SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 13-116148- -00000-0000
Fecha: 2013-05-09 13:49:54 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 92

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN
PCT

EXPEDIENTE No _____

TITULO COMPOSICIONES DE CEMENTACIÓN PARA POZOS Y MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y USO DE LAS MISMAS

CLASIFICACION INTERNACIONAL _____

SOLICITANTE: HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC

DOMICILIO: HOUSTON, TEXAS

APODERADO DARIO CARDENAS NAVAS

BOGOTA D.C._____

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
e radicación
No. 13-116148- -00000-0000
Fecha: 2013-05-09 13:49:54 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 92

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	(12) TIPO DE SOLICITUD		X	Patente de invención		Patente de Modelo de Utilidad
			X	Capitulo I		Capitulo II

2 DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)

Solicitud Internacional No.	PCT/GB2011/001498	**Fecha**	18.10.2011
Publicación Internacional No.	WO 2012/052712 A2	**Fecha**	26.04.2012

3 (54) TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)

COMPOSICIONES DE CEMENTACIÓN PARA POZOS Y MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y USO DE LAS MISMAS

4 CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (51) CIP

5 (71) SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria

	APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL	NOMBRE	IDENTIFICACIÓN	TIPO
1.	HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC			

6 DATOS DEL SOLICITANTE

DIRECCIÓN	10200 Bellaire Boulevard, 77072	No. TELÉFONO	313 7800
CIUDAD	Houston	E-MAIL	infopi@cardenasycardenas.com
DEPARTAMENTO/ESTADO	Texas	NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN	Estados Unidos de América
PAÍS DE RESIDENCIA	Estados Unidos de América		

7 (72) INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria

APELLIDOS	NOMBRE	NACIONALIDAD
REDDY, B,	Raghava	Indio
PATIL	Rahul, Chandrakant	Indio
PATIL	Sandip	Indio

DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:

8 DATOS INVENTOR (ES)

PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO	CIUDAD	DIRECCIÓN
Estados Unidos de América	Oklahoma	Duncan	2013 Waverly Drive
India	Pune	Maharashtra	Tara Residency, 411038
India	Pune	Maharashtra	Gokulnagari, 411027

OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)

☐ ☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.

9 (74) ☐ **REPRESENTANTE** X **APODERADO**

APELLIDOS	NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
CARDENAS NAVAS	DARIO	C.C .17066629 BTA T.P .1.250 CSJ

DIRECCIÓN	Carrera 7 No 71-52 Torre B Piso 9	No. TELÉFONO	313 7800
CIUDAD	BOGOTA	E-MAIL	infopi@cardenasycardenas.com
		No. DE PROTOCOLO EN LA OFICINA	
PAÍS	COLOMBIA		

10	(30)	DECLARACIONES DE PRIORIDAD	x	SI		NO

(33) PAÍS DE ORIGEN	CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO	(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1. Estados Unidos de América	US	12/907,209	19.10.2010
2.			
3.			

11 DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS

Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.

[ ] SI [x] NO

Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.

12 DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES

Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.

[ ] SI [x] NO

Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.

13 REDUCCIÓN DE TASAS

Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.

[ ] SI [x] NO

Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.

Micro, pequeñas y medianas empresas	Universidades públicas o privadas	Entidades sin ánimo de lucro
[ ] Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.	[ ] Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación. Acreditación Colciencias.	[ ] Copia de registro vigente en Cámara de comercio.
[ ] Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.		[ ] Hoja de información complementaria.
		[ ] Otros, especificar

14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA		SI	x	NO

Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.

14	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N° 13-0037759	Fecha 23.04.2013

15 FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL

Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)

DARIO CARDENAS NAVAS NAV

16 ORDEN Y RELACIÓN DE DOCUMENTOS QUE ACOMPAÑAN LA SOLICITUD

Documentación Técnica
Solicitud Internacional en castellano

1. [X] Descripción N° de folios: 26
2. [X] Reivindicaciones..... N° Reivindicaciones 22
3. [X] Dibujos y/o figuras N° folios: 3
4. [X] Resumen.
5. [ ] Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso
6. [ ] Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso
7. [X] Arte final 12 x 12.
8. [ ] Anexo formato digital.

Documentación Jurídica

9. [X] Poderes, si fuera el caso.
10. [X] Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante
11. [ ] Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.
12. [ ] Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.
13. [X] Documento que acredita la existencia y representación legal, cuando el solicitante es persona jurídica.
14. [X] Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
15. [ ] Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
16. [ ] Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.
17. [X] Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.

3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 13 - 0037759

Bogotá D.C., Abril 23 de 2013 - 10:54:24

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA NI 830.083.491

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR.PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	560940402	23/04/2013	6.465.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCION	500.000.00	500.000.00
				$500.000.00

SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____
-*-

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 13-116148- -00000-0000
Fecha: 2013-05-09 13:49:54 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 92

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 13 - 0037760

Bogotá D.C., Abril 23 de 2013 - 10:54:24

RECIBIDO DE : CARDENAS & CARDENAS ABOGADOS PI LTDA NI 830.083.491

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR.PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	560940402	23/04/2013	6.465.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
12	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	360.000.00
				$360.000.00

SON: **TRESCIENTOS SESENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____
-***-

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 13-116148- -00000-0000
Fecha: 2013-05-09 13:49:54 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 92

RADICADO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

EXTRACTO PARA PUBLICACION

[ ] **Patente de Invención** [ ] **Patente modelo de utilidad** [X] **PCT**

(21) No De solicitud	(51) int. Cl:
(22) Fecha de solicitud	(71) Solicitante (s) **HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC**
(30) Prioridad (31) No Prioridad 12/907,209 (32) Fecha 19.10.2010 (33) País US	(72) Inventor(es) 1. REDDY,B, Raghava 2. PATIL Rahul, Chandrakant 3. PATIL Sandip
	(74) Apoderado (s) DARIO CARDENAS NAVAS

(54) Título **COMPOSICIONES DE CEMENTACIÓN PARA POZOS Y MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y USO DE LAS MISMAS**

Las casillas identificadas con 85, 86 y 87 sólo aplican para PCT

(85) Fecha límite de inicio Fase Nacional 19.05.2013	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud 18.10.2011 **No de Solicitud PCT** PCT/GB2011/001498	(87) Publicación internacional Fecha 26.04.2012 No Publicación WO 2012/052712 A2

Resumen reivindicación (es):

Un método para cementar un pozo que comprende preparar una composición de cementación para pozos que comprende un material cementoso y un aditivo biopolímero modificado en donde el aditivo biopolímero modificado es el producto de reacción de un proceso que comprende contactar un biopolímero y un carbonato orgánico para formar una mezcla de reacción y someter la mezcla de reacción a una temperatura de aproximadamente 100 °F (38°C) a aproximadamente 250 °F (121°C) y colocar el fluido de cementación para pozos en el pozo. Un método para cementar un pozo que comprende contactar un aditivo biopolímero modificado con una lechada cementosa para producir una composición de cementación para pozos que tiene una viscosidad inicial, v_0: colocar la composición de cementación para pozos a una profundidad deseada en una formación subterránea en donde la composición de cementación para pozos tiene una viscosidad transicional, v_t, durante la colocación en la formación subterránea una viscosidad final, V_f, a la profundidad deseada en donde $V_f \geq V_t > v_0$; dejar fraguar la composición de cementación para pozos.

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA DE ARCHIVO PROPIETARIOS

PATENTE DE INVENCION		PCT	X	MODELO DE UTILIDAD		DISEÑO INDUSTRIAL	

(21) No de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional:

(71)Solicitante(s) **HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC**

(72) Inventor(es)

1. REDDY,B, Raghava
2. PATIL Rahul, Chandrakant
3. PATIL Sandip

(74) Apoderado: DARIO CARDENAS NAVAS

(30) Prioridad	(31) No Prioridad	(32) Fecha	(33) País
	12/907,209	19.10.2010	US

(85) Fecha inicio fase nacional:

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha de presentación de la solicitud: 18.10.2011

No de solicitud: PCT/BG2011/001498

(54) Título **COMPOSICIONES DE CEMENTACIÓN PARA POZOS Y MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y USO DE LAS MISMAS**

6

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA DE ARCHIVO TEMÁTICO

PATENTE DE INVENCION		PCT	X	MODELO DE UTILIDAD		DISEÑO INDUSTRIAL	

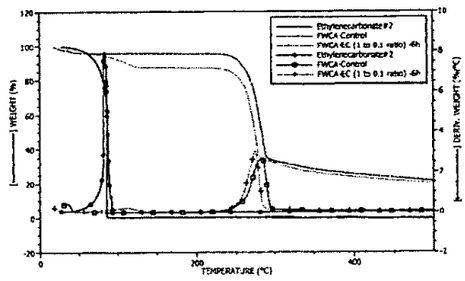
(21) No de solicitud: | (22) Fecha de solicitud:

(71) Solicitante(s) **HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC**

(72) Inventor (es)
1. REDDY,B, Raghava
2. PATIL Rahul, Chandrakant
3. PATIL Sandip

(74) Apoderado: DARIO CARDENAS NAVAS

(30) Prioridad	(31) No Prioridad	(32) Fecha	(33) País
	12/907,209	19.10.2010	US



(85) Fecha límite inicio fase nacional:	(87) Publicación internacional:
(86) Datos relativos a la presentación de la solic. PCT	Fecha: 26.04.2010
Fecha de presentación de la solicitud:18.10.2013	No Publicación
No de Solicitud PCT/GB2011/001498	WO 2012/052712 A2

(54) Título: COMPOSICIONES DE CEMENTACIÓN PARA POZOS Y MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y USO DE LAS MISMAS

(57) Resumen:

Un método para cementar un pozo que comprende preparar una composición de cementación para pozos que comprende un material cementoso y un aditivo biopolímero modificado en donde el aditivo biopolímero modificado es el producto de reacción de un proceso que comprende contactar un biopolímero y un carbonato orgánico para formar una mezcla de reacción y someter la mezcla de reacción a una temperatura de aproximadamente 100 °F (38°C) a aproximadamente 250 °F (121°C) y colocar el fluido de cementación para pozos en el pozo. Un método para cementar un pozo que comprende contactar un aditivo biopolímero modificado con una lechada cementosa para producir una composición de cementación para pozos que tiene una viscosidad inicial, v_0: colocar la composición de cementación para pozos a una profundidad deseada en una formación subterránea en donde la composición de cementación para pozos tiene una viscosidad transicional, v_t, durante la colocación en la formación subterránea una viscosidad final, V_f, a la profundidad deseada en donde $V_f \geq V_t > v_0$; dejar fraguar la composición de cementación para pozos.

7

00263

The State of Texas

Secretary of State

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1.	Country:	United States of America
	This public document	
2.	has been signed by	DEBORAH A HAYS
3.	acting in the capacity of	Notary Public, State of Texas
4.	and bears the seal/stamp of	DEBORAH A HAYS, Notary Public, State of Texas, Commission Expires: 11-28-03

CERTIFIED

5.	at Austin, Texas	6.	on July 1, 2002
7.	by the Secretary of State of Texas		
8.	Certificate No. N-300437		
9.	Seal	10.	Signature:

Gwyn Shea

Gwyn Shea
Secretary of State

ST/clk

2002/143

RADUCCI
BILDA
INTERPRETE
CES No. 323 DEL MIR.

- **Colombia** -

POWER OF ATTORNEY

In the city of Houston, on the 30th day of the month of April, of the year two thousand and two (2.002), before me, DEBORAH A. Hays, Notary Public, appeared Charles H. White, of Legal age, and domiciled at Houston, Texas USA, and stated:

FIRST: That he/she acts in his/ her capacity of Vice President of Halliburton Energy Services, Inc a company legally constituted and in existence in accordance with the laws of Delaware, USA, and domiciled at Houston, Texas USA, as evidenced in the By-laws and Articles of Incorporation, documents which I have examined.

SECOND: That in such capacity he/she grants hereby special, ample and sufficient Power of Attorney to **DARIO CÁRDENAS NAVAS** and/or **EDUARDO CÁRDENAS CABALLERO**, and/or **BERNARDO P. CÁRDENAS MARTINEZ** and/or **JAMES VALDIRI REYES** and/or **LUZ HELENA ADARVE GÓMEZ**, and/or **JUANITA ACOSTA GÓMEZ** and/or **ANA MARÍA RUIZ RUEDA**, registered lawyers of the firm **CÁRDENAS & CÁRDENAS PROPIEDAD INTELECTUAL LAWYERS**, domiciled at Carrera 7 No. 71-52, Torre B, Piso 9, Bogotá, D.C. Colombia, to carry before the corresponding Colombian national offices and authorities the proceedings to obtain patent, industrial models and designs and trademark registrations, as well as proceedings of renewals, assignments, change of name or domicile of the owner, waivers and licenses of the same for which purpose they are empowered to take before said authorities all necessary actions for the indicated purposes; to file applications, statements, claims, formulate descriptions, amendments, oppositions and appeals; pay all taxes and installments and make any other payments determined by law; to receive every document and values issuing the respective discharge; to fulfill any other requirements and take, in general, every measure that they shall deem appropriate for the defense and protection of the trademarks of the company in the event of infringements, oppositions, proceedings for cancellation or annulment, imposition of fines, including resort to litigation; they are empowered to appear as plaintiff or defendant before the competent judges, being entitled to transact, submit to arbitration, waive, receive, resign, withdraw, appeal and all other legal powers which may be necessary, and it is hereby ratified and confirmed, any such

REDUCCION OFICIAL No. 2002/143
BILDA AGUILERA DE PIN
INTERPRETE OFICIAL
DES Res. 823 DEL MIN. OF

act said attorney lawfully do for its benefit, as my own act granting them also power to substitute this proxy and if necessary to revoke such substitutions.

THIRD: That for purposes of articles 597 and 543 of the Colombian code of Commerce the attorneys are empowered to receive service of notice and designate judicial and extra judicial attorneys.

SIGNED AT Houston, Texas USA

ON 30 April 2002

BY _____

Charles H. White
Vice President

REVIEWED
LEGAL IP

NOTARY PUBLIC

2002/143

NOTARIAL CERTIFICATION

The undersigned Notary Public certifies that Mr. Charles H. White appeared before me and signed the preceding document; that I know him personally and I am certain that he has legal capacity to grant it; that he is Vice President of Halliburton Energy Services, Inc. and is consequently authorized to grant such document; that such company is organized under the laws of Delaware USA, and is domiciled at Houston, Texas USA; and that the act for which this document is granted is included among those which constitute the corporate object of the named company. Furthermore, that such company performs its corporate purpose in accordance with the laws of its incorporation and domicile.

I am certain of all these facts because I have examined the respective documents consisting of Power of Attorney - Colombia all of which I hereby attest.

NOTARY PUBLIC (signature) Deborah A. Hays
ISSUED AND SIGNED AT Houston, Harris County, Texas
DATED 30 April 2002

DEBORAH A. HAYS
Notary Public, State of Texas
Commission Expires 11-28-2003

(LEGALIZATION BY APOSTILLE IS REQUIRED)

TRADUCCION OFICIAL No. 2002/143.
HILDA AGUILERA DE PIEDRAHITA
INTERPRETE OFICIAL
RES No. 323 DEL MIN. DE JUSTICIA

Traducción Oficial No. 2002/143 de un documento escrito en inglés el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Hilda Aguilera de Piedrahita, traductora oficial debidamente reconocida por el Ministerio de Relaciones Exteriores y autorizada por el Ministerio de Justicia y del Derecho por Resolución No. 323 de 1980.

PODER **-Colombia-**

En la ciudad de Houston, el día 30 del mes de Abril del año Dos Mil Dos (2002), ante mí, Deborah A. Hays, Notario Público, compareció Charles H. White, mayor de edad, y domiciliado en Houston, Texas, Estados Unidos de América, y manifestó:

PRIMERO: Que el/ella obra en su calidad de Vicepresidente de Halliburton Energy Services, Inc., una compañía legalmente constituida y existente de conformidad con las leyes del estado de Delaware, Estados Unidos de América, y con domicilio en Houston, Texas, Estados Unidos de América, según lo evidencian sus Estatutos y Artículos de Constitución, documentos que he examinado.

