

Q



Industria y Comercio
S U P E R I N T E N D E N C I A

Delegatura de propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21 **EXPEDIENTE No.** 06-23143

4 **TÍTULO** ADITIVO DE CEMENTO DE DOBLE FUNCION

51 **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL** E21B 33/13

71 **SOLICITANTE** SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.

DOMICILIO La Haya, Holanda

74 **APODERADO** LUIS FELIPE CASTILLO GIBSON

82 **BOGOTÁ, D. C.,** 08 MAR, 2006

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 06023143 00000000

Folios: 27

Fecha (AHD): 2006-03-08 14:01:33

Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☐

Capítulo I

☒

Capítulo II

2

SOLICITANTE
(71)Nombre: SCHLUMBERGER TECHNOLOGY
B.V.

Dirección: Parkstraat 83-89

Nacionalidad o domicilio La Haya, Holanda

Lugar de Constitución.

IDENTIFICACIÓN

C C ☐ NIT ☐C E. ☐ Otro ☐Cual _____
Número _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONE

Dirección: Carrera 13 No. 37-43 Piso 12

Teléfono 285 74 60 Fax: 285 92 67

E-mail info@castillograu.com

IDENTIFICACIÓN

C C ☒ NIT ☐C E. ☐ OTRO ☐

Cual _____

Número 79 397.879 de TP 68 995 del
Bogotá C.S.J.

4

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre: Bruno DROCHON - Sylwia KOMOCKI - Michael MICHAUX

Dirección: 33, rue de la Baignade - 20, chemin de la Justice - 1, square des Muses

Nacionalidad o Domicilio: Nossy le Grand - Chatenay Malabry - Verneres-le-Buisson (Francia)

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No PCT/EP2004/009489

Fecha: 25/08/04

Publicación Internacional No. WO 2005/024175 A1

Fecha 17/03/05

6

Título (54) ADITIVO DE CEMENTO DE DOBLE FUNCION

7

Clasificación Internacional (51) E21B 33/13

8

Prioridad

Si

☒

No

☐(33) País de origen
INGLATERRA

(32) Fecha

08 09.2003

(31) Número de Solicitud

0320938 4

9

Comprobante de pago N°:

18796

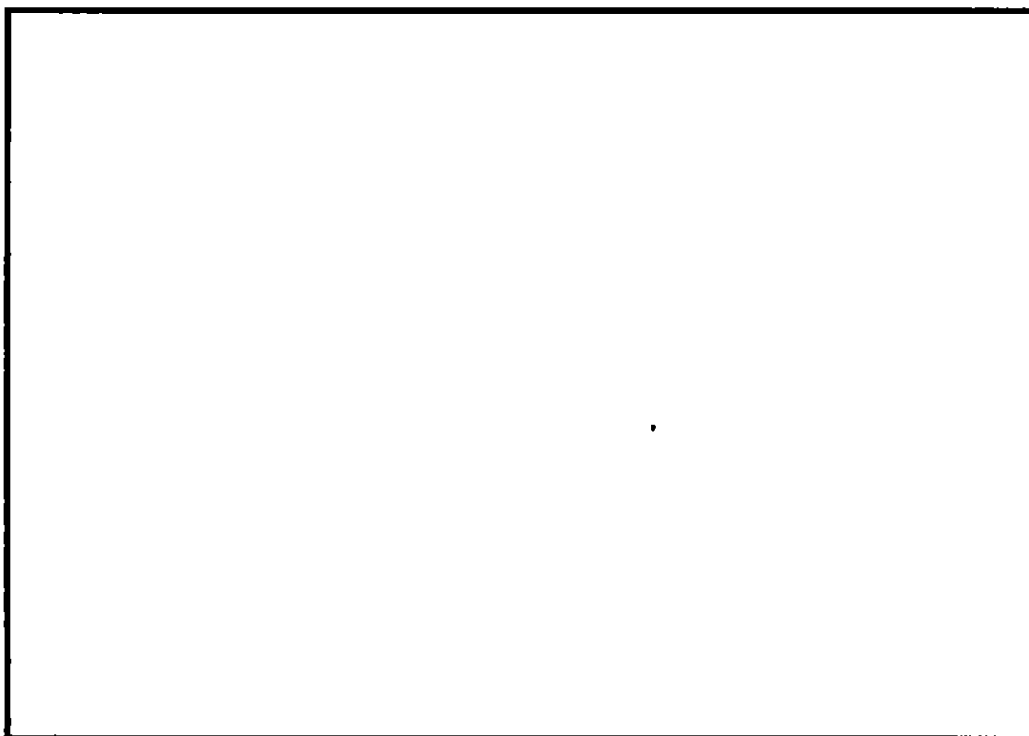
Fecha:

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

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes, si fuere el caso
- ☒ Certificado de existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Documento de Cesión del inventor al solicitante o a su acusante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud Internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito de material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ Otros

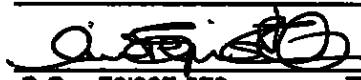
11

FIGURA CARACTERISTICA



12

Solicito la concesión de patente,

NOMBRE: LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONEFIRMA: C.C. 79'397.879
de BogotáT.P. 68,995
del C.S.J.

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

2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 86823143 88888888
Fecha (AMD): 2006-03-08 14:01:33
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE MACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Folios: 27

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 18,798
FECHA : MARZO 8 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CASTILLO GRAU Y ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	49952303	08/03/2006	1,516,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
		TOTAL :	\$ 463,000.00

SON: CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

U

CORNELIO NIEMAN TRADUCTOR OFICIAL RESOLUCION 5455, NOV5,82

TRADUCCION OFICIAL
DE LEGALIZACIONES
DEL HOLANDES AL INGLES
PERTENECIENTES A DOCUMENTOS DE SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.

Visto para legalización de la firma de Mr. A.J.van der Linden
por Presidente de la Corte del Distrito de La Haya
el 09 OCT 2000
lleva firma y sello

Visto para legalización de mr. A.H. van Delden
Presidente de la Corte del Distrito La Haya
El Ministro de Justicia, en nombre del Ministro,
Jefe de la dirección Manejo y Apoyo
Departamento Administrativo
para el, firma y sello 10 oct 2000

Visto para legalización de la firma de PNA de Raad
La Haya 10 oct 2000
El Ministro de Relaciones Exteriores para el,
firma Sra I.S. IJserinkhuijsen
fl 20,=

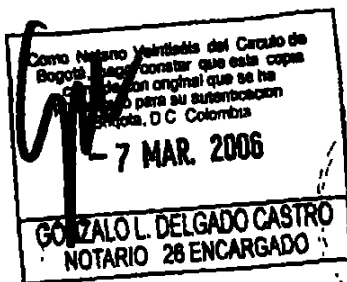
Lleva Certificación Consul de Colombia en La Haya Holanda
de fecha 27 Octubre 2000 firmado por Carlos ABONDANO B
con no. 263 sello seco

Lleva sello Ministerio de Relaciones Exteriores, Jefe
Legalizaciones, Bogotá de fecha 2000 NOV 9 con no. 468464
firmado

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

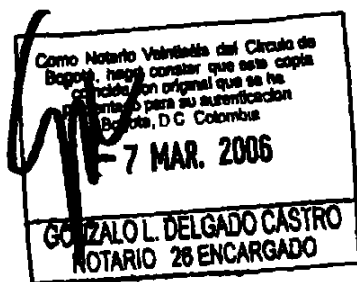
2001 MAY -8 A 11:16

Jefe de LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.



MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

132579
Cornelio Nieman
Cuya firma aparece en el
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS



Opt 2

FOR PATENTS AND TRADE MARKS IN

COLOMBIA

PODER GENERAL

GENERAL POWER OF ATTORNEY

(1) **SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.**

(1) **SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.**

1 Applicant's name

domiciliado en (2) **La Haya, Holanda**

domiciled in (2) **PARKSTRAAT 83-89
2514 VG THE HAGUE
THE NETHERLANDS**

2 Applicant's Address

nombra al Dr (3) German Castillo Grau y/o Adriana Castillo Gibsone y/o Luis Felipe Castillo Gibsone

hereby appoint Dr (3) German Castillo Grau and/or Adriana Castillo Gibsone and/or Luis Felipe Castillo Gibsone

Leave blank

con oficinas en la Carrera 13 No 37 -43 Piso 12 en Bogotá, Colombia como sus representantes con poder especial amplio y suficiente, para recabar de las oficinas y autoridades Colombianas, administrativas, judiciales o de policía, en primera o segunda instancia, la obtención de Patentes de Invención, Registro de Marcas, de Modelos y de Dibujos Industriales, de Nombres Comerciales y Enseñas, lo mismo que trasposos, extensiones, renovaciones, cambios de nombre, registro de licencias de explotación y registro de licencias de uso referentes a tales actuaciones, a cuyo efecto les faculta para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al objeto indicado, elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, apelaciones y reclamos, solicitar la aplicación de medidas cautelares, aceptar en nuestro nombre y representación la Cesión de derechos de invención y de patente de invención que se nos haga por cualquier persona, abonar todos los impuestos, cuotas y pagos determinados por la ley, recibir todos los documentos y valores dando el descargo respectivo, llenar cualesquiera otros requisitos, desistir y tomar en fin todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de nuestros intereses y en caso de presentarse oposiciones para que intervengan como demandantes o como demandados, con todas las demás facultades legales necesarias Este poder comprende además las facultades de recibir, desistir, transigir, comprometer, sustituir, revocar sustituciones, recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extra-judiciales

With offices at Carrera 13 No 37 -43 Piso 12 en Bogotá, Colombia as our representatives with special, ample and sufficient power to obtain from the offices and Colombian authorities, administrative, judicial and police, in first or in second instance, Patents of Invention, registration of trade Marks, of Models and Industrial Drawings, of Commercial Names and ensigns, as well as assignments, extensions, renewals, changes of name, registration of licences of exploitation and of licences of use referring to said actions who are empowered to take before said authorities all of the necessary steps for the purposes indicated, to file applications, to formulate descriptions, corrections, protests, declarations, appeals and claims, apply for precautionary measures, to accept on our behalf and representation the assignment of rights of invention and titles of invention that may be done to us by any person, to pay all taxes, quotas and payments prescribed by law, to receive all the documents and proceeds giving the respective acquittance or receipt, to fulfill any other requisites to desist and take in fact any other measures that may be deemed conducive to the safeguard of our interests, and in case oppositions are presented to intervene as complainant and defendant, with all necessary legal faculties This power of attorney includes the faculties to receive, desist, compromise, transact, substitute it in all or in part, to revoke substitutions, to receive notifications and to appoint extra-judicial or judicial attorneys

4 Date

5 Applicant's signature

The applicant's signature must be attested by a Notary Public through the NOTARIAL CERTIFICATE in the "(Individual)", when the signer is a natural person, and in the "(Corporations)", when is a legal one The Notary's signature must then be legalized by a Colombian Consular Officer

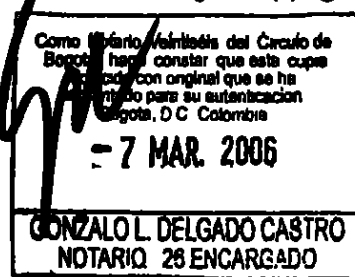
La firma del solicitante debe ser atestada por un Notario Público por medio de la DECLARACION NOTARIAL en la "(Individual)", cuando el firmante es una persona natural, y en la de "(Sociedades)", cuando es una persona jurídica La firma del notario deberá ser legalizada por el Consulado Colombiano

Dado y firmado en (4) **Octubre 2, 2000**

Given and signed in (4) **2 October 2001**

(5)

Corporate Seal to be affixed



La declaración Notarial a la vuelta.
Notarial acknowledgement on other side.

DECLARACION NOTARIAL

(Individual)

A los _____ días del mes _____ de 19 _____
comparecí personalmente ante mí, No-
tario Público

a quien(es) doy fé de conocer y me consta que
es (son) la(s) persona(s) descritas y fir-
mante(s) del documento que precede, decla-
rando ante mí que otorga(n) el mismo para los
fines y propósitos que en él se expresan

El Notario Público,

NOTARIAL CERTIFICATE

(Individual)

On this _____ day of _____ personally
appeared before me, a Notary Public

to me known, and known to me be the
person(s) described in and who executed the
foregoing document, and he (they) duly ack-
nowledged to me that he (they) executed same
for the uses and purposes therein expressed

Notary Public

(Sociedades)

El infrascrito Notario Certifica que la firma
que antecede y dice

Abraham Rutger Verburg

es auténtica, que el signatario desempeña
actualmente el cargo de **Director**
Gerente

de **SCHLUMBERGER TECHNOLOGY**
B.V.

que tiene facultad para otorgar este poder, y
que dicha compañía está domiciliada en
La Haya, Holanda

y actualmente existe y está organizada de
acuerdo a las leyes de **Holanda**

Todos los hechos anteriores le constan por
haber examinado los documentos respectivos
y de todo ello da fé

Dado y firmado en **La Haya,**
Holanda

El Notario Público

(Corporations)

The undersigned Notary Public certifies, that
the preceding signature reading **Abraham**
Rutger Verburg

is authentic, that the signor at present fills the
post of **managing director**

of **Schlumberger**
Technology B.V.

and that he is empowered to grant this power,
and that said company is domiciled in
The Hague, The
Netherlands

and actually exists and is organized in accor-
dance with the laws of **The**
Netherlands

all the foregoing facts are known to the No-
tary due to his having examined the respetive
documents to which he, the Notary attests

Granted and signed in **The Hague,**
The Netherlands

Notary Public



(Con legalización Consular)

(With Consular legalization)
Como Notario Vainista del Estado de
Bogotá, hago constar que este copia
coincide con original que se ha
presentado para su autenticación.
Bogotá, D.C. Colombia.

7 MAR. 2006

CONZALEY DE RADO CASTRO
NOTARIO EN ENCARGADO





6

Gezien voor legalisatie der handtekening
van *Mr. A. J. van der Linden*
door Ons President van de Arrondissements-
rechtbank te 's-Gravenhage, de

9 OKT. 2000

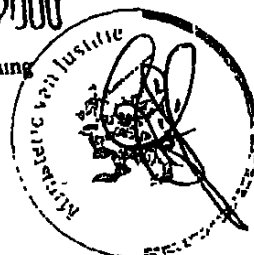
Attun



Gezien voor legalisatie van de handtekening
van mr A H van Delden
President van de Arrondissementsrechtbank te Den Haag
's-Gravenhage
De Minister van Justitie,
namens de minister,
hoofd van de directie Bedrijfsvoering en Ondersteuning
Bestuursdepartement,
voor deze,

10 OKT. 2000

[Signature]



Gezien voor legalisatie van de handtekening
van uhr/mw *pna de Raad*

's-Gravenhage, 10 OKT 2000



De Minister van
Buitenlandse Zaken
voor deze,

[Signature]
mw I.S. Jserinkhuysen

Como Notario Verificado del Circulo de
Bogota, yo constato que esta copia
es un original que se ha
autenticado para su autenticacion
Bogota D.C. Colombia

7 MAR. 2005

GONZALO L. DELGADO CASTRO
NOTARIO 28 ENCARGADO

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS



CONSULADO DE COLOMBIA

El suscrito Cónsul de Colombia (E) en La Haya, Holanda,
vistos los documentos presentados por los interesados,

CERTIFICA:

Que el Señor **A.J. VAN DER LINDEN**, quien como Notario Público de La Haya, Países Bajos, autenticó la firma del signatario del poder precedente, ejercía en la fecha las funciones indicadas, y su firma corresponde a la registrada en este Consulado.

