 de D1 se muestra que la composición de la invención tiene (Página 25 y 26):

3% en peso de fuente de fluoruro,
1,2% en peso de ácido bórico
10% en peso de ácido cítrico

En el documento **US3951827** (D2) se divulga la existencia de composiciones que comprenden soluciones acuosas de compuestos quelantes y fluoruros inorgánicos sinérgicos que son agentes efectivos para remover los depósitos e incrustaciones dentro del pozo petrolero y demás equipos de superficie (D2; Resumen).

La composición de D2 generalmente comprende una solución de agua que contiene una cantidad de una sal inorgánica de fluoruro y ácido poliaminocarboxílico (ácido quelante). Opcionalmente puede incluirse compuestos de **boro**, **surfactantes** y agentes buffer con los cuales se ajusta la alcalinidad a un **pH en el rango de 8 a 9 por adición de una base** (Columna 2, líneas 46 – 53; Tablas 1 y 2).

Ejemplos de ácidos poliaminocarboxílicos que son ácidos quelantes se encuentra el EDTA, el NTA y sus correspondientes sales de metal de álcali y amonio (Columna 2, líneas 54 – 60).

Ejemplos de las sales inorgánicas de fluoruro están los fluoruros como el fluoruro de amonio y el fluoruro de sodio, también los bifluoruros (Columna 2, líneas 62 – 68).

La composición de esta invención es más efectiva cuando es alcalina. Más particularmente, **cuando el pH de la composición está por encima de 7**.

Pueden ser incluidos solventes mutuales como los fenoles etoxilados (Columna 6, último párrafo).

• La Solución Técnica Propuesta

Un fluido acuoso para el tratamiento de campos petrolíferos (Reivindicaciones 1 a 10)

De acuerdo con las reivindicaciones de la solicitud en estudio se entiende que el principio técnico sobre el cual se fundamenta la propuesta y que da solución al problema técnico es la formulación de un fluido acuoso para el tratamiento de campos petrolíferos, que posee un pH entre 3 y 7 y que comprende Bifluoruro de amonio, ácido bórico y ácido quelante disuelto, en las cantidades expresadas en la reivindicación 1. Sin embargo, en D1 se divulga también un fluido acuoso para tratamiento de yacimientos de petróleo que también puede estar compuesto de Bifluoruro de amonio, ácido bórico y ácido quelante, y en proporciones que caen dentro de los intervalos enunciados en la solicitud en estudio (Ver ejemplos de D1).

La diferencia encontrada entre la solicitud en estudio y D1 consiste en que la primera menciona un intervalo de pH del fluido acuoso entre 3 y 7 mientras que D1 menciona que el pH del fluido acuoso debe ser menor de 3. Sin embargo, en D2 se encuentra una invención que también se sitúa en el mismo campo de la invención y que divulga una composición acuosa para tratar pozos de petróleo cuya naturaleza química es semejante a la de la solicitud en estudio dado que posee una fuente de fluoruro, una fuente de boro y un ácido quelante. Este documento D2 sugiere que el pH del fluido esté por encima de 7 (D2; Columna 3, líneas 43 – 45).

Un técnico de nivel medio versado en la materia que conoce la necesidad de tratar yacimientos petrolíferos para evitar la precipitación de sales dentro de ella, tendría acceso a las soluciones propuestas en los documentos D1 y D2 motivándose a desarrollar una composición de la misma naturaleza química y proporciones de componentes que D1 y se motivaría a realizar ensayos de rutina para determinar el intervalo de pH que presente el mejor desempeño en la formación petrolífera y que también evite la formación de precipitaciones o bien la eliminación de incrustaciones (por causa de precipitados ya formados) dado que él tiene conocimientos de que el pH es un factor que puede influir en la solubilidad y precipitación de las sales.

Así las cosas, la propuesta de la solicitud en estudio podría ser derivada por un técnico de nivel medio versado en la materia con acceso a D1 y D2 de forma que se desarrolle una composición equivalente con el mismo efecto técnico. Entonces, no podría afirmarse que el fluido de la solicitud genere un efecto sorprendente que evidencie un salto tecnológico respecto al arte previo sino que corresponde a un mejoramiento que cae dentro de la línea normal del avance de la tecnología que un técnico de nivel medio puede realizar.

En conclusión, el fluido de las reivindicaciones 1 a 10 no tiene Nivel Inventivo y no cumpliría con el requisito del artículo 18 de la Decisión 486.

6. Conclusión

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

N°	Documento N°	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	MXPA04002328 (WO03029613)	1 – 10	Nivel Inventivo
D2	US3951827		

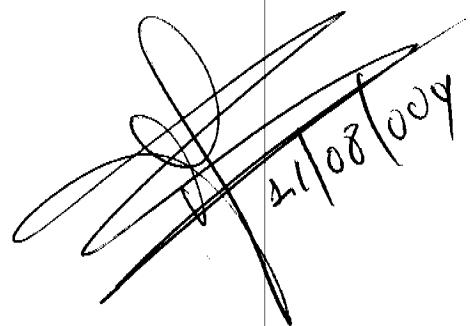
En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de **60 días** contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar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

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


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de División de Nuevas Creaciones

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

CONCEPTO TÉCNICO No. 2022	EXAMINADOR TÉCNICO Código No. 202042
-------------------------------------	--

 21/08/009