SEGUNDO: que en tal calidad el/ella otorga por el presente poder especial amplio y suficiente a **DARÍO CÁRDENAS-NAVAS** y/o **EDUARDO CÁRDENAS CABALLERO**, y/o **BERNARDO P. CÁRDENAS-MARTÍNEZ**, y/o **JAMES VALDIRI-REYES** y/o **LUZ HELENA ADARVE-GOMEZ**, y/o **JUANITA ACOSTA GÓMEZ** y/o **ANA MARÍA RUIZ**

TRADUCCION OFICIAL No. 2002/143
HILDA AGUILERA DE PIEDRAHITA
INTERPRETE OFICIAL
RES No. 323 DEL MIN. DE JUSTICIA

RUEDA, abogados registrados de la firma **CÁRDENAS & CÁRDENAS ABOGADOS**, domiciliada en la Carrera 7 No. 71-52, Torre B, Piso 9, Santafé de Bogotá D.C., Colombia, para llevar a cabo ante las correspondientes Oficinas Nacionales Colombianas y autoridades los trámites para obtener registros de patentes, modelos industriales, y diseños y registros de marcas, así como trámites para renovaciones, traspasos, cambios de nombre o domicilio del propietario, renuncias y licencias de los mismos para cuyo fin están facultados para realizar ante dichas autoridades todas las acciones necesarias para los fines indicados; para presentar solicitudes, declaraciones, reivindicaciones, formular descripciones, modificaciones, oposiciones, y apelaciones; pagar todos los impuestos y derechos y hacer cualesquiera otros pagos que la ley determine; recibir todos los documentos y valores con expedición del respectivo descargo; llenar cualesquiera otros requisitos y tomar en general todas las medidas que juzguen oportunas para la defensa y protección de las marcas de la compañía en el evento de infracciones, oposiciones, procesos de cancelación o anulación, imposición de multas, incluyendo recurrir a litigio; quedan facultados para comparecer en calidad de demandante o demandado ante los jueces competentes, tendrán derecho de transar, someterse a arbitraje, renunciar, recibir, renunciar, desistir, apelar y todas las demás facultades legales que puedan requerirse, y por el presente declara desde ahora válido y satisfactorio lo que dichos abogados hagan en nuestro beneficio, otorgándoles también poder para sustituir este poder y si fuere necesario para revocar tales sustituciones.

TRADUCCION OFICIAL No. 2002/143
HILDA AGUILERA DE PIEDRAHITA
INTERPRETE OFICIAL
DES Dto. 323 DEL MIN. DE JUSTICIA

TERCERO: que para fines de los artículos 597 y 543 del Código Colombiano de Comercio, los abogados están facultados para recibir notificaciones y para designar apoderados judiciales y extrajudiciales.

FIRMADO EN: Houston, Texas, Unidos de América.,

EL: 30 de Abril de 2002.

POR: (Firmado) Charles H. White

Vice Presidente

(Firmado: Sello de Revisado y Firma Ilegible.)

NOTARIO PÚBLICO

CERTIFICACIÓN NOTARIAL

El suscrito Notario Público certifica que Charles H. White compareció ante mí y suscribió el documento precedente; que lo conozco personalmente y que estoy seguro de que tiene las facultades para otorgarlo; que él es Vicepresidente de Halliburton Energy Services, Inc., y por consiguiente está autorizado para otorgar dicho documento; que la compañía mencionada existe y está constituida bajo las leyes del estado de Delaware, y con domicilio en Houston, Texas, Estados Unidos de América, y que el acto

TRADUCCION OFICIAL No. 2002/143
MILDA AGUILERA DE PI...
INTERPRETE ...
...

para el cual se otorga este documento está incluido entre aquellos que constituyen el objeto social de la compañía mencionada.

Estoy seguro de todos estos hechos por haber examinado los documentos respectivos consistentes en el Poder-Colombia, de todo lo cual doy fe.

NOTARIO PUBLICO /(Firma):Deborah H. Hays

EXPEDIDO Y FIRMADO EN Houston, Condado de Harris, Texas

FECHA : 30 de Abril de 2002.

Sello a tinta: Deborah A. Hays, Notario Público, Estado de Texas, Mi comisión expira el 11-28-2003.

(SE REQUIERE LEGALIZACIÓN MEDIANTE APOSTILLA)

ESTADO DE TEXAS

Secretario de Estado

APOSTILLA

(Convención de la Haya de Octubre 5 de 1961)

1. País: Estados Unidos de América

   Este documento público

2. Ha sido firmado por Deborah A. Hays
3. Actuando en calidad de Notario Público, Estado de Texas
4. Lleva el sello/estampilla de Deborah A. Hays, Notario Público Estado de Texas, Su comisión expira el 11-28-03.

CERTIFICADO

TRADUCCION OFICIAL No. 2002/143
HILDA AGUILERA DE PIEDRAHITA
INTERPRETE OFICIAL
RES No. 323 DEL MIN. DE JUSTICIA

5. En Austin, Texas
6. Hoy 1 de Julio, 2002.
7. Por El Secretario de Estado de Texas
8. Certificado Número N-300437
9. Sello (Sello Pre-impreso)
10. Firma (Firmado)

    Gwyn Shea

    Secretario de Estado

    ST/clk

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual me remito.

Bogotá, Julio 17 de 2002.

TRADUCCION OFICIAL No. 2002/143
HILDA AGUILERA DE PINZON
INTERPRETE OFICIAL
RES No. 323 DEL MIN. DE JUSTICIA

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

86019

CUYA FIRMA APARECE EN EL DOCUMENTO DESEMPEÑA LAS FUNCIONES INDICADAS

2002 JUL 18 P 2:47

JEFE DE LEGALIZACIONES SANTAFE DE BOGOTA D.C.

NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

13

TO:RODNEY B. CARROLL COMPANY:5601 GRANITE PARKWAY, SUITE 750

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNDER SECRETARY OF COMMERCE FOR INTELLECTUAL PROPERTY AND
DIRECTOR OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

501340480A

NOVEMBER 04, 2010

PTAS

RODNEY B. CARROLL
5601 GRANITE PARKWAY, SUITE 750
PLANO, TX 75024

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
NOTICE OF RECORDATION OF ASSIGNMENT DOCUMENT

THE ENCLOSED DOCUMENT HAS BEEN RECORDED BY THE ASSIGNMENT DIVISION OF THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE. A COMPLETE MICROFILM COPY IS AVAILABLE AT THE ASSIGNMENT SEARCH ROOM ON THE REEL AND FRAME NUMBER REFERENCED BELOW.

PLEASE REVIEW ALL INFORMATION CONTAINED ON THIS NOTICE. THE INFORMATION CONTAINED ON THIS RECORDATION NOTICE REFLECTS THE DATA PRESENT IN THE PATENT AND TRADEMARK ASSIGNMENT SYSTEM. IF YOU SHOULD FIND ANY ERRORS OR HAVE QUESTIONS CONCERNING THIS NOTICE, YOU MAY CONTACT THE EMPLOYEE WHOSE NAME APPEARS ON THIS NOTICE AT 571-272-3350. PLEASE SEND REQUEST FOR CORRECTION TO: U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE, MAIL STOP: ASSIGNMENT SERVICES BRANCH, P.O. BOX 1450, ALEXANDRIA, VA 22313.

RECORDATION DATE: 11/03/2010 REEL/FRAME: 025244/0797
NUMBER OF PAGES: 6

BRIEF: ASSIGNMENT OF ASSIGNOR'S INTEREST (SEE DOCUMENT FOR DETAILS).
DOCKET NUMBER: 2010-IP-030315U1

ASSIGNOR:
REDDY, B. RAGHAVA DOC DATE: 10/21/2010

ASSIGNOR:
PATIL, RAHUL CHANDRAKANT DOC DATE: 10/25/2010

ASSIGNOR:
PATIL, SANDIP DOC DATE: 10/25/2010

ASSIGNEE:
HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC.
10200 BELLAIRE BOULEVARD
HOUSTON, TEXAS 77072

SERIAL NUMBER: 12907209 FILING DATE: 10/19/2010
PATENT NUMBER: ISSUE DATE:
TITLE: WELLBORE CEMENTING COMPOSITIONS AND METHODS OF MAKING AND USING SAME

TARA WASHINGTON, EXAMINER
ASSIGNMENT SERVICES BRANCH
PUBLIC RECORDS DIVISION

15

PATENT ASSIGNMENT

Electronic Version v1.1 11/03/2010
Stylesheet Version v1.1 501340480

SUBMISSION TYPE:	NEW ASSIGNMENT
NATURE OF CONVEYANCE:	ASSIGNMENT

CONVEYING PARTY DATA

Name	Execution Date
B. Raghava REDDY	10/21/2010
Rahul Chandrakant PATIL	10/25/2010
Sandip PATIL	10/25/2010

RECEIVING PARTY DATA

Name:	Halliburton Energy Services, Inc.
Street Address:	10200 Bellaire Boulevard
City:	Houston
State/Country:	TEXAS
Postal Code:	77072

PROPERTY NUMBERS Total: 1

Property Type	Number
Application Number:	12907209

CH $40.00 12907209

CORRESPONDENCE DATA

Fax Number: (972)731-2289
Correspondence will be sent via US Mail when the fax attempt is unsuccessful.
Phone: (972)731-2288
Email: rcarroll@dfw.conleyrose.com
Correspondent Name: Rodney B. Carroll
Address Line 1: 5601 Granite Parkway, Suite 750
Address Line 4: Plano, TEXAS 75024

ATTORNEY DOCKET NUMBER:	2010-IP-030315U1
NAME OF SUBMITTER:	Rodney B. Carroll

Total Attachments: 4
source=ExecutedAssignment#page1.tif
source=ExecutedAssignment#page2.tif

TO:RODNEY B. CARROLL COMPANY:5601 GRANITE PARKWAY, SUITE 750

source=ExecutedAssignment#page3.tif
source=ExecutedAssignment#page4.tif

Docket No. 2010-IP-030315U1

ASSIGNMENT

Whereas, I/We, B. Raghava Reddy of Duncan, Stephens County, Oklahoma, and Rahul Chandrakant Patil, and Sandip Patil, both of Pune, Maharashtra, India have invented "WELLBORE CEMENTING COMPOSITIONS AND METHODS OF MAKING AND USING SAME" for which I have made application for Letters Patent of the United States; and

Whereas, HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC., a Delaware Corporation, having a place of business at 10200 Bellaire Boulevard, Houston, Texas 77072 is desirous of acquiring an interest therein;

NOW, THEREFORE, for good and valuable consideration, the receipt and sufficiency of which is hereby acknowledged, I/We, by these presents do sell, assign and transfer and convey unto HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC., its successors and assigns, the full and exclusive right, for the United States of America and its territorial possessions and for any and all foreign countries, in and to the said invention, described in the Patent Application serial number 12/907,209 filed on October 19, 2010 and any divisional, continuing or reissue application based on the present application preparatory to obtaining Letters Patent of the United States therefor; said invention, application and any and all Letters Patent issuing therefor to be held and enjoyed by HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC., for its own use and behoof, and for its legal representatives, successors and assigns, to the full end of the term for which said Letters Patent may be granted, as fully and entirely as the same would have been held by me and had this assignment and sale not been made.

And I do further agree to sign all papers, make all rightful oaths and do all requisite acts for the filing of any disclaimer or for the filing and assignment of any divisional, continuing or reissue application or applications for patent based on the present application, as well as for any other U.S. or foreign application for patent which relates to the said invention.

And I do further agree to communicate to HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC., its successors, assign or other legal representatives, such facts relating to the invention disclosed in the present application or Letters Patent issuing thereon as may be known to me, and to testify as to such facts in any interference or other litigation.

Executed this 21 day of October, 2010

B. Raghava Reddy

B. Raghava Reddy

STATE OF OKLAHOMA)
) ss
COUNTY OF STEPHENS)

Before me personally appeared said B. Raghava Reddy and acknowledged the foregoing instrument to be his free act and deed this 21st day of October, 2010.

Seal

Notary Public, State of Oklahoma
TAMMY KNIGHT
Commission #10001384
Stephens Co., Oklahoma
Expires 02-18-2014

Tammy Knight

(Notary)

Executed this 25th day of October, 2010

Rahul Chandrakant Patil

STATE OF Maharashtra)
) ss
COUNTY OF India)

Before me personally appeared said Rahul Chandrakant Patil and acknowledged the foregoing instrument to be his free act and deed this _____ day of _____, 2010.

Seal

(Notary)

NOTARY
SADASHIO DAWOO KHOBARAGADE
PUNE
1346/98
GOVERNMENT OF INDIA

25 OCT 2010

Executed this 25th day of Oct, 2010

Sandip Patil

STATE OF Maharashtra)
) ss
COUNTY OF India)

Before me personally appeared said Sandip Patil and acknowledged the foregoing instrument to be his free act and deed this ____ day of ____, 2010.

Seal

(Notary)

BEFORE ME
S. D. KHOBARAGADE
Advt. & Notary
Govt. of India
Regn. No. 1346/98
Regd. Sr. No. 21/6/10
25 OCT 2010

NOTARY SADASHIV DAMDO KHOBARAGADE PUNE 1346/98 GOVERNMENT OF INDIA
NOTARIAL

ESPAÑOL
DESCRIPCIÓN

COMPOSICIONES DE CEMENTACIÓN PARA POZOS Y MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y USO DE LAS MISMAS

Con formato: Ancho: 21,59 cm, Alto: 33,02 cm

CAMPO

Esta descripción se relaciona con las composiciones de cementación para pozos. Más específicamente, se relaciona con composiciones de cementación para pozos que comprenden biopolímeros modificados y métodos para usar las mismas.

ANTECEDENTES

Los recursos naturales como gas, petróleo y agua que residen en una formación subterránea o zona generalmente se recuperan mediante la perforación de un pozo hasta la formación subterránea, mientras se circula un fluido de perforación en el pozo. Después de terminar la circulación del fluido de perforación, una columna de tubería, por ejemplo, la tubería de revestimiento, se corre en el pozo. Entonces, el fluido de perforación generalmente circula hacia abajo por el interior de la tubería y hacia arriba a través del espacio anular, que se encuentra entre el exterior de la tubería y las paredes del pozo. A continuación, se realiza típicamente una cementación primaria mediante la cual una lechada de cemento se coloca en el espacio anular y se deja fraguar en una masa dura (es decir, la envoltura) para fijar con ello la columna de entubación a las paredes del pozo y sellar el espacio anular. Las operaciones de cementación secundaria posteriores también se pueden realizar.

Durante el proceso de cementación, una desventaja del uso de lechadas de cemento que contienen aditivos de alta densidad (por ejemplo, agentes de carga) es su alta viscosidad debido al alto contenido de sólidos, así como la presencia de agentes viscosificantes (por ejemplo, polímeros viscosificantes) que funcionan para evitar la sedimentación de materiales de alta densidad. Estos factores, entre otros a menudo requieren el uso de presiones de bombeo altas y/o bajas velocidades de bombeo para colocar las lechadas en el pozo. Este problema a menudo sólo se mitiga ligeramente mediante la inclusión de altos niveles de aditivos tales como dispersantes. La adición de dispersantes para reducir las viscosidades de superficie también puede dar lugar a la sedimentación de sólidos cuando las lechadas se exponen a la temperatura máxima del fondo del pozo debido al adelgazamiento térmico de los polímeros viscosificantes. Además, la viscosidad superior de la lechada de cemento se explota a menudo ventajosamente sólo después de que pasa por el extremo más profundo de la tubería de revestimiento ("al doblar el ángulo") y entra en contacto con la formación que puede funcionar para mitigar la pérdida de fluido y la sedimentación. Por consiguiente, existe una necesidad e interés continuo por desarrollar composiciones para la cementación de pozos (por ejemplo, lechadas de cemento) que tengan propiedades reológicas y operacionales deseables.