Que la Compañía **SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.** es una Sociedad constituida de acuerdo con las leyes de los Países Bajos, cumple su objeto conforme a las mismas y se halla registrada en la Cámara de Comercio y Fábricas de La Haya, Haaglanden, bajo el número **27101455**,

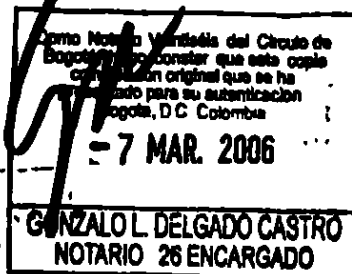
Que el Señor **Abraham Rutger VERBURG**, signatario del presente documento, quien en su carácter de Director de la Empresa **SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.** tiene facultad para ello y cuya firma fue autenticada ante el Notario Público de La Haya, el Señor **A.J. VAN DER LINDEN**, es el representante legal de la citada Empresa en este país.

El Cónsul de Colombia (E) en La Haya, Países Bajos, no asume responsabilidad alguna por el contenido del documento.

Esta certificación se expide en La Haya, Países Bajos, a los veintisiete (27) días del mes de Octubre de dos mil (2000).

Impuesto de Timbre US\$ 7.00.
Derechos Consulares US\$. 100.00
Costo Total Pagado US\$. 107.00
Certificación No. 263


CARLOS ASADANO B.
CONSUL DE COLOMBIA (E)
LA HAYA



EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

EN BLANCO
NOTARIA VEINTISEIS

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

468464

Carlos Alexander
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESPACHADO
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL

2006 MAR 07 A 11:02

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

Como Notario Verificado del Circulo de
Bogota, consta que esta copia
corresponde con original que se ha
presentado para su autenticacion
Bogota, D.C. Colombia
- 7 MAR. 2006
GONZALO L. DELGADO CASTRO
NOTARIO 26 ENCARGADO

ADITIVO DE CEMENTO DE DOBLE FUNCIÓN

La presente invención se refiere al uso de aditivos en suspensiones de cemento y en particular, al uso de este tipo de aditivos en suspensiones y operaciones de cementación de pozos.

Típicamente, las suspensiones de cemento para uso en operaciones de cementación de pozos se basan en cemento Portland como ligador hidráulico. El fraguado de este tipo de cemento, conocido como hidratación, es una reacción química entre el agua presente en la lechada y el material de cemento, haciendo que la lechada primero se gelatinice y luego se fragüe como sólido a medida que progresa con el tiempo. En uso, se prepara en la superficie una lechada de cemento bombeable, agua y otro sólido y/o aditivos líquidos.

Es particularmente difícil demorar la hidratación de cementos Portland a temperaturas elevadas y para ello se han desarrollado potentes retardadores. Sin embargo, éstos pueden producir resultados impredecibles debido a que el tiempo de espesamiento de la lechada de cemento y el tiempo al que la fuerza compresora del cemento comienzan a desarrollarse, son muy sensibles a la concentración del retardador. Además, algunas veces el límite más alto de temperatura de estos retardadores es demasiado bajo para cementar pozos de alta temperaturas. Por ello, a menudo se requiere la adición de un realzador de retardador. Sales de borato sódico (por ej: bórax) y ácido bórico son conocidos como efectivos "realzadores de retardadores". Sin embargo, estos químicos no siempre son compatibles con otros aditivos de alta temperatura y por lo tanto, pueden perjudicar el control de pérdida de fluido y la reología de las suspensiones de cemento.

Se sabe que los silicatos sódicos aceleran la hidratación de los cementos Portland a baja temperatura. También son activadores químicos efectivos para ligadores hidráulicos basados en escoria de hornos de explosión. En operaciones de campos petroleros éstos se usan principalmente en fluidos de perforación y también como "entendedores" de las suspensiones de cemento. En entendedor permite aumentar la cantidad de agua que se puede agregar al cemento con el fin de reducir la densidad de la lechada sin problemas de asentamiento. Las suspensiones de cemento extendidas con silicatos sódicos son especialmente difíciles de retardar, y por lo general, se requiere el uso de retardadores potentes.

Como ya se dijo, el uso de retardadores puede conllevar a ciertas dificultades operaciones. Por ejemplo, puede haber problemas de compatibilidad entre los

9

retardadores y otros componentes de suspensiones de cemento, el retardador puede causar excesiva demora de fraguado en la superficie, el comportamiento de los retardadores puede ser impredecible a concentraciones altas y el comportamiento de los retardadores puede ser impredecible a altas temperaturas.

La patente FR 2,667,058 describe el uso de silicatos en suspensiones de cemento retardadas en aplicaciones de retención (es decir, cuando se desea que el recubrimiento de cemento se extienda desde el fondo del pozo hasta la superficie). En esta solicitud, se usa un retardador de glucoheptonato para retardar al fraguado del cemento bajo condiciones de fondo de pozo de temperaturas más altas y cantidades relativamente grandes (17,75 l/tonelada de cemento) de silicato sódico se incluyen en la lechada para que haya fraguado en la superficie, lo cual se hace a temperaturas mucho más baja.

Otro problema que se encuentra a menudo en la cementación de pozos es el de variabilidad de la reactividad del cemento. La reactividad de un cemento establecerá qué tan rápido fraguará el cemento. Con el fin de ayudar al diseño de trabajo en cemento, se ha establecido una serie de clasificaciones de cemento que indican el nivel general de reactividad del cemento e idoneidad de ciertas aplicaciones de cementación de pozos. Una de estas clasificaciones es la del *American Petroleum Institute* (API) la cual provee clasificaciones A-H para cementos adecuados para cementación de pozos. Sin embargo, los cementos que cumplen con este tipo de clasificaciones son a menudo relativamente costosos. Los cementos de construcciones son a veces más baratos y más disponibles en muchas partes del mundo que los cementos API. Sin embargo, su reactividad variable y comportamiento no confiable hacen riesgoso de su uso en aplicaciones de cementación de pozos, puesto que existe el riesgo de que la lechada fragüe muy rápido o que no fragüe del todo. Cuando se toma con los efectos de temperatura en el fondo y superficie de un pozo, y la naturaleza no confiable de los efectos de aditivos, tales como retardadores, el uso de estos cementos, si bien es económicamente deseable, es considerado inaceptablemente riesgoso. En la actualidad no existe una forma de implementación fácil para controlar las propiedades de fraguado de dichos cementos de modo que puedan ser útiles para usos de cementación de pozos.

Un objeto de la presente invención es proveer métodos y composiciones para retardar el fraguado de cemento para realzar el efecto retardador de los retardadores a las altas temperaturas que se encuentran pozo abajo, y al mismo

10

tiempo acelerar el fraguado del cemento a temperaturas más bajas que se encuentran cerca de la superficie.

Un aspecto de la invención reside en la adición de uno o más silicatos o sílice a una lechada de cementación de pozo que contenga un retardador de fraguado, caracterizado en que la cantidad de silicato o sílice adicionado a la lechada es suficiente para realzar el efecto retardador del retardador de fraguado bajo condiciones pozo abajo cuando se compara con el efecto retardador del retardador solo, y también suficiente para acelerar el fraguado del cemento bajo condiciones cerca de la superficie cuando se compara con el fraguado del cemento que contiene el retardador.