H. B.

SUMARIO

En un primer aspecto la presente invención proporciona un método para cementar un pozo que comprende: preparar una composición de cementación para pozos que comprende un material cementoso, agua y un aditivo biopolímero modificado, en donde el aditivo biopolímero modificado es el producto de reacción de un proceso que comprende contactar un biopolímero y un carbonato orgánico para formar una mezcla de reacción y someter la mezcla de reacción a una temperatura de aproximadamente 100 °F (38°C) a aproximadamente 250 °F (121°C); colocar el fluido de cementación para pozos en el pozo; y dejar fraguar.

El biopolímero y el carbonato orgánico, cuando se ponen en contacto, pueden estar en estado sólido. El biopolímero puede comprender una goma, un polisacárido, un derivado de éstos o una combinación de éstos. El biopolímero puede comprender ácido algínico, beta-glucano, carragenina, goma de chicle, goma dammar, goma gelana, goma de guar, goma arábiga, goma ghatti, goma tragacanto, goma karava, goma de algarrobo, goma de masilla, cáscara de las semillas de psyllium, alginato sódico, goma de picea, goma de tara, goma xantana, hidroxipropil guar, carboximetil hidroxipropil guar, diutano o combinaciones de éstos. Alternativamente, o adicionalmente, el biopolímero puede comprender celulosa, celulosa derivatizada, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa o combinaciones de las mismas. El biopolímero puede tener un peso molecular (PM) de aproximadamente 100,000 Daltons a aproximadamente 10,000,000 Daltons. El biopolímero puede estar en forma sólida y tener un tamaño de malla de aproximadamente 80 (0.180 mm) a aproximadamente 200 (0.075 mm). El biopolímero puede estar presente en la mezcla de reacción en una cantidad de aproximadamente 75 % en peso a aproximadamente 95 % en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción. El carbonato orgánico puede caracterizarse por la fórmula general ROCOOR' en donde cada R y R' puede ser independientemente un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquilo sustituido, un grupo arilo, o un grupo arilo sustituido, un grupo heteroarilo; o un grupo heteroarilo sustituido. El carbonato orgánico puede comprender carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de dimetil trimetileno, carbonato de 3-etil-3-hidroximetil trimetileno, carbonato de propileno, monocarbonato de trimetilolpropano, carbonato de 4,6-dimetil-1,3-propileno, carbonato de 2,2-dimetil trimetileno, y 1,3-dioxepan-2-ona, carbonato de propileno, carbonato de glicerina, carbonato de butileno, carbonato de dietilo, derivados de los mismos o combinaciones de los mismos. El carbonato orgánico puede estar presente en la mezcla de reacción en una cantidad de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 25 % en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción. El aditivo de biopolímero modificado puede tener una solubilidad en agua a temperatura ambiente de aproximadamente 0.01% a aproximadamente 2.0%. El aditivo biopolímero modificado puede estar presente en la composición de cementación para pozos en una cantidad de aproximadamente

0.05% a aproximadamente 5.0% en peso de cemento. La composición de cementación para pozos puede tener una viscosidad inicial de aproximadamente 5 cP (0.005 Pa.s) a igual o mayor que aproximadamente 100 cP (0.100 Pa.s). La composición de cementación para pozos puede tener una viscosidad final mayor que la viscosidad inicial. La composición de cementación para pozos puede tener una densidad efectiva de circulación que es reducida cuando se compara con una composición de otra manera similar que carece de un aditivo biopolímero modificado. La composición de cementación para pozos puede tener una pérdida de fluido de aproximadamente 20 ml/30min a aproximadamente 150 ml/30 min. El método puede comprender además la etapa de dejar fraguar la composición de cementación para pozos y formar un cemento fraguado. El cemento fraguado puede tener una variación vertical de la densidad de aproximadamente 0.1 ppg (12 kg m^3) a aproximadamente 0.5 ppg (60 kg/m^3). La composición de cementación para pozos una vez preparada, puede tener una viscosidad inicial, v_0; una viscosidad transicional, v_t, durante la colocación de la composición de cementación para pozos a una profundidad deseada en una formación subterránea; y una viscosidad final, v_f, una vez que la composición se coloca a la profundidad deseada, en donde $v_f \geq v_t > v_0$.

En un segundo aspecto la presente invención proporciona una composición de cementación para pozos que comprende un material cementoso, agua, y un aditivo biopolímero modificado, en donde el aditivo polímero modificado es el producto de una reacción en estado sólido de un biopolímero y un carbonato orgánico.

El biopolímero puede comprender hidroxietilcelulosa, y/o el carbonato orgánico puede comprender carbonato de etileno. El biopolímero puede comprender una goma, un polisacárido, un derivado de los mismos o una combinación de los mismos. El biopolímero puede comprender ácido algínico, beta-glucana, carragenina, goma de chicle, goma dammar, goma gelana, goma de guar, goma arábiga, goma ghatti, goma tragacanto, goma karava, goma de algarrobo, goma de masilla, cáscara de las semillas de psyllium, alginato sódico, goma de picea, goma de tara, goma xantana, hidroxipropil guar, carboximetil hidroxipropil guar, diutano o combinaciones de los mismos. Alternativamente, o adicionalmente, el biopolímero puede comprender celulosa, celulosa derivatizada, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa o combinaciones de las mismas. El biopolímero puede tener un peso molecular (PM) de aproximadamente 100,000 Daltons a aproximadamente 10,000,000 Daltons. El biopolímero puede estar en forma sólida y tener un tamaño de malla de aproximadamente 80 (0.180 mm) a aproximadamente 200 (0.075 mm). El biopolímero puede estar presente en la mezcla de reacción en una cantidad de aproximadamente 75 % en peso a aproximadamente 95 % en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción. El carbonato orgánico puede caracterizarse por la fórmula general ROCOOR' en donde cada R y R' puede ser independientemente un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquilo sustituido, un

grupo arilo, o un grupo arilo sustituido, un grupo heteroarilo; o un grupo heteroarilo sustituido. El carbonato orgánico puede comprender carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de dimetil trimetileno, carbonato de 3-etil-3-hidroximetil trimetileno, carbonato de propileno, monocarbonato de trimetilolpropano, carbonato de 4,6-dimetil-1,3-propileno, carbonato de 2,2-dimetil trimetileno, y 1,3-dioxepan-2-ona, carbonato de propileno, carbonato de glicerina, carbonato de butileno, carbonato de dietilo, derivados de los mismos o combinaciones de éstos. El carbonato orgánico puede estar presente en la mezcla de reacción en una cantidad de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 25 % en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción. El aditivo de biopolímero modificado puede tener una solubilidad en agua a temperatura ambiente de aproximadamente 0.01% a aproximadamente 2.0%. El aditivo biopolímero modificado puede estar presente en la composición de cementación para pozos en una cantidad de aproximadamente 0.05% a aproximadamente 5.0% en peso de cemento. La composición de cementación para pozos puede tener una viscosidad inicial de aproximadamente 5 cP (0.005 Pa.s) a igual o mayor que aproximadamente 100 cP (0.100 Pa.s). La composición de cementación para pozos puede tener una viscosidad final mayor que la viscosidad inicial. La composición de cementación para pozos puede tener una densidad efectiva de circulación que es reducida cuando se compara con una composición de otra manera similar que carece de un aditivo biopolímero modificado. La composición de cementación para pozos puede tener una pérdida de fluido de aproximadamente 20 ml/30min a aproximadamente 150 ml/30 min. La composición de cementación para pozos, una vez fraguada, el cemento puede tener una variación vertical de la densidad de aproximadamente 0.1 ppg (12 kg/m^3) a aproximadamente 0.5 ppg (60 kg/m^3).

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un método para cementar un pozo que comprende: contactar un aditivo biopolímero modificado con un lechada cementosa para producir una composición de cementación para pozos que tiene una viscosidad inicial, v_0; colocar la composición de cementación para pozos a una profundidad deseada en una formación subterránea en donde la composición de cementación para pozos tiene una viscosidad transicional, v_t, durante la colocación en la formación subterránea y una viscosidad final, v_f a la profundidad deseada en donde $v_f \geq v_t > v_0$; y dejar fraguar la composición de cementación para pozos.

El aditivo biopolímero modificado puede ser el producto de reacción de un proceso que comprende contactar un biopolímero y un carbonato orgánico para formar una mezcla de reacción y someter la mezcla de reacción a una temperatura de aproximadamente 100 °F (38°C) a aproximadamente 250 °F (121°C). El biopolímero y el carbonato orgánico, cuando contactan, pueden estar en estado sólido. El biopolímero puede comprender una goma, un polisacárido, un derivado de los mismos o una combinación de los mismos. El biopolímero puede comprender ácido algínico, beta-glucana, carragenina, goma de chicle, goma dammar, goma gelana, goma de guar, goma arábiga, goma ghatti, goma tragacanto, goma karava, goma de algarrobo, goma de

masilla, cáscara de las semillas de psyllium, alginato sódico, goma de picea, goma de tara, goma xantana, hidroxipropil guar, carboximetil hidroxipropil guar, diutano o combinaciones de éstos. Alternativamente, o adicionalmente, el biopolímero puede comprender celulosa, celulosa derivatizada, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa o combinaciones de éstas. El biopolímero puede tener un peso molecular (PM) de aproximadamente 100,000 Daltons a aproximadamente 10,000,000 Daltons. El biopolímero puede estar en forma sólida y tener un tamaño de malla de aproximadamente 80 (0.180 mm) a aproximadamente 200 (0.075 mm). El biopolímero puede estar presente en la mezcla de reacción en una cantidad de aproximadamente 75 % en peso a aproximadamente 95 % en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción. El carbonato orgánico puede caracterizarse por la fórmula general ROCOOR' en donde cada R y R' puede ser independientemente un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquilo sustituido, un grupo arilo, o un grupo arilo sustituido, un grupo heteroarilo; o un grupo heteroarilo sustituido. El carbonato orgánico puede comprender carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de dimetil trimetileno, carbonato de 3-etil-3-hidroximetil trimetileno, carbonato de propileno, monocarbonato de trimetilolpropano, carbonato de 4,6-dimetil-1,3-propileno, carbonato de 2,2-dimetil trimetileno, y 1,3-dioxepan-2-ona, carbonato de propileno, carbonato de glicerina, carbonato de butileno, carbonato de dietilo, derivados de los mismos o combinaciones de los mismos. El carbonato orgánico puede estar presente en la mezcla de reacción en una cantidad de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 25 % en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción. El aditivo de biopolímero modificado puede tener una solubilidad en agua a temperatura ambiente de aproximadamente 0.01% a aproximadamente 2.0%. El aditivo biopolímero modificado puede estar presente en la composición de cementación para pozos en una cantidad de aproximadamente 0.05% a aproximadamente 5.0% en peso de cemento. La composición de cementación para pozos puede tener una viscosidad inicial de aproximadamente 5 cP (0.005 Pa.s) a igual o mayor que aproximadamente 100 cP (0.100 Pa.s). La composición de cementación para pozos puede tener una viscosidad final mayor que la viscosidad inicial. La composición de cementación para pozos puede tener una densidad efectiva de circulación que es reducida cuando se compara con una composición de otra manera similar que carece de un aditivo biopolímero modificado. La composición de cementación para pozos puede tener una pérdida de fluido de aproximadamente 20 ml/30min a aproximadamente 150 ml/30 min. La composición de cementación para pozos, una vez fraguada, puede tener una variación vertical de la densidad de aproximadamente 0.1 ppg (12 kg/m^3) a aproximadamente 0.5 ppg (60 kg/m^3).

En la presente se describe un método para cementar un pozo que comprende preparar una composición de cementación para pozos que comprende un material cementoso y un aditivo biopolímero modificado en donde el aditivo biopolímero modificado es el producto de reacción de un proceso que comprende contactar un biopolímero y un carbonato orgánico para formar una

mezcla de reacción y someter la mezcla de reacción a una temperatura de aproximadamente 100 °F (38°C) a aproximadamente 250 °F (121°C) y colocar el fluido de cementación para pozos en el pozo.

Se describe además en la presente un método para cementar un pozo que comprende contactar un aditivo biopolímero modificado con una lechada cementosa para producir una composición de cementación para pozos que tiene una viscosidad inicial, v_0; colocar la composición de cementación para pozos a una profundidad deseada en una formación subterránea en donde la composición de cementación para pozos tiene una viscosidad transicional, v_t, durante la colocación en la formación subterránea una viscosidad final, v_f, a la profundidad deseada en donde $v_f \geq v_t > v_0$; dejar fraguar la composición de cementación para pozos.

Lo anterior destaca ampliamente las características y ventajas técnicas de la presente invención para que la descripción detallada de la invención que sigue pueda entenderse mejor. Se describirán características adicionales y ventajas de la invención las cuales conforman el objeto de las reivindicaciones de la invención. Debe apreciarse por aquellos con experiencia en la materia que la concepción y las modalidades específicas descritas pueden usarse fácilmente como base para modificar y diseñar otras estructuras para llevar a cabo los mismos propósitos de la presente invención. Resulta evidente además para aquellos con experiencia en la materia que tales construcciones equivalentes no se apartan del espíritu y alcance de la invención como se expone en las reivindicaciones anexadas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para una descripción detallada de las modalidades descritas en la presente, ahora se hará referencia a los dibujos acompañantes en los cuales:

La Figura 1 muestra un gráfico de análisis termogravimétrico (TGA) que compara los efectos de un biopolímero no modificado, el carbonato orgánico, y el biopolímero modificado en la lechada de cemento.

La Figura 2 muestra el tiempo de espesamiento de las muestras del Ejemplo 1.

La Figura 3 muestra el tiempo de espesamiento de las muestras del Ejemplo 2.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

En la presente se describen composiciones de cementación para pozos y métodos para preparar y usar las mismas. En una modalidad, la composición de cementación para pozos comprende un material cementoso y un aditivo biopolímero modificado (MBA). En una modalidad, la composición de cementación para pozos es una lechada cementosa bombeable que comprende un material cementoso, un MBA, y un líquido (por ejemplo, agua). En una modalidad,

el MBA es un producto de reacción de un polímero y un carbonato orgánico los que se describirán con más detalle después en la presente. En modalidades adicionales, el MBA es un polímero modificado de carbonato orgánico, un biopolímero modificado de carbonato orgánico, un polisacárido modificado de carbonato orgánico, o combinaciones de éstos. Las composiciones de cementación para pozos del tipo descrito en la presente descripción pueden exhibir características deseables tales como sedimentación de partícula reducida, pérdida de fluido reducida, y reología mejorada.

En una modalidad, una mezcla de reacción para la preparación de un MBA comprende un polímero, alternativamente un biopolímero, alternativamente un polisacárido. En una modalidad, el polímero es un biopolímero que comprende un polisacárido que puede representarse por la fórmula $C_x(H_2O)_y$ donde x e y son mayor que 0. En la presente, un biopolímero se refiere a un polímero que se genera a partir de fuentes naturales renovables y es frecuentemente biodegradable. Los biopolímeros adecuados para usar en esta descripción pueden ser producidos por sistemas biológicos (es decir microorganismos, plantas y animales), u obtenidos por derivatización química de esos materiales de partida biológicos (por ejemplo, derivados hidroxietilados, hidroxipropilados, carboximetilados y/o carboximetilados hidroxietilados de tales biopolímeros). Los ejemplos no limitantes de biopolímeros adecuados para el uso en esta descripción incluyen gomas, almidones, polisacáridos derivatizados tales como hidroxietilcelulosa (HEC), carboximetilcelulosa, y carboximetilhidroxietilcelulosa.

En una modalidad, el biopolímero comprende una goma. En la presente, una goma se refiere a un polisacárido exudado por ciertas plantas y árboles, almacenado por plantas como el endosperma de la semilla, producido por bacterias como materiales exocelulares, y/o secados en sólidos frágiles solubles en agua, no cristalinos. Las gomas se pueden caracterizar además por su capacidad de aumentar la viscosidad de una solución. Generalmente, la viscosidad puede ser considerada una medida de la resistencia de un fluido que se deforma por esfuerzo de cizalla. En otras palabras, es la resistencia de un líquido a fluir. Las gomas que tienen las características descritas en la presente que se obtienen a partir de fuentes hechas por el hombre (por ejemplo, sintética) se contemplan además como adecuadas para usar en esta descripción. Los ejemplos no limitantes de gomas adecuadas para usar en esta descripción incluyen sin limitarse a agar, ácido algínico, beta-glucana, carragenina, goma de chicle, goma de damar, goma gelana, goma de guar, goma arábiga, goma ghatti, goma tragacanto, goma karava, goma de algarrobo, goma de masilla, cáscara de las semillas de psyllium, alginato sódico, goma de picea, goma de tara, goma xantana, o combinaciones de éstos. Los ejemplos no limitantes de derivados de gomas adecuadas para usar en esta descripción incluye hidroxipropil guar, y caboximetil hidroxipropil guar. Los ejemplos no limitantes de gomas bacterianas adecuadas para usar en esta descripción incluyen diutano y xantano.

En una modalidad, el biopolímero comprende celulosa y/o sus derivados solubles en agua químicamente derivatizados. La celulosa en la presente se refiere a un polisacárido consistente de una cadena lineal de unidades de D-glucosa β(1→4) enlazadas. Los ejemplos no limitantes de derivados de celulosa solubles en agua incluyen hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa, y carboximetilhidroxietilcelulosa. Los ejemplos no limitantes de biopolímeros comercialmente disponibles adecuados para el uso en esta descripción incluyen los productos de la marca CELLOSIZE de Dow Chemical Company, los productos de la marca NATRASOL de Hercules Corporation y los productos de la marca TYLOSE de Clariant Corporation, Mount Holly, Carolina del Norte.

En una modalidad, un biopolímero adecuado para su uso en esta descripción tiene un peso molecular (PM) de aproximadamente 100,000 Daltons a aproximadamente 10,000,000 Daltons, alternativamente de aproximadamente 300,000 Daltons a aproximadamente 5,000,000 Daltons, alternativamente de aproximadamente 500,000 Daltons a aproximadamente 1,500,000 Daltons.

En una modalidad, un biopolímero adecuado para su uso en esta descripción está en forma sólida (por ejemplo, como gránulos) y puede tener un tamaño de malla de aproximadamente 80 (0.180 mm) a aproximadamente 200 (0.075 mm), alternativamente de aproximadamente 10 (2.00 mm) a aproximadamente 190 (0.079 mm), alternativamente de aproximadamente 50 (0.300 mm) a aproximadamente 150 (0.099 mm).

En una modalidad, el biopolímero está presente en una mezcla de reacción para la preparación de un MBA en una cantidad de aproximadamente 75 % en peso a aproximadamente 95 % en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción, alternativamente de aproximadamente 80 % en peso a aproximadamente 95 % en peso, alternativamente de aproximadamente 85 % en peso a aproximadamente 95 % en peso.

En una modalidad, una mezcla de reacción para la preparación del MBA comprende un carbonato orgánico. Generalmente, el carbonato orgánico comprende al menos un grupo carbonato representado por la fórmula ($O=C(O-C)_2$). En una modalidad, el carbonato orgánico tiene múltiples grupos carbonato. En algunas modalidades, una mezcla de reacción para la preparación de un MBA comprende más de un tipo de carbonato orgánico.

En otra modalidad, el carbonato orgánico se caracteriza por la fórmula general ROCOOR', o $RR'CO_3$ donde R y R' pueden ser los mismos o diferentes. En algunas modalidades, R y R' son los mismos. En otra modalidad, R y/o R' pueden ser un grupo organilo; alternativamente, un grupo hidrocarbilo. En la presente descripción, el término "grupo organilo" se refiere a un grupo sustituyente orgánico, sin importar el tipo funcional, que tiene una valencia libre en un átomo de carbono. En la presente descripción, el término "grupo hidrocarbilo" se refiere a un grupo

univalente formado al eliminar un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo. En modalidades, R y/o R' puede ser un grupo organilo C_1 a C_{20}; alternativamente, un grupo organilo C_1 a C_{10}; alternativamente, un grupo organilo C_1 a C_5. En otras modalidades, R y/o R' puede ser un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{20}; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_{10}; alternativamente, un grupo hidrocarbilo C_1 a C_5. En algunas modalidades, R y/o R' puede seleccionarse del grupo que consiste en un grupo alquilideno, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquilo sustituido, un grupo arilo, un grupo arilo sustituido, un grupo heteroarilo y un grupo heteroarilo sustituido. En una modalidad, el grupo del carbonato orgánico puede ser parte de una estructura cíclica, o dicho de manera diferente, un carbonato cíclico, por ejemplo carbonato de etileno, carbonato de propileno, y carbonato de glicerina. Un ejemplo no limitante de un carbonato acíclico es carbonato de dietilo. Muchos de tales carbonatos orgánicos están disponibles de Huntsman Corporation, The Woodlands, Texas bajo el nombre comercial JEFFSOL. En una modalidad, el carbonato orgánico usado para producir el MBA comprende carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de dimetil trimetileno, carbonato de 3-etil-3-hidroximetil trimetileno, carbonato de propileno, carbonato de glicerilo, monocarbonato de trimetilolpropano, carbonato de glicerina, carbonato de butileno, carbonato de 4,6-dimetil-1,3-propileno, carbonato de 2,2-dimetil trimetileno, y 1,3-dioxepan-2-ona, carbonato de dietilo, derivados de éstos o combinaciones de éstos. El carbonato orgánico puede ser un sólido o un líquido. En una modalidad, el carbonato orgánico es un sólido y tiene un punto de fusión de menos que aproximadamente la temperatura de reacción empleada durante la formación del biopolímero modificado como se describirá con más detalle después en la presente.

La funcionalidad carbonato del carbonato orgánico puede ser químicamente reactiva en presencia de grupos funcionales adecuados, tales como, por ejemplo, alcoholes, tioles, ácidos carboxílicos, anhídridos de ácido carboxílico, y/o grupos amina. El tipo de productos que se forma entre los compuestos que contienen los grupos funcionales mencionados anteriormente y de un carbonato orgánico puede depender de las condiciones de la reacción. Por ejemplo, en presencia de una base tal como hidróxido de sodio o un haluro de amonio cuaternario en condiciones acuosas, la reacción entre un compuesto que contiene un alcohol (es decir que tiene grupos hidroxilo) y un carbonato orgánico, por ejemplo, carbonato de etileno, es una reacción de hidroxietilación, y no una reacción de transesterificación. Los productos hidroxietilados resultantes pueden mostrar solubilidades mejoradas en agua. Por ejemplo, la celulosa insoluble puede ser hidroxialquilada de manera que forme hidroxietilcelulosa soluble en agua. Por otra parte, usando catalizadores ácidos (tipo Lewis o Bronsted) o débilmente básicos, la reacción entre el compuesto que contiene grupos de alcohol y un carbonato orgánico es una reacción de transesterificación, en donde una o ambas de las funcionalidades del éster del carbonato orgánico pueden experimentar reacciones de transesterificación. Tales reacciones típicamente emplean solventes. Estas reacciones se describen en mayor detalle en Ind. Eng. Chem. Res, 2003, 42, 663-674 y en un boletín técnico titulado

"JEFFSOL Alkylene Carbonates"; Huntsman Petrochemical Corporation: Austin, TX, 2001, los cuales se incorporan como referencia en la presente en su totalidad.

En una modalidad, el carbonato orgánico está presente en una mezcla de reacción para la preparación de un MBA en una cantidad de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 25 % en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción, alternativamente de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 25 % en peso, alternativamente de aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 25 % en peso.

En una modalidad, un método para preparar un MBA del tipo descrito en la presente comprende poner en contacto un biopolímero del tipo descrito en la presente (por ejemplo, HEC) y un carbonato orgánico (por ejemplo, carbonato de etileno) para forma una mezcla de reacción. La mezcla de reacción puede contener una relación de peso del biopolímero con el carbonato orgánico en el intervalo de aproximadamente 1:0.01 a aproximadamente 1:0.5; alternativamente de aproximadamente 1:0.08 a aproximadamente 1:0.20; alternativamente de aproximadamente 1:0.1 a aproximadamente 1:0.15 para formar una mezcla de reacción. En algunas modalidades, el biopolímero antes de contactar con un carbonato orgánico puede contener una cantidad no deseable de humedad (por ejemplo, agua). En esas modalidades, el biopolímero antes de la reacción con el carbonato orgánico puede someterse a un proceso de deshidratación (por ejemplo, secado térmico) para reducir el contenido de humedad del material a menos de aproximadamente 10 por ciento en peso (%p) de agua, alternativamente menos que aproximadamente 5 % en peso, alternativamente menos que aproximadamente 1 % en peso.

En una modalidad, la mezcla de reacción excluye los catalizadores básicos y/o compuestos de amonio cuaternario. Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que la exclusión de tales compuestos evitará que los carbonatos orgánicos y biopolímeros que experimenten una reacción de hidroxialquilación que resulta en un MBA de solubilidad incrementada en comparación con el biopolímero de partida.

En una modalidad, la mezcla de reacción excluye las sustancias químicas, por ejemplo los solventes, que contienen átomos de hidrógeno reactivo, por ejemplo, aquellos que contienen grupos hidroxilo libres, mercapto, ácido carboxílico, ácido carboxílico anhídrido, imido, y/o amido. En una modalidad, la mezcla de reacción excluye los solventes no acuosos.

En una modalidad, la mezcla de reacción comprende un carbonato orgánico que es un sólido. En tales modalidades, la mezcla de reacción puede emplear un solvente no acuoso para facilitar la solvatación del carbonato orgánico. En una modalidad, se emplea un carbonato orgánico sólido y un solvente no acuoso. En tal modalidad, el solvente no acuoso no contiene grupos reactivos para el hidrógeno y el carbonato orgánico sólido puede tener un tamaño de malla

comparable con aquellos previamente descritos para el reactivo biopolímero. Más aún, en tales modalidades la metodología para la preparación del MBA puede comprender además eliminar el solvente no acuoso antes de la fase de reacción, por ejemplo antes de calentar la mezcla a una temperatura de reacción deseada.

En una modalidad, el método para preparar un MBA comprende además exponer la mezcla de reacción a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 100 °F (38°C) a aproximadamente 250 °F (121°C); alternativamente de aproximadamente 120 °F (49°C) a aproximadamente 200 °F (93°C); alternativamente de aproximadamente 140 °F (60°C) a aproximadamente 180 °F (82°C) por un periodo de tiempo en el intervalo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 36 horas; alternativamente de aproximadamente 3 horas a aproximadamente 30 horas; o alternativamente de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 24 horas. La exposición de la mezcla de reacción a la temperatura revelada puede realizarse mediante la introducción de la mezcla de reacción en un horno de rodillos para asegurar la mezcla homogénea de los componentes de reacción. El material resultante (es decir, el MBA) puede usarse en una composición de cementación para pozos sin procesamiento posterior. Alternativamente, el MBA puede ser procesado adicionalmente para cumplir con alguna necesidad del usuario y/o proceso deseados antes de ser usado en la composición de cementación para pozos.

En una modalidad, al menos uno de los componentes (por ejemplo, el biopolímero) usado para preparar el MBA está en estado sólido y la reacción se lleva a cabo como una reacción en estado sólido de tal manera que el producto (es decir, el MBA) es un material en estado sólido. En una modalidad, el MBA como se forma está sustancialmente libre de líquido en donde sustancialmente libre se refiere a menos de aproximadamente 1% del MBA está en forma líquida, alternativamente menos que aproximadamente 0.1%, alternativamente menos que aproximadamente 0.01%. En una modalidad, la mezcla de reacción no contiene solvente. Alternativamente, la cantidad de solvente presente en la mezcla de reacción es la cantidad mínima de solvente necesaria para disolver al menos uno de los componentes de la mezcla de reacción. En tales modalidades, el producto resultante (es decir, el MBA) se forma en un estado de flujo libre, sólido. Sin desear estar limitado por la teoría, la metodología de reacción en estado sólido descrita puede evitar reacciones químicas no deseadas que se producen (o pueden ocurrir prematuramente) con productos químicos que contienen átomos de hidrógeno activos (por ejemplo, solventes), especialmente bajo condiciones de pH alto (esto es, pH mayor que 8). La reducción o ausencia de las reacciones químicas no deseadas puede facilitar la formación de un MBA que proporciona las características reológicas y otras útiles en tratamientos así como se describirá con más detalle más adelante en la presente. Adicionalmente, al evitar el uso de solventes en la producción de MBA puede proporcionar ventajas económicas, así como evitar la introducción de solventes indeseables en un fluido de tratamiento de pozos, y posteriormente en un pozo. Además, la obtención del

producto final de reacción directamente como un sólido al final de la fase de producción puede ahorrar el costo de retirar y eliminar los solventes.

Sin desear estar limitado por la teoría, los MBA como del tipo descrito en la presente puede ser el producto de un mecanismo de transesterificación intra e/o intermolecular complejo y no el producto de una reacción de hidroxialquilación. Las viscosidades de productos aumentadas para algunos MBA puede sugerir que el MBA tiene un peso molecular que es mayor que la del biopolímero reactivo de partida.Sin estar limitado por la teoría, los carbonatos orgánicos pueden participar en reacciones de transesterificación intramoleculares con grupos alcohol en carbonos adyacentes, por ejemplo, los carbonos C2 y C3 de los anillos de hexosa, para formar grupos carbonato intracatenarios. Alternativamente, las reacciones de transesterificación intermoleculares entre los grupos alcohol en dos cadenas de polímero diferentes pueden conducir a la formación de grupos carbonato intercatenarios. Alternativamente, ambas reacciones de transesterificación precedentes pueden ocurrir al mismo tiempo o similar. La formación de carbonato intercatenario es similar a la reticulación, lo que puede conducir al aumento del peso molecular y viscosidades incrementadas. La formación de carbonato intracatenario puede disminuir la solubilidad del MBA, debido a una disminución del número de grupos hidroxilo libres lo que resulta en una disminución de la capacidad para el enlace del hidrógeno con el agua. La proporción de formaciones de carbonato intra- a inter- catenarias parece estar en función de la estructura del monómero, la conformación de la cadena del polímero en estado sólido, y/o la estructura del carbonato. A partir de la hidratabilidad reducida y la solubilidad del MBA, se contempla que la metodología descrita en la presente implica reacciones que no proceden de la hidroxietilación como los polisacáridos hidroxietilados muestran solubilidad mejorada. Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que los análogos de otros carbonatos, tales como carbamatos cíclicos e imidazolidones, y los ésteres orgánicos, pueden proporcionar beneficios similares en la modificación de polisacáridos como lo hacen los carbonatos orgánicos, y por lo tanto se contemplan para su uso en la presente descripción.

En una modalidad, un MBA del tipo descrito en la presente puede caracterizarse además por ser insoluble en agua a temperatura ambiente. Por ejemplo, el MBA puede tener una solubilidad en agua en el intervalo de aproximadamente 0.01% a aproximadamente 2%, alternativamente de aproximadamente 0.05% a aproximadamente 1%, alternativamente de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 1.0%, alternativamente de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 0.5% a temperatura ambiente (es decir, de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 25 °C). En una modalidad, el biopolímero usado para la preparación del MBA tiene una solubilidad en agua a temperatura ambiente que es mayor que la solubilidad del MBA.

En una modalidad, un MBA del tipo descrito en la presente descripción está presente en la composición de lechada de cemento en una cantidad de aproximadamente 0.05% a

aproximadamente 5% en peso de cemento, alternativamente de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 3% en peso de cemento, alternativamente de aproximadamente 0.1 % a aproximadamente 2.5% en peso de cemento, alternativamente de aproximadamente 0.15% a aproximadamente 2.5% en peso de cemento.