Otro aspecto de la invención provee un retardador mejorado para uso en suspensiones de cementación de pozos, el cual comprende una mezcla de un retardador de fraguado y uno o más silicatos o sílice, caracterizado en que las cantidades relativas del retardador de fraguado y silicatos o sílice son tales que el efecto retardador del retardador de fraguado bajo condiciones pozo abajo, es mejorado cuando se compara con el efecto retardador del retardador solo, y el fraguado del cemento bajo condiciones cercanas a la superficie se acelera cuando se compara con el fraguado del cemento que contiene el retardador.

Los silicatos o el sílice actúa como un realzador del retardador a las altas temperaturas pozo abajo, lo cual significa que se requiere menos retardador, evitando de este modo las dificultades asociadas con el uso de altas concentraciones de retardador, tal como se dijo arriba. A las temperaturas más bajas pozo arriba o de superficie del pozo, la sílice o los silicatos actúan como acelerador de fraguado, compensando el efecto de la presencia del retardador y permitiendo fraguado en la superficie en un tiempo razonable. La capacidad de controlar ambos aspectos de fraguado significa que la naturaleza exacta del cemento usado es menos crítica ya que es posible controlar esto con retardadores sin encontrar los problemas que se mencionan arriba.

La presente invención es aplicable en particular a pozos en los cuales la temperatura pozo abajo es de más de 90°C, más en particular, más de 100°C y posiblemente más de 120°C, hasta 180°C. La temperatura de la superficie (la parte superior de la columna de cemento o la porción superior del pozo) puede ser menor de 90°C, típicamente menor de 80°C y hasta menos de 40°C.

Cuando se utilice sílice como realzador del retardador, se prefiere la sílice coloidal que tenga un tamaño de partícula menor de 100 nm.

11

Silicatos especialmente preferidos para uso en la invención son silicatos de metal alcalino de la fórmula general $(\text{SiO}_2)_x(\text{M}_2\text{O})$, en donde M es Na, K, etc. Preferiblemente, la relación de peso $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ es más que 1, y más preferiblemente cae en el rango entre 1,63 – 3,27. Por ejemplo, se prefieren particularmente, silicatos sódicos con relaciones de peso $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ entre 1,5 – 4 (relaciones molares de 1,55-4,12) y silicatos de potasio con relaciones de peso $\text{SiO}_2:\text{K}_2\text{O}$ entre 1-2,65 (relaciones molares entre 1,56-4,14).

Cuando la sílice o los silicatos estén en forma líquida, se prefiere utilizarlos en cantidades de 1,5-2,0 l/ton de cemento.

Los retardadores que pueden usarse con la presente invención incluyen retardadores tales como gluconato sódico, glucoheptonato cálcico y mezclas de ácidos hidroxicarboxílicos y lignosulfonatos, lignosulfonatos refinados y no refinados y mezclas de ácidos hidrocarboxílicos y derivados de lignina amina. Estos retardadores pueden ser en forma sólida o líquida, según sea el caso.

En uso, el retardador y el realzador del retardador silicato pueden ser premezclados antes de agregar la lechada de cemento. Alternativamente, el retardador y el realzador de silicato pueden agregarse a la lechada de cemento por separado. En la lechada de cemento se pueden agregar otros aditivos de manera convencional.

Una realización particularmente preferida de la presente invención provee un retardador mejorado que comprende una mezcla de gluconato sódico y silicato sódico (relación de peso $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 3,27). Dicho retardador es mucho menos sensible a la temperatura que los retardadores de la técnica anterior. Una realización particular de este retardador comprende 7,6% peso/% de gluconato sódico, 28,7 peso/% de silicato sódico y 63,7 peso/% de agua. Estas proporciones deben ajustarse según el tipo de retardador y de silicato que se utilice para el efecto deseado.

La presente invención puede usarse con cementos convencionales para campos petroleros basados en cemento Portland. También tiene aplicación a cementos que tradicionalmente han sido considerados inadecuados para usos de cementación de pozo, tales como cementos para construcción (por ej: Cemento Ordinario Portland (OPC) ASTM Tipo II, o similar), debido a sus propiedades impredecibles o no confiables bajo condiciones de pozo. La invención es aplicable a la mayoría de los OPC (ASTM Tipo I a V), así como cementos Portland

mezclados con materiales puzolánicos tales como ceniza arrastrada, escoria de hornos de explosión o arcilla calcinada (por ej: metacaolin)

La presente invención se describe a continuación en algunos ejemplos, con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

La Figura 1 muestra curvas calorimétricas a 80°C y 100°C para suspensiones que incluyan retardador D con y sin silicato A.

La Figura 2 muestra curvas calorimétricas para suspensiones que incluyan el retardador A y diferentes cantidades de nanosílice.

La Figura 3 muestra un gráfico comparativo de sensibilidad de retardador a temperatura para un retardador convencional y un retardador de acuerdo con un aspecto de la invención

Ejemplos

Las características de los silicatos alcalinos, lechada nanosílice y retardadores de cemento usados en estos ejemplos se muestran en las Tablas 1 y 2 siguientes. La concentración de aditivos se da en porcentaje por peso de cemento (%BWOC) para sólidos y por litro por tonelada de cemento (L/Ton) para líquidos. Las suspensiones de cemento son mezcladas de acuerdo con el procedimiento API, durante 35 segundos en un mezclador Waring girando a 12,000 RPM. Las suspensiones de cemento son preparadas con agua de llave a una densidad de 1,89 kg/L. Las suspensiones son colocadas en un consistómetro de alta temperatura-alta presión y probadas a las temperaturas y presiones indicadas de acuerdo con los procedimientos descritos en las Prácticas Recomendadas API RP10B para evaluación de tiempo de espesamiento

Tabla 1: Características de Silicatos alcalinos y nanosílice

Silicato	% SiO ₂ (peso/peso)	% Na ₂ O (peso/peso)	% K ₂ O (peso/peso)	SiO ₂ Na ₂ O relación peso relación molar	SiO ₂ Na ₂ O relación peso relación molar	Densidad
A	29,50	9,02	-	3,27	-	1,39
B	32,04	11,18	-	2,87	-	1,48
C	26,05	13,53	-	1,99	-	1,47
D	28,30	17,39	-	1,63 1,68	-	1,57
E*	14,75	15,25	-	0,97 1,00	-	-
F**	19,67	20,33	-	0,97 1,00	-	-

3

G	26,32	-	12,30	-	2,14 3,34	1,38
Nanosilíce	29,80	-	-	-	-	1,21

* solución de metasilicato sódico (NaSiO₃) a 30 peso/%
 ** solución de metasilicato sódico a 40 peso/%

Tabla 2: Características de Retardadores

Retardador	Forma	Composición química
A	Sólida	Gluconato sódico
B	Sólida	Glucosheptonato cálcico
C	Sólida	Mezcla de ácidos hidroxicarboxílicos y lignosulfonato
D	Líquida	Ácido hidroxicarboxílico
E	Líquida	Mezcla de ácido hidroxicarboxílico y derivado lignina amina
F	Líquida	Lignosulfonato no refinado
G	Líquida	Lignosulfonato refinado
H	Líquida	Organofosfonato
I	Líquida	Mezcla de organofosfonato y sal fosfato
J	Líquida	Mezcla de organofosfonato y sal borato
K	Líquida	Mezcla de gluconato sódico y silicato sódico

La Tabla 3 siguiente muestra el efecto de silicato sódico A en el tiempo de espesamiento de varias suspensiones de cemento (la lechada básica de cemento comprende: cemento G Clase API, tipo etiqueta negra de Dyckerhoff Zementwerke, 35% BWOC harina sílice, 2,66 L/ton agente antiespuma, 0,2% BWOC agente antifraguado Densidad de lechada; 1,89 kg/L, designado para aplicaciones a alta temperatura (120°C y 150°C) y se usa como base para todos los siguientes ejemplos, salvo indicación al contrario):

Tabla 3: Efecto de Silicato A en el tiempo de espesamiento con retardadores diferentes.