En una modalidad, la composición de cementación para pozos comprende un material cementoso. Cualquier cemento adecuado para su uso en operaciones de cementación de pozos subterráneos se puede incluir en las composiciones de cementación para pozos de esta descripción. En una modalidad, los materiales cementosos comprenden un cemento hidráulico que fragua y se endurece por reacción con el agua. Los ejemplos de cementos hidráulicos incluyen pero no se limitan a los cementos Portland (por ejemplo, las clases de cementos Portland A, B, C, G, y H), cementos de puzolana, cemento de yeso, cementos de fosfato, cementos de alto contenido de alúmina, cementos de sílice, cementos de alta alcalinidad, cementos de esquisto, cementos ácido/base, cementos de magnesia, cemento de cenizas volantes, los sistemas de cemento de zeolita, sistemas de cemento de polvo de horno, los cementos de escoria, cemento microfino, metacaolín, y combinaciones de éstos. Otros ejemplos de cementos adecuados para usar en esta descripción se describen en las patentes de Estados Unidos núms. 6,457,524; 7,077,203; y 7,174,962, las que se incorporan en la presente descripción como referencia en su totalidad. En una modalidad, el material cementoso está presente en la composición de cementación para pozos en una cantidad de aproximadamente 50% a aproximadamente 100% en peso total de sólidos, alternativamente de aproximadamente 60% a aproximadamente 95%, alternativamente de aproximadamente 70% a aproximadamente 85%.

En una modalidad, las composiciones de cementación para pozos comprenden agua. El agua adecuada para usar en esta descripción incluye sin limitarse a agua dulce, agua salada (por ejemplo, agua que contiene una o más sales disueltas en la misma), salmuera (por ejemplo, agua salada saturada, tal como la que se produce a partir de formaciones subterráneas), o agua de mar. Generalmente, el agua puede ser de cualquier fuente siempre y cuando esta no contenga exceso de compuestos que afecte adversamente otros componentes en la composición de cementación para pozos. En una modalidad, el agua está presente en la composición de cementación para pozos en una cantidad suficiente para satisfacer alguna necesidad del usuario y/o proceso deseada. Por ejemplo, la composición de cementación para pozos puede tener un contenido de agua de aproximadamente 35% a aproximadamente 180% en peso de cemento (porcentaje en peso de cemento), alternativamente de aproximadamente 40% a aproximadamente 120% en peso de cemento, alternativamente de aproximadamente 45% a aproximadamente 110% en peso de cemento.

En algunas modalidades, los aditivos pueden incluirse en la composición de cementación para pozos para mejorar o modificar las propiedades de éstos. Los ejemplos de esos aditivos

incluyen pero sin limitarse a, antiespumantes, surfactantes de espuma, materiales de ponderación, emulsiones látex, dispersantes, esquisto vitrificado y otros rellenos tales como harina de sílice, arena y escoria, agentes de acondicionamiento de la formación, perlas de vidrio o cerámica hueca o combinaciones de éstos. Otros aditivos modificadores de la propiedad mecánica, por ejemplo, elastómeros, fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras de metal, fibras de minerales, y similares pueden añadirse para modificar adicionalmente las propiedades mecánicas. Estos aditivos se pueden incluir individualmente o en combinación con cualquier metodología adecuada.

En una modalidad, la composición de cementación para pozos comprende un material cementoso, agua, un MBA y aditivos opcionales todos del tipo descrito previamente en la presente. La composición se denomina de aquí en adelante una composición de cemento que contiene MBA (MBAC). Una MBAC puede comprender, por ejemplo, de aproximadamente 35% a aproximadamente 70% material cementoso en peso total de sólidos, de aproximadamente 25% a aproximadamente 80% de agua por peso de cemento, y de aproximadamente 0.1 % a aproximadamente 5% MBA por peso de cemento. Alternativamente, la MBAC puede comprender de aproximadamente 40% a aproximadamente 70% material cementoso por peso total de sólidos, de aproximadamente 30% a aproximadamente 70% de agua por peso de cemento, y de aproximadamente 0.5% a aproximadamente 1.5% de MBA por peso total de los sólidos. Se contempla que la MBAC puede prepararse como una lechada de cemento la cual puede colocarse en una formación subterránea y fraguarlo en una masa dura. En una modalidad, una metodología para la preparación de la lechada cementosa del tipo descrito en la presente (es decir, una MBAC) comprende contactar los componentes de la MBAC en cualquier orden compatible con las necesidades del proceso. Por ejemplo, la MBAC se puede preparar mezclando en seco el MBA y otros materiales sólidos a incluir en la composición para formar una mezcla seca que puede ponerse en contacto después con los componentes líquidos de la MBAC. En la alternativa, el MBA se puede añadir a los componentes líquidos de la MBAC antes de, simultáneamente con o después de los otros componentes de la MBAC. Los componentes de la MBAC se pueden poner en contacto usando cualquier dispositivo de mezcla compatible con la composición, por ejemplo una mezcladora por lotes, o una mezcladora de recirculación de cemento (RCM) que tiene líneas de alimentación continua para la producción de alto volumen de cemento.

En una modalidad, la MBAC tiene una densidad de aproximadamente 6 ppg (720 kg/m^3) a aproximadamente 23 ppg (2760 kg/m^3), alternativamente de aproximadamente 11 ppg (1320 kg/m^3) a aproximadamente 18 ppg (2160 kg/m^3), o alternativamente de aproximadamente 12 (1440 kg/m^3) ppg a aproximadamente 16 ppg (1920 kg/m^3). Como se usa en la presente, "ppg" significa libra por galón.

En una modalidad, una MBAC del tipo descrito en la presente descripción exhibe una viscosidad dependiente de la temperatura. En la presente, la viscosidad se refiere a una medición

de la resistencia de un fluido el cual se deforma por esfuerzo de cizalla (es decir, la resistencia de un líquido a fluir) y puede ser medido usando un viscosímetro FANN 35. En una modalidad, una MBAC puede, antes de ser introducido a la formación del pozo, tiene alguna viscosidad inicial, designada $v_{0>}$ en donde v_0 puede estar en el intervalo de aproximadamente 5 centipose (cP) (0.005 Pa.s) a igual a o mayor que aproximadamente 100 cP (0.100 Pa.s), alternativamente de aproximadamente 7 cP (0.007 Pa.s)a aproximadamente 100 cP (0.100 Pa.s), alternativamente de aproximadamente 9 cP (0.009 Pa.s) a aproximadamente 100 cP (0.100 Pa.s), o alternativamente de aproximadamente 5 cP (0.005 Pa.s) a aproximadamente 25 cP (0.025 Pa.s). Sobre la introducción al pozo, la temperatura a la que se expone la MBAC aumenta a medida que la MBAC encuentra con profundidades de formación crecientes que resultan en un aumento en la viscosidad de la MBAC. Este aumento de la viscosidad a medida que la MBAC se mueve a profundidades crecientes de la formación se denomina la viscosidad de transición y se designa v_t, en donde $v_t > v_0$. Después que la MBAC alcanza alguna profundidad deseada del usuario y/o proceso la composición se puede decir que logra su viscosidad final, se designa v_f en donde $v_f \geq v_t$. En una modalidad v_f puede ser mayor que aproximadamente 100 cp (0.100 Pa.s), alternativamente mayor que aproximadamente 150 cP (0.150 Pa.s), alternativamente mayor que aproximadamente 200 cP (0.200 Pa.s). Sin desear estar limitado por la teoría, como la MBAC se expone a temperaturas crecientes una mayor cantidad del MBA se activa por hidrólisis y disolución en la composición aumentando así la viscosidad de la composición (es decir, la MBAC). Por ejemplo, el MBA que es insoluble en la superficie de la formación puede tener menos que aproximadamente 10%, alternativamente menor que aproximadamente 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, o 1% del MBA disuelto en la MBAC. Sin embargo, en el lugar deseado dentro de la formación subterránea más que aproximadamente 90% del MBA puede activarse por hidrólisis y disolución en la MBAC, alternativamente más que aproximadamente 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, o 99% del MBA puede disolverse en la MBAC. La fracción de MBA que se disuelve en cualquier ubicación se puede estimar aproximadamente dividiendo la viscosidad medida en un momento determinado por la viscosidad final.

En algunas modalidades, la viscosidad de MBAC puede ajustarse mediante el uso de uno o más materiales básicos encapsulados. Tales materiales se pueden emplear con el fin de resultar en la liberación del material básico en la MBAC después de la introducción de la composición en la formación subterránea. En una modalidad, un material básico encapsulado se puede diseñar de manera que el material básico se libere de la encapsulación y contacte con la MBAC, después de alcanzar una profundidad deseada del pozo y/o que se ha colocado en un área deseada de la formación. Un experto ordinario en la materia entenderá, con los beneficios de esta descripción, que la MBAC habrá logrado cierta viscosidad transicional (v_t) y la introducción del material básico para la MBAC conducirá a una mayor viscosificación de la composición, tal que $v_f > v_t$. Las composiciones de cemento que se pueden beneficiar del uso de materiales básicos

encapsulados y un MBA pueden ser las que en la lechada exhiben un valor de pH de menos de aproximadamente 8. Los ejemplos no limitantes de cementos que en la forma de lechada típicamente exhiben valores de pH de menos que aproximadamente 8 incluyen los cementos aluminados, cementos de yeso y composiciones de cemento que contienen altos niveles de rellenos de pH neutro tales como de ceniza volante Clase F.

En una modalidad, el material básico es un sólido y se encapsula rociándolo con un recubrimiento de una variedad de materiales, que incluyen pero sin limitarse a una cera, un aceite secante tal como aceite de tung y aceite de linaza, un poliuretano, un poliacrílico parcialmente hidrolizado reticulado, un compuesto o polímero degradable en agua tal como, caucho EDPM, polivinildicloruro, nilón, ceras, ésteres de ácido graso, o combinaciones de éstos. En una modalidad, el material básico comprende una solución acuosa y se encapsula en un material sólido particulado poroso que permanece seco y de flujo libre después de la absorción de la solución acuosa y a través del cual la solución acuosa se difunde lentamente. Los ejemplos de tales materiales particulados sólidos porosos incluyen pero no se limitan a la tierra de diatomeas, zeolitas, sílice, alúmina, sales metálicas de alumino-silicatos, arcillas, hidrotalcita, materiales a base de estireno-divinilbenceno, ésteres de acrilato de polialquilo reticulados, almidones reticulados modificados, y combinaciones de éstos. Para retrasar la reacción incluso más tiempo, se puede colocar una capa externa de un material polimérico a través del cual una solución acuosa se difunde lentamente sobre el material sólido poroso. En una modalidad, el material básico se encapsula en un revestimiento soluble en agua de modo que el revestimiento entre en contacto con el agua con la preparación (por ejemplo, mezclando) de una lechada, se empieza a degradar durante la preparación y fases de bombeo de un tratamiento de cementación. Los métodos de encapsulación y su uso en operaciones de cementación de pozos se describen con mayor detalle, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos núms. 6,989,354 y 7,642,223, las cuales se incorporan en la presente como referencia en su totalidad.

En una modalidad, una MBAC del tipo descrito en la presente muestra la sedimentación de partícula reducida en comparación con una composición de otra manera similar que carece de un biopolímero que se ha modificado como se describe en la presente (es decir, un MBA). Las propiedades de sedimentación de la MBAC pueden medirse usando cualquier tecnología adecuada. Por ejemplo, las propiedades de sedimentación de MBAC se pueden medir mediante una prueba de sedimentación como se describe en la Sección 15.6 de ANSI/API Práctica Recomendada 10B-2 (Prácticas Recomendadas para ensayar cementos de pozos), primera edición, julio de 2005, las partes pertinentes de las cuales se incorporan en la presente como referencia. Generalmente, en la prueba de sedimentación un fluido de muestra (por ejemplo, MBAC) se somete a preacondicionamiento dinámico en un consistómetro a una temperatura circulante del fondo de pozo (BHCT) en una cámara de curado de alta presión /alta temperatura; se transfiere a un tubo; lo

H. B.

que permite curar bajo condiciones estáticas a la presión y la temperatura del pozo, y se seccionan aproximadamente igualmente en una parte superior, media e inferior y se determina la densidad de cada porción. En una modalidad, una MBAC cuando fragua puede exhibir una variación vertical de la densidad de aproximadamente 0.1 ppg (12 kg/m^3) a aproximadamente 0.5 ppg (60 kg/m^3), alternativamente de aproximadamente 0.15 ppg (18 kg/m^3) a aproximadamente 0.40 ppg (48 kg/m^3), alternativamente de aproximadamente 0.20 ppg (24 kg/m^3) a aproximadamente 0.35 ppg (42 kg/m^3).

En una modalidad, las MBAC de esta descripción pueden tener una pérdida de fluido disminuida en comparación con una composición de cualquier otra forma similar que carece de un biopolímero que se ha modificado como se describe en la presente (es decir, un MBA). La pérdida de fluido se puede medir de acuerdo con la norma ANSI/API Práctica Recomendada 10B-2 (Prácticas Recomendadas para ensayar cementos de pozos), primera edición, julio de 2005, las partes pertinentes de las cuales se incorporan en la presente como referencia. En una modalidad, la MBAC cuando fragua puede exhibir una pérdida de fluido de aproximadamente 20 ml/30 min a aproximadamente 150 ml 30 min, alternativamente de aproximadamente 25 ml 30 min a aproximadamente 100 ml/30 min, alternativamente de aproximadamente 30 ml/30 min a aproximadamente 60 ml/30 min.

Las composiciones descritas en la presente se pueden usar como fluidos de cementación del pozo para cementar un pozo que penetra una formación subterránea. Se entiende que "formación subterránea" abarca tanto las zonas por debajo de la tierra expuestas y zonas por debajo de la tierra cubiertas por el agua, tales como el mar o agua dulce.

En una modalidad, las MBAC se pueden emplear en las operaciones de terminación, tales como las operaciones de cementación primaria y secundaria. La MBAC se puede colocar en el espacio anular del pozo y se deja fraguar de manera que aísle la formación subterránea de una parte diferente del pozo. La MBAC forma así una barrera que impide que los fluidos en esa formación subterránea migren a otras formaciones subterráneas. Dentro del espacio anular, la MBAC también sirve para soportar un conducto, por ejemplo, la tubería de revestimiento, en el pozo. En una modalidad, el pozo en el que está colocada la MBAC pertenece a una configuración de pozo multilateral. Se entiende que una configuración de pozo multilateral incluye al menos dos pozos principales conectados por uno o más pozos auxiliares.

En la cementación secundaria, a menudo referida como cementación forzada, la composición sellante se puede colocar estratégicamente en el pozo para tapar un hueco o grieta en el conducto, para tapar un hueco o grieta en la MBAC endurecida (por ejemplo, revestimiento de cemento) que reside en el espacio anular, para tapar una abertura relativamente pequeña conocida como un microespacio anular entre el sellador endurecido y el conducto, y así sucesivamente.

Varios procedimientos que pueden ser seguidos para usar una composición selladora en un pozo se describen en las patentes de Estados Unidos núms., 5,346,012 y 5,588,488, las que se incorporan como referencia en la presente descripción en su totalidad.

La MBAC se puede introducir en el pozo para evitar la pérdida de fluidos de perforación acuosos o no acuosos en zonas de pérdida de circulación como vacíos, zonas vugulares y fracturas naturales o inducidas durante la perforación. En una modalidad, la MBAC se coloca en un pozo como una sola corriente y se activa por las condiciones del fondo del pozo para formar una barrera que sustancialmente sella zonas de circulación con pérdida. En tal modalidad, la MBAC se puede colocar en el fondo del pozo a través de la broca de formación de una composición que elimina sustancialmente la pérdida de circulación. Los métodos para introducir las composiciones en un pozo para sellar zonas subterráneas se describen en las patentes de Estados Unidos núms. 5,913,364; 6,167,967; y 6,258,757, las que se incorporan como referencia en la presente descripción en su totalidad.