Retardador A (%BWOC)	0,14	0,14	-	-	-	-	0,5	0,5
Retardador B (%BWOC)	-	-	0,14	0,14	-	-	-	-
Retardador C (%BWOC)	-	-	-	-	1	1	-	-
Silicato A (L/Ton)	-	9,94	-	9,94	-	17,75	-	17,75
Temperatura (°C)	120	120	120	120	150	150	150	150
Presión (psi)	16,100	16,100	16,100	16,100	16,000	16,000	16,000	16,000
Tiempo de espesamiento (hr min)	1 56	7 03	8 53	12 25	1 58	4 20	0 34	5 41

Se observa que la adición de silicato A prolonga considerablemente el tiempo de espesamiento.

El efecto retardador es sorprendente cuando las suspensiones de cemento son retardadas con el retardador A.

Los datos de la Tabla 4 siguiente muestran que el tiempo de espesamiento se prolonga cuando se aumenta la concentración de silicato A para la misma composición básica de lechada que la de arriba.

Tabla 4: Efecto de la concentración de Silicato A en el tiempo de espesamiento

Retardador A (%BWOC)	0,5	0,5	0,5	0,5
Retardador C (%BWOC)	0,5	0,5	0,5	0,5
Silicato A (L/Ton)	-	8,88	17,75	26,63
Temperatura (°C)	166	166	166	166
Presión (psi)	19,000	19,000	19,000	19,000
Tiempo de espesamiento (hr min)	1 50	4 34	6 30	7.11

La temperatura a la cual el Silicato A actúa como realzador del retardador se determina de los datos recopilados en la Tabla 5

Retardador A (% BWOC)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,1	0,1	0,25	0,25
Silicato A (L/Ton)	1,78	3,55	5,33	1,78	3,55	1,78	3,55	3,55	3,55	7,10	8,88	17,75
Temperatura (°C)	40	40	40	80	80	90	90	90	100	100	130	130
Presión (psi)	2600	2600	2600	10200	10200	10200	10200	10200	10200	10200	16100	16100
Tiempo de espesamiento (hr min)	9 46	8 37	6 24	2 33	2 26	3.13	2 52	7 21	11 39	3 15	5 55	

En estos experimentos se usa en Retardador A. El efecto de aceleración esperado de Silicato A se ve claramente a 40°C; el tiempo de espesamiento disminuye al aumentar la concentración de silicato – el silicato A actúa como acelerador a esta temperatura. A 100°C y 130°C, el tiempo de espesamiento se aumenta considerablemente aumentando la concentración de silicato. De estos resultados es claro que el Silicato sódico A se comporta como un realzador-retardador a temperaturas por encima de 90°C.

El silicato sódico A se prueba con diferentes retardadores que pueden usarse en operaciones de cementación de pozo. La hidratación de los cementos Portland es un proceso exotérmico y por lo tanto, su cinética de hidratación puede seguirse usando un calorímetro isotérmico de conducción. Se calienta el calorímetro para

15

probar temperatura (80°C o 100°C) con una tasa de calentamiento de 2°C/min. La Figura 1 muestra algunos termogramas típicos obtenidos con el retardador D La Tabla 6 muestra el tiempo al cual se alcanza el máximo del pico calor-flujo.

Tabla 6: Efecto de diferentes retardadores a 80°C y 100°C (Resultados calorimétricos)

Retardador		Temperatura 80°C		Temperatura 100°C	
		4 44 L/ton Silicato A		4 44 L/ton Silicato A	
Etiqueta	Concentración	No	Si	No	Si
A	0,06% BWOC 0,14% BWOC	18 54	14 54	8 48	21 18
D	3,55 L/Ton 5,33 L/ton	22 18*	14 12*	6 24*	19 48*
E	3,55 L/Ton 5,33 L/ton	18 18	10.00	5 06	11 24
F	5,33 L/Ton 14,20 L/ton	26:36	20 48	8 18	9 54
G	6,21 L/Ton 12,43 L/ton	14 54	8,24	5 06	11 23
H	0 89 L/Ton 1,78 L/ton	12 36	4 30	9.12	8 00
I	8,88 L/Ton 15,98 L/ton	18 24	6 00	16 12	6 00
J	22,19 L/Ton 39,95 L/ton	16.24	8 54	7 54	5 24

* tiempo para alcanzar el máximo del pico calor-flujo en curvas calorimétricas (Figura 1)

Cualquiera que sea el retardador que se utilice, este tiempo se reduce cuando se agregan 4,44 L/ton de Silicato A para cementar suspensiones probadas a 80°C. En este caso, el silicato actúa como acelerador. A 100°C, el efecto de aceleración o retardo del Silicato A depende de la química del retardador. Se observa un efecto retardador con los retardadores A, D, E, F y G, mientras que con los retardadores H, I y J se observa un efecto acelerador. Estos tres retardadores contienen un organofosfonato. El Silicato A actúa como realzador retardador a 100°C cuando se usa en combinación con retardadores cubriendo un amplio rango de químicas.

Los silicatos sódicos con diferentes relaciones SiO₂.Na₂O son probados a 100°C en presencia de 0,14% BWOC de retardador. También se prueba un silicato de potasio así como una lechada de nanosílíce coloide. La concentración de estos productos se escogió para proveer el equivalente de 0,18% BWOC de sílice (SiO₂). La Tabla 7 muestra los resultados calorimétricos.

Tabla 7. Influencia de diferentes silicatos (o nanosílice) a 100°C (Resultados Calorimétricos)

	Referencia	Silicato						Nanosílice	
		A	B	C	D	E	G		
Concentración(L/ton)	-	4,44	3,82	4,62	4,08	8,88	4,97	5,06	10,12
Tiempo (*) (hr min)	8:48*	21 18	22.00	28 30	17 00	11.12	26 42	25 12*	35.30*

El efecto retardador de los silicatos sódicos parece depender de su relación de peso $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$. El efecto más grande se observa cuando la relación es de más de 1,99. Un efecto retardador significativo aún se obtiene con el silicato que tenga una relación de 1,63. El silicato de potasio (relación de peso de 2,14 y relación molar de 3,34) muestra un fuerte efecto retardador comparable al que se obtiene con silicatos sódicos de relación alta. La lechada de nanosílice (5,06 L/ton provee 0,19% BWOC sílice) retarda el cemento. La Figura 2 muestra que el perfil de hidratación del cemento se altera en este caso, con un incremento lento en flujo de calor hasta que alcance el pico máximo.

Los productos también son comparados a 120°C midiendo el tiempo de espesamiento de suspensiones de cemento retardadas con 0,14% BWOC de retardador A. La concentración de silicatos se escoge para proveer el equivalente de 0,40% BWOC de sílice. La Tabla 8 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 8: Influencia de Silicato (o Nanosílice) en el tiempo de espesamiento a 120°C – Presión: 16,100 psi

	Referencia	Silicato						Nanosílice
		A	B	C	D	E	G	
Concentración(L/ton)	-	9,94	8,52	10,21	9,14	14,91	11,18	11,19
Tiempo (*) (hr min)	1 56	7 03	6 39	6 36	6 18	1 44	6 53	3 08

Los anteriores datos confirman que silicatos sódicos con relación $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ de 1,63 y más actúan como efectivos realizadores de retardador. El silicato de potasio probado también provee un tiempo de espesamiento. La lechada de nanosílice también produce retardo.