La MBAC, después de endurecerse, puede formar una masa que no fluye, intacta, con buena fuerza y capaz de soportar la presión hidrostática dentro de la zona de pérdida de circulación. Dicha MBAC puede tapar la zona e inhibir la pérdida de fluido de perforación bombeado posteriormente permitiendo así una perforación adicional. Se entiende que, puede ser deseable acelerar la reacción de viscosificación para tapar con rapidez los vacíos. Alternativamente, puede ser deseable prolongar o retrasar la viscosificación para una penetración más profunda en los vacíos como se describe anteriormente en la presente. Por ejemplo, la MBAC puede formar una masa que conecta la zona a temperaturas elevadas, tales como las que se encuentran a mayor profundidad dentro de un pozo.

En varias modalidades, las MBAC de esta descripción pueden proporcionar propiedades operacionales y/o reológicas deseables en comparación con una composición de cualquier otra forma similar que carece de un biopolímero que se ha modificado como se describe en la presente (es decir, un MBA). La viscosidad retardada de la MBAC puede permitir el uso de presiones de bombeo inferiores y velocidades de bombeo mayores que las posibles si se usa el biopolímero no modificado, lo que pueden impedir ventajosamente la fractura no intencional en áreas frágiles, tales como las zonas no consolidadas debido a una densidad de circulación equivalente (ECD) reducida de los fluidos durante el bombeo. En la presente, una ECD se refiere a la densidad efectiva ejercida por un fluido circulante contra la formación. La ECD puede interpretarse como la densidad de un fluido hipotético, que en condiciones estáticas y a cualquier profundidad produce la misma presión que un lodo de perforación dado en condiciones dinámicas. Se tiene en cuenta la caída de presión en el espacio anular por encima del punto, por ejemplo, la zona contra la que se coloca el cemento. La ECD se calcula como: $d + \Delta P/0.052*D$, donde d es la densidad de la lechada de cemento en ppg, ΔP es la caída de presión en el espacio anular entre la profundidad D y

la superficie en psi, y D es la verdadera profundidad vertical (pies). La ECD puede ser un factor significativo en las operaciones de servicio del pozo, particularmente en pozos que tienen una estrecha ventana entre el gradiente de fractura y el gradiente de presión de poro. Las ECD excesivas pueden resultar en que la presión del fluido supere el gradiente de fractura de la formación, lo que resulta en la fractura de la formación, que también puede conducir a la pérdida de fluido bombeado en las fracturas inducidas. Para una geometría dada de la tubería y la velocidad del fluido, la caída de presión es directamente proporcional a un factor de fricción, por lo menos para el caso de los fluidos en flujo laminar. Los fluidos de MBAC de viscosidad retardada inicialmente mantienen los fluidos con factores de baja fricción, por lo tanto ECD inferiores.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se dan como modalidades particulares de la descripción y para demostrar la práctica y ventajas de ésta. Se entiende que los ejemplos se dan a modo de ilustración y no se pretende limitar la descripción o las reivindicaciones de ninguna manera. En los siguientes ejemplos, un biopolímero en estado sólido se trató con el carbonato orgánico indicado simplemente por la adición gota a gota del carbonato orgánico en forma líquida con una pipeta sobre una delgada capa extendida de biopolímero sólido en una forma granular con agitación intermitente vigorosa del sólido durante la adición con el fin de exponer la superficie sólida fresca, y formar un recubrimiento líquido homogéneo en el biopolímero sólido. En el caso donde el carbonato orgánico es un sólido, por ejemplo carbonato de etileno, el carbonato sólido se molió finamente hasta un tamaño de malla de >40 (0.425 mm) antes de mezclar con el biopolímero sólido, y la mezcla resultante se mezcla vigorosamente por agitación. En el caso donde el biopolímero tenía cantidades significativas de humedad adsorbida o retenida, se incluyó una etapa de deshidratación para reducir el contenido de humedad por debajo de 10% en peso del polisacárido, y con la máxima preferencia por debajo de 1% en peso del polisacárido antes de exponer el biopolímero al carbonato orgánico.

EJEMPLO 1

Se preparó un MBA del tipo descrito en la presente y se investigó su efecto sobre las propiedades reológicas, físicas y mecánicas de una composición de cemento. Específicamente, se prepararon muestras que contenían un MBA que comprendía HEC y carbonato de etileno pulverizado en una relación en peso de HEC: carbonato de etileno de 1.0:0.1 o 1.0:0.15. Las muestras sólidas se calentaron a 180 °F (82°C) y el producto, designado MBA-1, se usó en la preparación de lechadas de cemento. Por ejemplo, se produjo un MBA-1 por reacción de 10 g de HEC con 1.0 g de carbonato de etileno a 180 °F (82°C) durante 6.0 horas. El análisis termogravimétrico (TGA) del producto, que se muestra en la Figura 1, indicó que todo el carbonato de etileno y la HEC no modificada se consume en la reacción y se formó un nuevo producto de polímero.

El polímero de xantano reaccionó con diferentes carbonatos orgánicos bajo las condiciones descritas anteriormente, y los productos resultantes se aportaron para mediciones del peso molecular por cromatografía de permeación en gel usando 0.2M de nitrito sódico como el fluido portador. Los resultados se presentan en la Tabla 1. Se midió las viscosidades de las soluciones del xantano o xantano modificado usando un viscosímetro Brookfield PVT equipado con un husillo #3.

Tabla 1

Carbonato	Xantano: Carbonato relación en peso	Viscosidad a 1.5 rpm, cP[Pa.s]	Viscosidad a 6 rpm, cP [Pa.s]	Viscosidad a 30 rpm, cP [Pa.s]	Peso molecular	Índice de Polidispersidad
Sin control	1.0 : 0.0	7300 [7.300]	2530 [2.530]	680 [0.680]	3.98e+6	1.25
Carbonato de etileno ("EC")	1.0 : 0.132	9200 [9.200] (Nota 1)	4300 [4.300] (Nota 1)	1640 [1.640] (Nota 1)	5.889e+6	1.06
Carbonato de propileno ("PC")	1.0 : 0.132	11200 [11.200]	4100 [4.100]	1040 [1.040]	6.997e+6	1.32
Carbonato de glicerol ("GC")	1.0 : 0.130	20000 [20.000]	7600 [7.600]	2200 [2.200]	6.929e+6	1.50
Carbonato de butileno ("BC")	1.0 : 0.122	12000 [12.000]	4000 [4.000]	1040 [1.040]	4.435e+6	1.26
Carbonato de dietilo("DEC")	1.0 : 0.122	12400 [12.400]	4000 [4.000]	1000 [1.000]	5.667e+6	1.24

Nota 1: Hidratado a temperatura ambiente por 18 horas seguido por la hidratación a 80 °C por 3 horas antes de enviarlo para las mediciones de peso molecular . El material estaba aún turbio mostrando hidratación incompleta.

Los datos de la Tabla 1 demuestran que el peso molecular del xantano no modificado se aumenta por tratamiento con carbonatos orgánicos, que sin desear estar limitado por la teoría resulta en las viscosidades mayores observadas. La hidratación incompleta/disolución del material de carbonato de etileno tratado puede haber dado lugar a imprecisiones en las determinaciones de pesos moleculares de estos materiales.

EJEMPLO 2

Las muestras de cemento que tienen una densidad de 12.5 ppg (1500 kg/m^3) se prepararon y contenían 300 gramos de la clase G de cemento, 337 gramos de agua, y 3.0 gramos (1.0% en peso de cemento) de MBA-1. Las muestras comparativas se prepararon contenía 300 gramos de

cemento de clase G, 337 gramos de agua, y 3.0 gramos (1.0% en peso de cemento) de HEC. La viscosidad de las muestras de lechada se determinó usando un viscosímetro FANN a los RPM indicados en la Tabla 2, ya sea a temperatura ambiente (TA) o a 170 °F (77°C), como se ha señalado.

Tabla 2

RPM	Lecturas base comparativas a TA	Lecturas base comparativas a 170 °F (77 °C)	Lecturas base de MBA – 1 a TA	Lecturas base de MBA - 1 A 170 °F (77 °C)
600	284	176	16	234
300	220	148	9	210
200	200	115	7	154
100	160	78	5	113
6	38	22	3	30
3	24	12	2.5	20

Los resultados de la Tabla 2 demuestran que la viscosidad de la lechada para muestras que contienen MBA-1 a temperatura ambiente es muy baja en relación a las muestras comparativas (es decir, las muestras usando un biopolímero no modificado). Por ejemplo, a 600 rpm las muestras que contienen MBA-1 tienen una lectura FANN de 16 mientras que la muestra comparativa tiene una lectura FANN a 600 rpm de 284. En contraste, la viscosidad a 170 °F (77°C) es mayor en el caso de muestras que contienen MBA-1, lo que indica que MBA-1 se disuelve a temperatura elevada en la lechada de cemento. Por ejemplo, a 600 rpm y 170 °F (77°C) las muestras que contienen MBA-1 tienen una lectura de FANN de 234 mientras que la muestra comparativa tiene una lectura de FANN a 600 rpm y 170 °F (77°C) de 176. En adición a la disolución de MBA-1 a temperatura elevada, la viscosidad de las muestras de lechadas se espera que aumente en parte debido al producto de mayor peso molecular producido como resultado de la reacción de HEC con carbonato de etileno (MBA-1). El aumento del peso molecular después de la modificación se mostró para el biopolímero de xantano en la Tabla 1.

También se encontró que las muestras que contienen MBA-1 han reducido la pérdida de fluido. Las muestras comparativas que tienen un biopolímero no modificado tuvieron una pérdida de fluido de 65 ml en 10 minutos (la pérdida de fluido API 225 ml/min), sin embargo para las muestras que contienen MBA-1 la pérdida de fluido fue de 57 ml en 30 minutos (la pérdida de fluido API 114 ml/min).

El efecto de MBA-1 en la sedimentación de partículas en las muestras de cemento también se investigó. Particularmente, las muestras de cemento fraguadas que contienen MBA-1 se sometieron a la prueba de sedimentación como se describió anteriormente en la presente. Las muestras que contienen MBA-1 mostraron una variación de densidad inferior a 5% con densidades de 12.20 ppg (1462 kg/m^3), 12.45 ppg (1491 kg/m^3), y 12.52 ppg (1500 kg/m^3) para las parte

superior, media e inferior, respectivamente. Más aun, las composiciones que comprenden MBA-1 muestran un aumento de la resistencia a la compresión en comparación con las muestras comparativas. Específicamente, la resistencia a la compresión después de 48 horas de una muestra que contiene MBA-1 fue de 800 psi (5.52 MPa), mientras que la resistencia a la compresión de la muestra comparativa fue 500 psi (3.45 MPa) que indican que la presencia de MBA-1 puede facilitar el desarrollo de resistencia a la compresión. A pesar de los efectos de MBA-1 sobre las diversas propiedades, el tiempo de espesamiento de las muestras que contienen MBA-1 deseablemente parece similar a la de la comparativa tal como se muestra en la Figura 2. El tiempo de espesamiento se refiere al tiempo requerido para que la composición alcance 70 unidades Bearden de consistencia (Bc). A aproximadamente 70 Bc, la lechada se somete a una conversión de un estado fluido bombeable a una pasta no bombeable.

EJEMPLO 3

Se investigadó un MBA del tipo descrito en el Ejemplo 1 y su efecto sobre las propiedades reológicas, físicas y mecánicas de una composición de cemento. El MBA se preparó mezclando 10 gramos de hidroxietilcelulosa y 1.2 gramos de carbonato de etileno (1: 0.12 relación en peso) y calentando la mezcla durante 20 horas a 180 °F (82°C) para producir un MBA, designado MBA-2. Se preparó una lechada de cemento que tiene una densidad de 15.8 ppg (1890 kg/m^3), que comprende 400 gramos de cemento clase H, 176 gramos de agua, y 4.4 gramos de (1.1% en peso de cemento) de MBA-2. Las muestras comparativas se prepararon usando cantidades idénticas de los componentes, pero con biopolímero no modificado en lugar de MBA-2. La viscosidad de las muestras de lechada se determinó usando un viscosímetro FANN a los RPM indicados en la Tabla 3, ya sea a temperatura ambiente (TA) o en 170 °F (77°C).

Tabla 3

RPM	Lecturas base comparativas a TA	Lecturas base comparativas a 170 °F (77 °C)	Lecturas base de MBA – 2 aTA	Lecturas de MBA - 2 A 170 °F (77 °C)
600	300+	300+	45	300+
300	300+	207	20	229
200	300+	153	14	164
100	272	86	7	93
6	39	12	3	12
3	25	9	2	10

Los resultados de la Tabla 3 demuestran que hay una gran diferencia en la viscosidad de la lechada entre las muestras que contienen MBA-2 a temperatura ambiente y la muestra comparativa (es decir, que tiene un biopolímero no modificado). Por ejemplo, a 600 rpm y TA, las muestras que contienen MBA-2 tienen una lectura FANN de 45 mientras que la muestra comparativa tiene una lectura FANN a 600 rpm y temperatura ambiente de mayor que 300. En contraste, la

viscosidad de la muestra que contiene MBA-2 y la muestra comparativa son comparables a 600 rpm y 170 °F (77°C). El MBA-2 demuestra una pérdida de fluido comparable a la de la muestra comparativa a 56 ml en 30 minutos y 54 ml en 30 minutos para muestras que contienen MBA-2 y las comparativas, respectivamente. A pesar de los efectos de MBA-2 sobre las diversas propiedades, el tiempo de espesamiento de las muestras que contienen MBA-2 deseablemente parece similar a la de la comparativa tal como se muestra en la Figura 3.

EJEMPLO 4

Las lechadas de cemento de diferentes densidades que contienen un MBA comprenden carbonato de etileno y HEC se prepararon y ensayaron sus reologías a temperatura ambiente (TA) y 190 °F (88°C). En el caso de una lechada de cemento de alta densidad (densidad =18 ppg [2160 kg/m^3]) también fue probada una lechada comparativa. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Densidadppg [kg/m³]	13.4[1610]		14.5[1740]		15.5[1860]		18[2160]		18[2160]	
Cemento Clase H (% en peso de cemento)	100		100		100		100		100	
Agua (% en peso de cemento)	81.3		61.2		48.31		52.9		52.9	
MBA (% en peso de cemento)	0.8		0.5		0.3		0.3		-	
Alta densidad No. 4 (% en peso de cemento)	-		-		-		50		50	
Biopolímero sin modificar(% en peso de cemento)	-		-		-		-		0.3	
Reología	TA	190 °F (88 °C)	TA	190 °F (88 °C)	TA	190 °F (88 °C)	TA	190 °F (88 °C)	TA	190 °F (88 °C)
3	2.5	27	4	24	9	29	11	21	45	20
6	3	40	6	42	13	39	15	34	69	31
30	4	94	7	92	17	76	32	78	142	72
60	5	122	9	131	20	104	39	112	200	106
100	6	154	11	162	23	130	44	142	252	136
200	9	202	15	216	30	185	59	214	300+	198
Reología	TA	190 °F (88 °C)	TA	190 °F (88 °C)	TA	190 °F (88 °C)	TA	190 °F (88 °C)	TA	190 °F (88 °C)
300	12	235	19	242	42	212	74	259	300+	252
600	22	280	33	300+	65	296	127	300+	300+	300+
Pérdida de fluido a 190 °F (88 °C)(ml)	98		106		102		PF calculado: 180		PF calculado: 216	

Los resultados de la Tabla 4 muestran que con el uso de un MBA del tipo descrito en la presente, las lechadas ligeras extendidas no sedimentadas en agua, así como las lechadas de alta densidad con buenas características de pérdida de fluido pueden ser diseñadas con viscosidades superficiales bajas. Además, las muestras exhiben viscosificación incrementada cuando las temperaturas de las lechadas alcanzan las temperaturas del fondo del pozo, en la que el

adelgazamiento térmico y potencial para la sedimentación de partículas es alto, especialmente después de la colocación de la lechada detrás de la tubería de revestimiento.