Una realización especialmente preferida de la invención comprende un retardador mejorado que comprende una mezcla de gluconato sódico y silicato sódico (relación peso de $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ de 3,27). La alta sensibilidad a temperatura del retardador convencional de temperatura media (tal como el retardador 1 de la Tabla 2 anterior) se muestra como ▲ en la Figura 3. Se observa que la concentración del retardador, requerida para proveer un tiempo de espesamiento

de 6 horas, aumenta exponencialmente si se aumenta la temperatura. Estos datos pueden compararse con los obtenidos con el retardador mejorado de la invención que se muestra como ■ en la Figura 3 (en adelante, el "retardador K") basado en una mezcla de gluconato sódico y silicato sódico (relación peso de SiO₂:Na₂O de 3,27). La relación gluconato a silicato se optimiza para reducir la sensibilidad de la mezcla del retardador a temperatura. Por ejemplo, el retardador K comprende 7,6 peso% de gluconato sódico, 28,7% de silicato sódico y 63,7% de agua. Se puede observar que entre 60°C y 100°C la concentración del retardador K tiene que aumentar solo en 21%, mientras que para el retardador I tiene que aumentar en 570%

El desempeño del retardador K se compara con el de dos retardadores convencionales de temperatura media (I y G de la Tabla 2) cuando se simula una columna larga de cemento donde la temperatura en la parte superior del cemento es 40°C por debajo de la Temperatura de Circulación de Fondo de Pozo (BHCT) (*Bottom Hole Circulation Temperature*). La suspensiones de cemento se diseñaron a BHCT de 80°C y 100°C, identificando un tiempo de espesamiento entre 5-7 horas. El tiempo de fraguado se determinó a BHCT menos 40°C usando calorimetría de conducción. La Tabla 9 muestra los datos obtenidos.

Tabla 9: Comparación de desempeño entre el retardador K mejorado y dos retardadores convencionales de temperatura media I y G

Harina de sílice (%BWOC)	-	35	-	35	-	35
Retardador K (L/ton)	6,48	6,84	-	-	-	-
Retardador I (L/Ton)	-	-	8,88	15,98	-	-
Retardador G (L/Ton)	-	-	-	-	6,21	19,53
-BHCT (°C)	80	100	80	100	80	100
-Tiempo de espesamiento a BHCT (hr min)	5.53	5 32	7 10	5.30	5 36	5 22
- Temperatura en la parte superior de la columna de cemento (°C)	40	60	40	60	40	60
- Tiempo de fraguado en la parte superior de la columna de cemento (horas)	21	18	30	47	34	no fraguó luego de 144 horas

Se pueden hacer las siguientes observaciones:

- Retardador K: la concentración tiene que aumentarse solo en 6% cuando la BHCT aumenta de 80°C a 100°C. El cemento en la parte superior de la columna comienza a fraguar dentro de periodos de tiempo razonables (menos de un día)

- Retardador I: la concentración tiene que aumentar en 80% cuando la BHCT aumenta de 80°C a 100°C. Comparado con el retardador K, el tiempo de fraguado aumenta especialmente para la lechada diseñada a una BHCT de 100°C.
- Retardador G este retardador es claramente el más sensible a temperatura debido a que su concentración debe aumentar en 215% cuando la BHCT aumenta de 80°C a 100°C. Como consecuencia, el tiempo de fraguado a 60°C se demora sorprendentemente cuando la lechada se diseña para una BHCT de 100°C

Los tiempos de fraguado más cortos de suspensiones de cemento retardadas con el retardador K pueden atribuirse a:

- Tanto a 40°C como a 60°C, la presencia de silicato sódico acelera la hidratación del cemento, reduciendo su tiempo de fraguado.
- Las suspensiones que contengan el retardador I o G son sobre-retardadas cuando se prueban a 60°C debido a la alta concentración del retardador requerida para proveer un tiempo de espesamiento adecuado a 100°C

El desempeño del retardador K se compara con el de un retardador D de temperatura alta. En este caso, las suspensiones de cemento se diseñan para una BHCT de 120°C y el tiempo de fraguado se determina a 40°C, 60°C y 80°C. La Tabla 10 muestra los resultados.

La Tabla 10: Comparación de desempeño entre el Retardador K mejorado y un Retardador D convencional de alta temperatura.

Retardador K (L/Ton)	13,85	-
Retardador D (L/Ton)	-	7,99
- BHCT	120°C	120°C
- Tiempo de espesamiento a BHCT	6 h 44 min	6 h 13 min
- Temperatura en la parte superior de la columna de cemento	80°C	80°C
- Tiempo de fraguado en la parte superior de la columna de cemento	90 horas	no fraguó luego de 204 horas
- Temperatura en la parte superior de la columna de cemento	60°C	60°C
- Tiempo de fraguado en la parte superior de la columna de cemento	55 horas	no fraguó luego de 350 horas
- Temperatura en la parte superior de la columna de cemento	40°C	40°C
- Tiempo de fraguado en la parte superior de la columna de cemento	28 horas	no se midió

Los tiempos de espesamiento son algo similares, permitiendo una comparación regular entre los dos retardadores. La lechada de cemento con el retardador D no fraguó luego de 204 horas y luego de 350 horas cuando se curó a 80°C y 60°C,

19

respectivamente. Este sistema no se probó a 40°C debido a que se esperaba un tiempo de fraguado largo. El tiempo de fraguado de la lechada de cemento retardada con el retardador K es mucho más corto a 80°C (90 horas) y se acorta considerablemente cuando se reduce la temperatura; 55 horas a 60°C y solo 28 horas a 40°C. Estos resultados muestran claramente que el efecto de aceleración del silicato sódico contra ataca el efecto retardador de gluconato sódico a baja temperatura.

Las Tablas 11 y 12 siguientes resumen los resultados del tiempo de espesamiento (horas:minutos) obtenidos con lotes de un cemento de construcción (OPC ASTM Tipo II) usando el retardador K bajo diferentes condiciones. En cada caso, la lechada probada es una lechada de 1870 kg/m³.

Tabla 11: Resultados del tiempo de espesamiento para suspensiones OPC con el Retardador K a varias concentraciones para lotes de cemento A, B y C y a 56°C y 70°C

Tiempo de espesamiento Temperatura °C	56			70		
Lote de cemento	A	B	C	A	B	C
Retardador K (l/ton)						
5.3					2.40	
6.2	3.32	5.35	3.38			
7.1					3.30	
8.9	3.58			3.14	4.12	3.52
13.3	7.27			6.49	7.46	6.55

Tabla 12: Desarrollo de intensidad de suspensiones OPC con el retardador K a 6 l/ton a 71°C para el lote de cemento A, 9 l/ton a 71°C para el lote de cemento E y 9 l/ton a 93°C para el lote de cemento D.

Desarrollo de fuerza temperatura de pruebas, °C		71		93
Lote de cemento		A	E	D
Retardador K (l/ton)	Fuerza	Tiempo		
6	50 psi	4.16		
	500 psi	6.00		
	2000 psi	18.00		
9	50 psi		5.56	9.28
	500 psi		7.56	12.04
	2194 psi			15.00
	2500 psi		24.00	
	2944 psi			19.00

Aún, estos cementos que no son de campos petroleros muestran una sensibilidad adecuada a la concentración del retardador, comportamiento consistente de lote a lote y un rápido desarrollo de fuerza. El uso del nuevo retardador permite que el cemento se retarde lo suficiente y predeciblemente para permitir el uso en las

20

temperaturas de circulación de fondo de pozo que típicamente se encuentran en la cementación de pozos sin arriesgar un fraguado temprano antes de que la colocación esté completa, y al mismo tiempo permitiendo un fraguado adecuado a temperaturas de superficie de modo que no demoren demasiado las operaciones

21

REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar el fraguado de una lechada de cementación de pozo que comprende la adición de uno o más silicatos o sílice y un retardador de fraguado a la lechada de cementación de pozo; la cantidad de silicato o sílice que se agrega a la lechada es suficiente para realzar el efecto de retardo del retardador de fraguado bajo condiciones de fondo de pozo cuando se compara con el efecto de retardo del retardador solo, y también es suficiente para acelerar el fraguado de cemento bajo condiciones cercanas a superficie cuando se compara con el fraguado de cemento que contiene el retardador y **caracterizado en que** la adición del sílice o silicatos permite el uso de una menor cantidad de retardador que se utilizaría solo para un efecto de retardo determinado en la temperatura de uso de fondo de pozo.
2. Un método según la reivindicación 1, en el cual la temperatura de fondo de pozo es mayor que 90°C
3. Un método según la reivindicación 2, en el cual la temperatura de fondo de pozo es mayor que 100°C
4. Un método según la reivindicación 3, en el cual la temperatura de fondo de pozo es entre 120°C y 180°C
5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la temperatura en una porción superior del pozo es menor que 90°C.
6. Un método según la reivindicación 5, en el cual la temperatura en la porción superior del pozo es menor que 80°C
7. Un método según la reivindicación 6, en el cual la temperatura en la porción superior del pozo es aproximadamente 40°C
8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende agregar a la lechada sílice coloide con un tamaño de partícula de menos de 100 nm.
9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, el cual comprende agregar a la lechada un silicato de metal alcalino de la fórmula general $(\text{SiO}_2)_x(\text{M}_2\text{O})$, en donde M es un metal alcalino.

10. Un método según la reivindicación 9, en el cual la relación de peso de $\text{SiO}_2 \cdot \text{M}_2\text{O}$ es mayor que 1.
11. Un método según la reivindicación 10, en el cual la relación molar de $\text{SiO}_2 \cdot \text{M}_2\text{O}$ cae entre 1,68-3,37.
12. Un método según la reivindicación 10, en el cual los silicatos comprenden silicatos sódicos con relaciones de peso $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ entre 1,5-4, o silicatos de potasio con relaciones de peso $\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$ entre 1 – 2,65.
13. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la sílice los silicatos son en forma líquida y se usan en cantidades de 1,5-20 l/ton de cemento.
14. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el retardador comprende gluconato sódico, glucoheptonato cálcico, ácidos hidroxicarboxílicos, mezclas de ácidos hidroxicarboxílicos y lignosulfonatos, mezclas de ácidos hidrocarboxílicos y derivados de lignina amina, lignosulfonatos refinados y no refinados.
15. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el retardador y la sílice o el silicato son pre-mezclados antes de ser agregados a la lechada de cemento
16. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en el cual el retardador y la sílice o el silicato son agregados a la lechada de cemento por separado.
17. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el cemento en la lechada comprende cementos para pozos petroleros, cementos para construcción, cementos Portland ordinarios o cementos Portland mezclados con materiales puzolánicos, ceniza arrastrada, escoria de hornos de explosión o arcilla calcinada.
18. Un retardador para uso en lechadas de cementación de pozo, el cual comprende una mezcla de un retardador de fraguado y uno o más silicatos o sílice; las cantidades relativas de retardador de fraguado y silicatos o sílice son tales que el efecto retardador del retardador de fraguado bajo condiciones de fondo de pozo es mejorado si se compara con el efecto retardador del retardador solo, y el fraguado del cemento bajo condiciones cercanas a la superficie es acelerado si se compara con el fraguado del cemento que contiene el retardador y **caracterizado en que** la adición de

silíce o silicatos permite el uso de una menor cantidad de retardador que se usaría solo para un efecto retardador determinado en la temperatura de uso de fondo de pozo.

19. Un retardador según la reivindicación 18, en el cual la silíce comprende silíce coloide que tiene un tamaño de partícula menor que 100 nm
20. Un retardador según la reivindicación 18, en el cual el silicato comprende un silicato de metal alcalino de la fórmula general $(\text{SiO}_2)_x(\text{M}_2\text{O})$, en donde M es un metal alcalino
21. Un retardador según la reivindicación 20, en el cual la relación de peso $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ es mayor que 1
22. Un retardador según la reivindicación 21, en el cual la relación molar de $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ cae entre 1,68-3,37.
23. Un retardador según la reivindicación 21, en el cual el silicato comprende silicato sódico con relación de peso $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ entre 1,5-4 (relación molar 1,55-4,12), o silicato de potasio con relación de peso $\text{SiO}_2:\text{K}_2\text{O}$ entre 1 – 2,65 (relación molar 1,56-4,14).
24. Un retardador según cualquiera de las reivindicaciones 18-23, el cual comprende gluconato sódico, glucoheptonato cálcico, ácidos hidroxicarboxílicos, mezclas de ácidos hidroxicarboxílicos y lignosulfonatos, mezclas de ácidos hidrocarboxílicos y derivados de lignina amina, lignosulfonatos refinados y no refinados.
25. Un retardador según la reivindicación 24, en el cual el retardador comprende gluconato sódico y el silicato comprende silicato sódico con una relación de peso $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de aproximadamente 3,27
26. Un retardador según la reivindicación 25, que comprende 7,6% peso/% de gluconato sódico, 28,7 peso/% silicato sódico y 63,7% de agua.

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(PCT Rule 71.1)

To:

RAYBAUD, Helene
Intellectual Property Law
Department
Schlumberger Riboud Product Center
1, rue Becquerel, BP 202
F-92142 Clamart
FRANCE

HR → HR
no exam

Date of mailing
(day/month/year)

13.12.2005

Applicant's or agent's file reference
WO 21.1149/1150

WS

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No
PCT/EP2004/009489

International filing date (day/month/year)
25.08.2004

Priority date (day/month/year)
08.09.2003

Applicant
SERVICES PETROLIERS SCHLUMBERGER et al.

Phase NAR. 8 Mars 06

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the International preliminary report on patentability and its annexes, if any, established on the International application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.
4. REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/301).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the International preliminary report on patentability. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The applicant's attention is drawn to Article 33(5), which provides that the criteria of novelty, inventive step and industrial applicability described in Article 33(2) to (4) merely serve the purposes of International preliminary examination and that "any Contracting State may apply additional or different criteria for the purposes of deciding whether, in that State, the claimed inventions is patentable or not" (see also Article 27(5)). Such additional criteria may relate, for example, to exemptions from patentability, requirements for enabling disclosure, clarity and support for the claims.

Name and mailing address of the international
preliminary examining authority.



European Patent Office
D-80286 Munich
Tel. +49 89 2399 - 0 Tlx 523656 epmu d
Fax +49 89 2399 - 4465

Authorized Officer

Ipinazar, P
Tel. +49 89 2399-8131



**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/EP2004/009489

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the language, this report is based on the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
- ☐ This report is based on translations from the original language into the following language, which is the language of a translation furnished for the purposes of:
- ☐ international search (under Rules 12.3 and 23 1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4)
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3)
2. With regard to the elements* of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report)*.

Description, Pages

1-12 as originally filed

Claims, Numbers

1-26 filed with telefax on 03.10.2005

Drawings, Sheets

1/2, 2/2 as originally filed

☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing

3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages
- ☐ the claims, Nos.
- ☐ the drawings, sheets/figs
- ☐ the sequence listing *(specify)*:
- ☐ any table(s) related to sequence listing *(specify)*.

4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

- ☐ the description, pages
- ☐ the claims, Nos.
- ☐ the drawings, sheets/figs
- ☐ the sequence listing *(specify)*:
- ☐ any table(s) related to sequence listing *(specify)*:

* If item 4 applies, some or all of these sheets may be marked "superseded."