EJEMPLO 5

Un modelo de trabajo de cemento se llevó a cabo usando el paquete de software OPTICEM (modelo de Herschel-Buckley) para calcular el índice de fluidificación por cizalla (n), la consistencia (κ), y la pérdida debido a la fricción (dp/dl) para muestras que contienen MBA-1, MBA-2, una muestra comparativa de MBA-1, y una muestra comparativa de MBA-2. Cada una de estas muestras se ha descrito en los experimentos anteriores. El software OPTICEM es un programa de simulación para simular el bombeo del pozo y la colocación de lechadas de cemento en un pozo, y está, comercialmente disponible de los Servicios de Energía de Halliburton. El índice de fluidificación por cizalla se refiere a la relación de la viscosidad al corte de 1 rpm con la viscosidad a 10 rpm, la consistencia, κ, se refiere a la viscosidad (o tensión) a una velocidad de corte de $1s^{-1}$, mientras que la pérdida debido a la fricción, dp/dl (psi/pie), es una medida de la pérdida local de fricción interna debido a los cambios en la reología del fluido. Los resultados de estos cálculos para reologías de temperatura ambiente se presentan en la Tabla 5. Los cálculos correspondientes para reologías a 170 °F (77°C) se proporcionan en la Tabla 6. Para los cálculos del programa OPTICEM, los siguientes parámetros se mantienen constantes: la velocidad de bombeo = 5 bpm (795 litros por minuto), el diámetro interior de la tubería de revestimiento = 7.5 pulgadas (19 cm), diámetro exterior de la tubería de revestimiento = 9.0 pulgadas (23 cm); profundidad del pozo= 20,000 pies (6100 metros).

Tabla 5

Muestra	n	K (lbf s^n / $pies^2$) [Pa.s^n]	dp/dl (psi/pies) [kPa/m]
Comparativa para MBA-1	0.39	0.2057 [9.8490]	0.5285 [12.9550]
MBA-1	1	0.0001 [0.0048]	0.0196 [0.4434]
Comparativa para MBA-2	0.5	0.6695 [32.0558]	1.2367 [27.9749]
MBA-2	1	0.0004 [0.0192]	0.0416 [0.9410]

Tabla 6

Muestra	n	K (lbf s^n / $pies^2$)	dp/dl (psi/pies)

		[Pa.s^n]	[kPa/m]
Comparativa para MBA-1	0.443	0.090 [4.309]	0.3156 [7.1391]
MBA-1	0.419	0.1446 [6.9235]	0.4373 [9.8920]
Comparativa para MBA-2	0.811	0.0138 [0.6607]	0.4181 [9.4577]
MBA-2	0.849	0.0120 [0.5746]	0.4539 [10.2675]

Las Tablas 5 y 6 muestran claramente las grandes diferencias en la fluidificación por cizalla, la consistencia y la pérdida debido a la fricción entre las muestras que contienen MBA-1 o MBA-2 y las muestras comparativas. Las muestras que contienen MBA muestran un gran aumento en la consistencia y la pérdida debido a la fricción con una disminución sustancial en el índice de fluidificación por cizalla mientras se bombea hacia abajo de la tubería de revestimiento y hasta el espacio anular, y la colocación detrás de la tubería de revestimiento. En la Tabla 5, se comparan las reologías de temperatura ambiente de lechadas de cemento que contienen un MBA y un biopolímero no modificado. Los resultados muestran que cuando ambas muestras están en un estado modificado (MBA -1 y MBA-2) sus reologías a temperatura ambiente, serán muy bajas, y, como resultado, se comportan como fluidos newtonianos (n=l). Por otra parte, para las lechadas que contienen biopolímeros modificados (comparativa para MBA-1 y comparativa para MBA-2) las lechadas serán viscosas, y se comportarán como fluidos pseudoplásticos (n< l). Los MBA cuando se calientan a 170 °F (77°C) se disolverán, y viscosifican las lechadas, y, como resultado, se comportan como fluidos de fluidificación por cizalla (n<l) como se muestra en la Tabla 6. Los valores de pérdida de fricción baja a temperatura ambiente (condiciones de la superficie) que aumentan con el aumento de temperatura indican que las lechadas de cemento se pueden bombear a tasas más rápidas que usan presiones más bajas de la bomba a valores de ECD suficientemente baja para no superar el gradiente de fractura de la formación.

Aunque las modalidades de la descripción han sido mostradas y descritas, las modificaciones de las mismas se pueden hacer por un experto en la técnica sin apartarse del espíritu y las enseñanzas de la descripción. Las modalidades descritas en la presente son ilustrativas solamente, y no se pretende que sean limitantes. Muchas variaciones y modificaciones de la descripción descrita en la presente son posibles y están dentro del alcance de la descripción. Siempre que un intervalo numérico con un límite inferior y un límite superior se revela, cualquier número y cualquier intervalo incluido que cae dentro del intervalo se describe específicamente. En particular, cada rango de valores (de la forma", aproximadamente a hasta aproximadamente b", o, de manera equivalente, "de aproximadamente a hasta b", o, de manera equivalente, "de aproximadamente a-b") descritos en la presente debe entenderse que se expone cada número e intervalo abarcado dentro del intervalo más amplio de valores. El uso del término "opcionalmente" con respecto a cualquier elemento de una reivindicación se entiende que significa que el elemento sujeto se requiere, o alternativamente, no se requiere. Ambas alternativas pretenden estar dentro del alcance de la reivindicación. El uso de términos más amplios tales como comprende, incluye,

que tiene, etc. debe entenderse para proporcionar apoyo a términos más específicos tales como consistente en, consistente esencialmente en, compuesto sustancialmente de, etc. Además, los términos de las reivindicaciones tienen su significado corriente, ordinario salvo que explícita y claramente se defina de cualquier otra forma por el titular de la patente.

En consecuencia, el alcance de la protección no está limitado por la descripción que se expone anteriormente sino que está solamente limitado por las reivindicaciones que siguen, el alcance incluye todos los equivalentes de la materia de las reivindicaciones. Todas y cada una de las reivindicaciones se incorpora en esta descripción como una modalidad de la presente descripción. Así, las reivindicaciones son una descripción adicional y son una adición a las modalidades de la presente descripción. La discusión de una referencia en la presente no es una admisión de que es técnica anterior a la presente descripción, especialmente cualquier referencia que pueda tener fecha de publicación después de la fecha de prioridad de esta solicitud. Las descripciones de todas las patentes, solicitudes de patente y publicaciones citadas en la presente se incorporan como referencia, en la medida en que ofrecen ejemplos, procedimientos u otros detalles adicionales a los establecidos en la presente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para cementar un pozo que comprende:

preparar una composición de cementación para pozos que comprende un material cementoso, agua y un aditivo biopolímero modificado, en donde el aditivo biopolímero modificado es el producto de reacción de un proceso que comprende contactar un biopolímero y un carbonato orgánico para formar una mezcla de reacción y someter la mezcla de reacción a una temperatura de aproximadamente 100 °F (38°C) a aproximadamente 250 °F (121°C);

colocar el fluido de cementación para pozos en el pozo; y

dejarlo fraguar.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el biopolímero y el carbonato orgánico, cuando contactan, están en estado sólido.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en donde el biopolímero comprende una goma, un polisacárido, un derivado de los mismos o una combinación de éstos.

4. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde el biopolímero comprende ácido algínico, beta-glucana, carragenina, goma de chicle, goma de damar, goma gelana, goma de guar, goma arábiga, goma ghatti, goma tragacanto, goma karava, goma de algarrobo, goma de masilla, cáscara de las semillas de psyllium, alginato sódico, goma de picea, goma de tara, goma xantana, hidroxipropil guar, carboximetil hidroxipropil guar, diutano o combinaciones de éstos.

5. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde el biopolímero comprende celulosa, celulosa derivatizada, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa o combinaciones de éstas

6. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde el biopolímero tiene un peso molecular (PM) de aproximadamente 100,000 Daltons a aproximadamente 10,000,000 Daltons.

7. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde el biopolímero está en forma sólida y tiene un tamaño de malla de aproximadamente 80 (0.180 mm) a aproximadamente 200 (0.075 mm).

8. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde el biopolímero está presente en la mezcla de reacción en una cantidad de aproximadamente 75 % en peso a aproximadamente 95 % en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción.

9. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde el carbonato orgánico se caracteriza por la fórmula general ROCOOR' en donde cada R y R' puede ser independientemente un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquilo sustituido, un grupo arilo, o un grupo arilo sustituido, un grupo heteroarilo; o un grupo heteroarilo sustituido.

10. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde el carbonato orgánico comprende carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de dimetil trimetileno, carbonato de 3-etil-3-hidroximetil trimetileno, carbonato de propileno, monocarbonato de trimetilolpropano, carbonato de 4,6-dimetil-1,3-propileno, carbonato de 2,2-dimetil trimetileno, y 1,3-dioxepan-2-ona, carbonato de propileno, carbonato de glicerina, carbonato de butileno, carbonato de dietilo, derivados de éstos o combinaciones de éstos.

11. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde el carbonato orgánico está presente en la mezcla de reacción en una cantidad de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 25 % en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción.

12. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde el aditivo de biopolímero modificado puede tener una solubilidad en agua a temperatura ambiente de aproximadamente 0.01% a aproximadamente 2.0%.

13. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde el aditivo biopolímero modificado está presente en la composición de cementación para pozos en una cantidad de aproximadamente 0.05% a aproximadamente 5.0% en peso de cemento.

14. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde la composición de cementación para pozos tiene una viscosidad inicial de aproximadamente 5 cP (0.005 Pa.s) a igual a o mayor que aproximadamente 100 cP (0.100 Pa.s).

15. Un método de acuerdo con la reivindicación 14 en donde la composición de cementación para pozos tiene una viscosidad final mayor que la viscosidad inicial.

16. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde la composición de cementación para pozos tiene una densidad efectiva de circulación que es reducida cuando se compara con una composición de otra manera similar que carece de un aditivo biopolímero modificado.

17. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde la composición de cementación para pozos tiene una pérdida de fluido de aproximadamente 20 ml/30min a aproximadamente 150 ml/30 min.

18. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente que además comprende dejar fraguar la composición de cementación para pozos y formar un cemento fraguado.

19. Un método de acuerdo con la reivindicación 18 en donde el cemento fraguado tiene una variación vertical de la densidad de aproximadamente 0.1 ppg (12 kg/m^3) a aproximadamente 0.5 ppg (60 kg/m^3).

20. Una composición de cementación para pozos que comprende un material cementoso, agua, y un aditivo biopolímero modificado, en donde el aditivo polímero modificado es el producto de una reacción en estado sólido de un biopolímero y un carbonato orgánico.

21. Una composición de acuerdo con la reivindicación 20 en donde el biopolímero comprende hidroxietilcelulosa y el carbonato orgánico comprende carbonato de etileno.

22. Un método para cementar un pozo que comprende:

contactar un aditivo biopolímero modificado con una lechada cementosa para producir una composición de cementación para pozos que tiene una viscosidad inicial, v_0;

colocar la composición de cementación para pozos a una profundidad deseada en una formación subterránea en donde la composición de cementación para pozos tiene una viscosidad transicional, v_t, durante la colocación en la formación subterránea una viscosidad final, v_f, a la profundidad deseada en donde $v_f \geq v_t > v_0$; y

dejar fraguar la composición de cementación para pozos.

ESPAÑOL
RESUMEN

RESUMEN

Un método para cementar un pozo que comprende preparar una composición de cementación para pozos que comprende un material cementoso y un aditivo biopolímero modificado en donde el aditivo biopolímero modificado es el producto de reacción de un proceso que comprende contactar un biopolímero y un carbonato orgánico para formar una mezcla de reacción y someter la mezcla de reacción a una temperatura de aproximadamente 100 °F (38°C) a aproximadamente 250 °F (121°C) y colocar el fluido de cementación para pozos en el pozo. Un método para cementar un pozo que comprende contactar un aditivo biopolímero modificado con una lechada cementosa para producir una composición de cementación para pozos que tiene una viscosidad inicial, v_0: colocar la composición de cementación para pozos a una profundidad deseada en una formación subterránea en donde la composición de cementación para pozos tiene una viscosidad transicional, v_t, durante la colocación en la formación subterránea una viscosidad final, V_f, a la profundidad deseada en donde $V_f \geq V_t > v_0$; dejar fraguar la composición de cementación para pozos.

ESPAÑOL
DIBUJOS

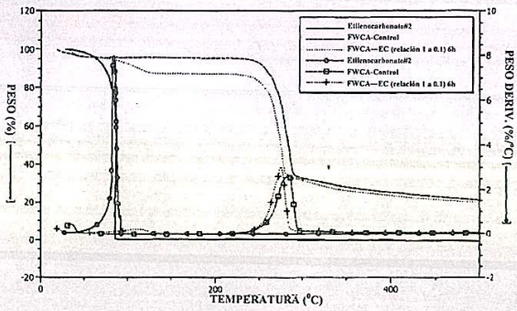


FIG. 1

HOJA SUSTITUIDA (REGLA 26)

HOJA SUSTITUIDA (REGLA 26)

FIG. 2

HOJA SUSTITUIDA (REGLA 26)

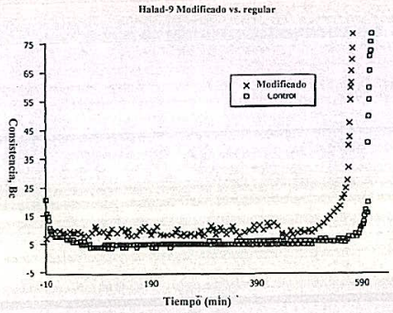


FIG. 3

INGLES
DESCRIPCIÓN

WELLBORE CEMENTING COMPOSITIONS AND METHODS OF MAKING AND USING SAME

FIELD

This disclosure relates to wellbore cementing compositions. More specifically, it relates to wellbore cementing compositions comprising modified biopolymers and methods of using same.

BACKGROUND

Natural resources such as gas, oil, and water residing in a subterranean formation or zone are usually recovered by drilling a wellbore down to the subterranean formation while circulating a drilling fluid in the wellbore. After terminating the circulation of the drilling fluid, a string of pipe, e.g., casing, is run in the wellbore. The drilling fluid is then usually circulated downward through the interior of the pipe and upward through the annulus, which is located between the exterior of the pipe and the walls of the wellbore. Next, primary cementing is typically performed whereby a cement slurry is placed in the annulus and permitted to set into a hard mass (i.e., sheath) to thereby attach the string of pipe to the walls of the wellbore and seal the annulus. Subsequent secondary cementing operations may also be performed.

During the cementing process, a drawback to the use of cement slurries containing high-density additives (e.g., weighting agents) is their high viscosity due to the high solids content, as well as the presence of viscosifying agents (e.g., viscosifying polymers) which function to prevent settling of high density materials. These factors among others often necessitate the use of high pump pressures and/or low pump rates to place the slurries in the wellbore. This issue is often mitigated only slightly by the inclusion of high levels of additives such as dispersants. Addition of dispersants to reduce surface viscosities may also result in settling of solids when the slurries are exposed to the maximum bottom hole temperature due to thermal thinning of the viscosifying polymers. Additionally, the higher viscosity of the cement slurry is often advantageously exploited only after it passes through the deeper end of the casing ("turns the corner") and contacts the formation where it may function to mitigate fluid loss and settling. Consequently, there is continuing need and interest to develop wellbore cementing compositions (e.g., cement slurries) having desirable rheological and operational properties.

SUMMARY

In a first aspect the present invention provides a method of cementing a wellbore comprising: preparing a wellbore cementing composition comprising a cementitious material, water and a modified biopolymer additive, wherein the modified biopolymer additive is the reaction product of a process comprising contacting a biopolymer and an organic carbonate to form a reaction mixture and subjecting the reaction mixture to a temperature of from about 100 °F (38°C) to about 250 °F (121°C); placing the wellbore cementing fluid in the wellbore; and allowing it to set.