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/EP2004/009489

Re Item V

**Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
citations and explanations supporting such statement**

The following documents (D) are referred to in this communication; the numbering will be adhered to in the rest of the procedure :

- D1: FR-A-2 667 058 (SCHLUMBERGER CIE DOWELL) 27 March 1992 (1992-03-27)
- D2: US-A-5 447 197 (RAE PHILIP ET AL) 5 September 1995 (1995-09-05)
- D3: US-A-5 547 506 (RAE PHILIP ET AL) 20 August 1996 (1996-08-20)

The amendments filed with the letter dated 03.10.2005 are allowable considering Article 19(2) PCT.

1. Novelty :

- 1.1 Since none of the documents cited in the search report disclose all the features of independent claim 1, it is considered that said claim as well as dependent claims 2-17 are novel over said prior art documents.
- 1.2 Since none of the documents cited in the search report disclose all the features of independent claim 18, it is considered that said claim as well as dependent claims 19-26 are novel over said prior art documents.

2. Inventive step :

- 2.1 Document D1 considered as being the closest prior art, discloses a cement slurry comprising a set retarder (glucoheptonate) and a sodium-silicate (see p6) in order to obtain an improved retarding effect at bottomhole temperature (see p2 l1-9 ; p3 l19-23) but also that said cement slurry is able to set at surface temperature (i.e. to accelerate the set at surface temperature).

The subject-matter of claim 1 differs from disclosure of D1, since it contains the following additional features :

- the addition of silica or silicate allows the use of a lesser quantity of retarder than would be used alone for a given retarding effect at bottom hole temperature

(21). No. SOLICITUD (51) INT.CL: E21B 33/13
(22) FECHA DE PRESENTACION (71) SOLICITANTE:
SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B V
(30) PRIORIDAD
(31) No. DE SOLICITUD 0320938 4 (72) INVENTORES:
Bruno DROCHON -
Sylvia KOMOCKI -
Michael MICHAUX -
(32) FECHA DE PRESENTACION 08.09.2003
(74) APODERADO: LUIS FELIPE CASTILLO
(33) PAIS E.U A

(54) TITULO: ADITIVO DE CEMENTO DE DOBLE FUNCION

(57) RESUMEN

1 Un método para controlar el fraguado de una lechada de cementación de pozo que comprende la adición de uno o más silicatos o sílice y un retardador de fraguado a la lechada de cementación de pozo, la cantidad de silicato o sílice que se agrega a la lechada es suficiente para realzar el efecto de retardo del retardador de fraguado bajo condiciones de fondo de pozo cuando se compara con el efecto de retardo del retardador solo, y también es suficiente para acelerar el fraguado de cemento bajo condiciones cercanas a superficie cuando se compara el fraguado de cemento que contiene el retardador y caracterizado en que la adición del sílice o silicatos permite el uso de una menor cantidad de retardador que se utilizaría solo para un efecto de retardo determinado en la temperatura de uso de fondo de pozo

18 Un retardador para uso en lechadas de cementación de pozo, el cual comprende una mezcla de un retardador de fraguado y uno o más silicatos o sílice, las cantidades relativas de retardador de fraguado y silicatos o sílice son tales que el efecto retardador del retardador de fraguado bajo condiciones de fondo de pozo es mejorado si se compara con el efecto retardador del retardador solo, y el fraguado del cemento bajo condiciones cercanas a la superficie es acelerado si se compara el fraguado del cemento que contiene el retardador y caracterizado en que la adición de sílice o silicatos permite el uso de una menor cantidad de retardador que se usaría solo para un efecto retardador determinado en la temperatura de uso de fondo de pozo

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

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
17 March 2005 (17.03.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/024175 A1

- (51) International Patent Classification⁷: E21B 33/13

(21) International Application Number: PCT/EP2004/009489

(22) International Filing Date: 25 August 2004 (25 08 2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0320938 4 8 September 2003 (08 09 2003) GB

(71) Applicant (for FR only): SERVICES PETROLIERS SCHLUMBERGER [FR/FR], 42, rue Saint Dominique, F-75007 Paris (FR).

(71) Applicant (for AU, AZ, CR, DE, DK, IT, KR, KZ, NO, NZ, PL, RO, RU, TM, UA, ZA only): SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V. [NL/NL], Parkstraat 83-89, NL-2514 JG The Hague (NL)

(71) Applicant (for GB, JP, NL only): SCHLUMBERGER HOLDINGS LIMITED, P.O. Box 71, Craigmarr Chambers, Road Town, Tortola (VG).

(71) Applicant (for CA only): SCHLUMBERGER CANADA LIMITED [CA/CA], 525 - 3rd Avenue S.W., Calgary, Alberta T2P 0G4 (CA)

(71) Applicant (for all designated States except AU, AZ, CA, CR, DE, DK, FR, GB, IT, JP, KZ, NL, NO, NZ, PL, RO, RU, TM, UA, US, ZA): SOFTTECH N.V. [BE/BE]; Rue de Stalle 140, B-1180 Brussels (BE)

(71) Applicant (for US only): DROCHON, Bruno [FR/TR], 33, rue de la Baignade, F-93160 Noisy le Grand (FR)
- (72) Inventors and
(73) Inventors/Applicants (for US only): KOMOCKI, Sylvie [FR/FR], 20, chemin de la Justice, F-92290 Chateaufort Malabry (FR). MICHAUX, Michel [FR/FR]; 1, square des Muses, F-91370 Verrières-le-Buisson (FR)

(74) Agent: MENES, Catherine, Budes & Productions Schlumberger, 1, rue Henri Becquerel, BP 202, F-92142 Clamart Cedex (FR).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AR, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, FR, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- Declaration under Rule 4.17:
— of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only

Published:
— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette

WO 2005/024175 A1

(54) Title: DUAL FUNCTION CEMENT ADDITIVE

(57) Abstract: The use of silicate as a retarder enhancer at appropriate levels to enhance the retarding effect of retarders at high temperatures encountered downhole while accelerating the set of cement at lower temperatures encountered near to the surface



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 06023143 00000000

Folios: 27

Fecha (AMD): 2006-03-08 14:01:33

Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE MACI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Delegatura de Propiedad Industrial División de Nuevas Creaciones

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACIÓN Y AGILIZACIÓN DEL TRAMITE

PATENTE DE INVENCION ()	MODELO DE UTILIDAD ()	USUARIO ()	RADICADOR ()
-Indicación de que se solicita la concesión de una patente. ✓		()	()
-Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud. ✓		()	()
-Descripción de la invención. ✓		()	()
-Dibujos de ser estos pertinentes. ✗		()	()
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas. ✓		()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()			
-Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial.		()	()
-Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.		()	()
-Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.		()	()
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas.		()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()			
-Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial.		()	()
-Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.		()	()
-Representación gráfica del Esquema Trazado.		()	()
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas.		()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()

Firma Responsable:

Fecha:


marzo 8 de 2006

30

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
CASTILLO GRAU GERMAN
Apoderado(a) y/o Representante de
SCHLUMBERGER TECHNOLOGY B.V.

REFERENCIA	Radicación No.	6 23143
	Solicitud internacional	EP2004/009489
	Fecha inicio fase nacional	10/04/2006
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	4000

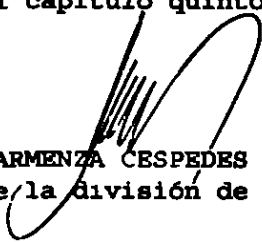
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

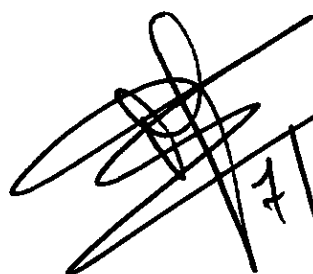
2. Debe aclarar el nombre del solicitante, por cuanto la publicación internacional difiere del petitorio presentado en fase nacional.

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

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


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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha _____
adpall 07 ABR. 2006

 7/04/006