The biopolymer and organic carbonate, when contacted, may be in the solid state. The biopolymer may comprise a gum, a polysaccharide, a derivative thereof or a combination thereof. The biopolymer may comprise alginic acid, beta-glucan, carrageenan, chicle gum, dammar gum, gellan gum, guar gum, gum arabic, gum ghatti, gum tragachanth, karava gum, locust bean gum, mastic gum, psyllium seed husks, sodium alginate, spruce gum, tara gum, xanthan gum, hydroxypropyl guar, carboxymethyl hydroxypropyl guar, diutan or combinations thereof. Alternatively, or additionally, the biopolymer may comprise cellulose, derivatized cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, carboxymethyl cellulose, carboxymethylhydroxyethyl cellulose or combinations thereof. The biopolymer may have a molecular weight (MW) of from about 100,000 Daltons to about 10,000,000 Daltons. The biopolymer may be in the solid form and have a mesh size of from about 80 (0.180 mm) to about 200 (0.075 mm). The biopolymer may be present in the reaction mixture in an amount of from about 75 wt.% to about 95 wt.% based on the total weight of the reaction mixture. The organic carbonate may be characterized by the general formula ROCOOR' wherein each R and R' may independently be an alkyl group, a cycloalkyl group, a substituted cycloalkyl group, an aryl group, or a substituted aryl group a heteroaryl group; or a substituted heteroaryl group. The organic carbonate may comprise ethylene carbonate, trimethylene carbonate, dimethyl trimethylene carbonate, 3-ethyl-3-hydroxymethyl trimethylene carbonate, propylene carbonate, trimethylolpropane monocarbonate, 4,6 dimethyl-1,3-propylene carbonate, 2,2-dimethyl trimethylene carbonate, and 1,3-dioxepan-2-one, propylene carbonate, glycerine carbonate, butylene carbonate, diethyl carbonate, derivatives thereof or combinations thereof. The organic carbonate may be present in the reaction mixture in an amount of from about 5 wt.% to about 25 wt.% based on the total weight of the reaction mixture. The modified biopolymer additive

may have a solubility in water at room temperature of from about 0.01% to about 2.0%. The modified biopolymer additive may be present in the wellbore cementing composition in an amount of from about 0.05% to about 5.0% by weight of cement. The wellbore cementing composition may have an initial viscosity of from about 5 cP (0.005 Pa.s) to equal to or greater than about 100 cP (0.100 Pa.s). The wellbore cementing composition may have a final viscosity greater than the initial viscosity. The wellbore cementing composition may have an effective circulation density that is reduced when compared to an otherwise similar composition lacking a modified biopolymer additive. The wellbore cementing composition may have a fluid loss of from about 20 ml/30min to about 150 ml/30 min. The method may further comprise the step of allowing the wellbore cementing composition to set and form a set cement. The set cement may have a vertical variation in density of from about 0.1 ppg (12 kg/m^3) to about 0.5 ppg (60 kg/m^3). The wellbore cementing composition once prepared, may have an initial viscosity, v_0; a transitional viscosity, v_t, during placement of the wellbore cementing composition to a desired depth in a subterranean formation; and a final viscosity, v_f, once the composition has been placed at the desired depth, wherein $v_f \geq v_t > v_0$.

In a second aspect the present invention provides a wellbore cementing composition comprising a cementitious material, water, and a modified biopolymer additive, wherein the modified polymer additive is the product of a solid-state reaction of a biopolymer and an organic carbonate.

The biopolymer may comprise hydroxyethyl cellulose, and/or the organic carbonate may comprise ethylene carbonate. The biopolymer may comprise a gum, a polysaccharide, a derivative thereof or a combination thereof. The biopolymer may comprise alginic acid, beta-glucan, carrageenan, chicle gum, dammar gum, gellan gum, guar gum, gum arabic, gum ghatti, gum tragachanth, karava gum, locust bean gum, mastic gum, psyllium seed husks, sodium alginate, spruce gum, tara gum, xanthan gum, hydroxypropyl guar, carboxymethyl hydroxypropyl guar, diutan or combinations thereof. Alternatively, or additionally, the biopolymer may comprise cellulose, derivatized cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, carboxymethyl cellulose, carboxymethylhydroxyethyl cellulose or combinations thereof. The biopolymer may have a molecular weight (MW) of from about 100,000 Daltons to about 10,000,000 Daltons. The biopolymer may be in the solid form and have a mesh size of from about 80 (0.180 mm) to about 200 (0.075 mm). The biopolymer may be present in the reaction mixture in an amount of from about 75 wt.% to about 95 wt.% based

on the total weight of the reaction mixture. The organic carbonate may be characterized by the general formula ROCOOR' wherein each R and R' may independently be an alkyl group, a cycloalkyl group, a substituted cycloalkyl group, an aryl group, or a substituted aryl group a heteroaryl group; or a substituted heteroaryl group. The organic carbonate may comprise ethylene carbonate, trimethylene carbonate, dimethyl trimethylene carbonate, 3-ethyl-3-hydroxymethyl trimethylene carbonate, propylene carbonate, trimethylolpropane monocarbonate, 4,6 dimethyl-1,3-propylene carbonate, 2,2-dimethyl trimethylene carbonate, and 1,3-dioxepan-2-one, propylene carbonate, glycerine carbonate, butylene carbonate, diethyl carbonate, derivatives thereof or combinations thereof. The organic carbonate may be present in the reaction mixture in an amount of from about 5 wt.% to about 25 wt.% based on the total weight of the reaction mixture. The modified biopolymer additive may have a solubility in water at room temperature of from about 0.01% to about 2.0%. The modified biopolymer additive may be present in the wellbore cementing composition in an amount of from about 0.05% to about 5.0% by weight of cement. The wellbore cementing composition may have an initial viscosity of from about 5 cP (0.005 Pa.s) to equal to or greater than about 100 cP (0.100 Pa.s). The wellbore cementing composition may have a final viscosity greater than the initial viscosity. The wellbore cementing composition may have an effective circulation density that is reduced when compared to an otherwise similar composition lacking a modified biopolymer additive. The wellbore cementing composition may have a fluid loss of from about 20 ml/30min to about 150 ml/30 min. The wellbore cementing composition, once set, cement may have a vertical variation in density of from about 0.1 ppg (12 kg/m^3) to about 0.5 ppg (60 kg/m^3).

In a third aspect the present invention provides a method of cementing a wellbore comprising: contacting a modified biopolymer additive with a cementitious slurry to produce a wellbore cementing composition having an initial viscosity, v_0; placing the wellbore cementing composition to a desired depth in a subterranean formation wherein the wellbore cementing composition has a transitional viscosity, v_t, during placement in the subterranean formation and a final viscosity, v_f, at the desired depth wherein $v_f \geq v_t > v_0$; and allowing the wellbore cementing composition to set.

The modified biopolymer additive may be the reaction product of a process comprising contacting a biopolymer and an organic carbonate to form a reaction mixture and subjecting the reaction mixture to a temperature of from about 100 °F (38°C) to about 250 °F (121°C). The

biopolymer and organic carbonate, when contacted, may be in the solid state. The biopolymer may comprise a gum, a polysaccharide, a derivative thereof or a combination thereof. The biopolymer may comprise alginic acid, beta-glucan, carrageenan, chicle gum, dammar gum, gellan gum, guar gum, gum arabic, gum ghatti, gum tragachanth, karava gum, locust bean gum, mastic gum, psyllium seed husks, sodium alginate, spruce gum, tara gum, xanthan gum, hydroxypropyl guar, carboxymethyl hydroxypropyl guar, diutan or combinations thereof. Alternatively, or additionally, the biopolymer may comprise cellulose, derivatized cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, carboxymethyl cellulose, carboxymethylhydroxyethyl cellulose or combinations thereof. The biopolymer may have a molecular weight (MW) of from about 100,000 Daltons to about 10,000,000 Daltons. The biopolymer may be in the solid form and have a mesh size of from about 80 (0.180 mm) to about 200 (0.075 mm). The biopolymer may be present in the reaction mixture in an amount of from about 75 wt.% to about 95 wt.% based on the total weight of the reaction mixture. The organic carbonate may be characterized by the general formula ROCOOR' wherein each R and R' may independently be an alkyl group, a cycloalkyl group, a substituted cycloalkyl group, an aryl group, or a substituted aryl group a heteroaryl group; or a substituted heteroaryl group. The organic carbonate may comprise ethylene carbonate, trimethylene carbonate, dimethyl trimethylene carbonate, 3-ethyl-3-hydroxymethyl trimethylene carbonate, propylene carbonate, trimethylolpropane monocarbonate, 4,6 dimethyl-1,3-propylene carbonate, 2,2-dimethyl trimethylene carbonate, and 1,3-dioxepan-2-one, propylene carbonate, glycerine carbonate, butylene carbonate, diethyl carbonate, derivatives thereof or combinations thereof. The organic carbonate may be present in the reaction mixture in an amount of from about 5 wt.% to about 25 wt.% based on the total weight of the reaction mixture. The modified biopolymer additive may have a solubility in water at room temperature of from about 0.01% to about 2.0%. The modified biopolymer additive may be present in the wellbore cementing composition in an amount of from about 0.05% to about 5.0% by weight of cement. The wellbore cementing composition may have an initial viscosity of from about 5 cP (0.005 Pa.s) to equal to or greater than about 100 cP (0.100 Pa.s). The wellbore cementing composition may have a final viscosity greater than the initial viscosity. The wellbore cementing composition may have an effective circulation density that is reduced when compared to an otherwise similar composition lacking a modified biopolymer additive. The wellbore cementing composition may have a fluid loss of from about 20 ml/30min to about 150 ml/30 min. The wellbore

cementing composition, once set, may have a vertical variation in density of from about 0.1 ppg (12 kg/m^3) to about 0.5 ppg (60 kg/m^3).

Disclosed herein is a method of cementing a wellbore comprising preparing a wellbore cementing composition comprising a cementitious materials and a modified biopolymer additive wherein the modified biopolymer additive is the reaction product of a process comprising contacting a biopolymer and an organic carbonate to form a reaction mixture and subjecting the reaction mixture to a temperature of from about 100 °F (38°C) to about 250 °F (121°C) and placing the wellbore cementing fluid in the wellbore.

Also disclosed herein is a method of cementing a wellbore comprising contacting a modified biopolymer additive with a cementitious slurry to produce a wellbore cementing composition having an initial viscosity, v_0; placing the wellbore cementing composition to a desired depth in a subterranean formation wherein the wellbore cementing composition has a transitional viscosity, v_t, during placement in the subterranean formation and a final viscosity, v_f, at the desired depth wherein $v_f \geq v_t > v_0$; and allowing the wellbore cementing composition to set.

The foregoing has outlined rather broadly the features and technical advantages of the present invention in order that the detailed description of the invention that follows may be better understood. Additional features and advantages of the invention will be described hereinafter that form the subject of the claims of the invention. It should be appreciated by those skilled in the art that the conception and the specific embodiments disclosed may be readily utilized as a basis for modifying or designing other structures for carrying out the same purposes of the present invention. It should also be realized by those skilled in the art that such equivalent constructions do not depart from the spirit and scope of the invention as set forth in the appended claims.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

For a detailed description of the embodiments disclosed herein, reference will now be made to the accompanying drawings in which:

Figure 1 shows a thermal gravimetric analysis (TGA) chart comparing the effects of the unmodified biopolymer, the organic carbonate, and the modified biopolymer on a cement slurry.

Figure 2 shows the thickening time of samples from Example 1.

Figure 3 shows the thickening time of samples from Example 2.

DETAILED DESCRIPTION

Disclosed herein are wellbore cementing compositions and methods of making and using same. In an embodiment, the wellbore cementing composition comprises a cementitious material and a modified biopolymer additive (MBA). In an embodiment, the wellbore cementing composition is a pumpable cementitious slurry comprising a cementitious material, an MBA, and a liquid (e.g., water). In an embodiment, the MBA is a reaction product of a polymer and an organic carbonate each of which will be described in more detail later herein. In additional embodiments, the MBA is an organic carbonate modified polymer, an organic carbonate modified biopolymer, an organic carbonate modified polysaccharide, or combinations thereof. Wellbore cementing compositions of the type described herein may display desirable characteristics such as reduced particle settling, reduced fluid loss, and improved rheology.

In an embodiment, a reaction mixture for the preparation of an MBA comprises a polymer, alternatively a biopolymer, alternatively a polysaccharide. In an embodiment, the polymer is a biopolymer which comprises a polysaccharide that may be represented by the formula $C_x(H_2O)_y$ where x and y are greater than 0. Herein, a biopolymer refers to a polymer that is generated from renewable natural sources and is often biodegradable. Biopolymers suitable for use in this disclosure may be produced by biological systems (i.e. micro-organisms, plants and animals), or obtained by chemical derivatization of such biological starting materials (e.g. hydroxyethylated, hydroxypropylated, carboxymethylated and/or carboxymethylated hydroxyethylated derivatives of such biopolymers). Nonlimiting examples of biopolymers suitable for use in this disclosure include gums; starches, celluloses, derivatized polysaccharides such as hydroxyethyl cellulose (HEC), carboxymethyl cellulose, and carboxymethylhydroxyethyl cellulose.

In an embodiment, the biopolymer comprises a gum. Herein, a gum refers to polysaccharides that are exuded by certain plants and trees, stored by plants as seed endosperm, produced by bacteria as exocellular materials, and/or dried into water-soluble, noncrystalline, brittle solids. Gums may be further characterized by their ability to increase the viscosity of a solution. In general, viscosity may be considered a measure of the resistance of a fluid which is being deformed by shear stress. In other words, it is the resistance of a liquid to flow. Gums having the characteristics disclosed herein that are obtained from man-made sources (e.g., synthetic) are also contemplated as being suitable for use in this disclosure. Non-limiting

examples of gums suitable for use in this disclosure include without limitation agar, alginic acid, beta-glucan, carrageenan, chicle gum, dammar gum, gellan gum, guar gum, gum arabic, gum ghatti, gum tragachanth, karava gum, locust bean gum, mastic gum, psyllium seed husks, sodium alginate, spruce gum, tara gum, xanthan gum, or combinations thereof. Non-limiting examples of gum derivatives suitable for use in this disclosure include hydroxypropyl guar, and caboxymethyl hydroxypropyl guar. Non-limiting examples of bacterial gums suitable for use in this disclosure include diutan and xanthan.

In an embodiment, the biopolymer comprises cellulose and/or its chemically derivatized water soluble derivatives. Cellulose herein refers to a polysaccharide consisting of a linear chain of $\beta(1\rightarrow4)$ linked D-glucose units. Non-limiting examples of water-soluble cellulose derivatives include hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, carboxymethyl cellulose, and carboxymethylhydroxyethyl cellulose. Non-limiting examples of commercially available biopolymers suitable for use in this disclosure include CELLOSIZE brand products from Dow Chemical Company, NATRASOL brand products from Hercules Corporation and TYLOSE brand products from Clariant Corporation, Mount Holly, North Carolina.

In an embodiment, a biopolymer suitable for use in this disclosure has a molecular weight (MW) of from about 100,000 Daltons to about 10,000,000 Daltons, alternatively from about 300,000 Daltons to about 5,000,000 Daltons, alternatively from about 500,000 Daltons to about 1,500,000 Daltons.

In an embodiment, a biopolymer suitable for use in this disclosure is in the solid form (e.g., as granules) and may have a mesh size of from about 80 (0.180 mm) to about 200 (0.075 mm), alternatively from about 10 (2.00 mm) to about 190 (0.079 mm), alternatively from about 50 (0.300 mm) to about 150 (0.099 mm).

In an embodiment, the biopolymer is present in a reaction mixture for preparation of an MBA in an amount of from about 75 wt.% to about 95 wt.% based on total weight of the reaction mixture, alternatively from about 80 wt.% to about 95 wt.%, alternatively from about 85 wt.% to about 95 wt.%.

In an embodiment, a reaction mixture for preparation of the MBA comprises an organic carbonate. Generally, the organic carbonate comprises at least one carbonate group represented by the formula $(O=C(O-C)_2)$. In an embodiment, the organic carbonate has multiple carbonate groups. In some embodiments, a reaction mixture for the preparation of an MBA comprises more than one type of organic carbonate.

In another embodiment, the organic carbonate is characterized by the general formula ROCOOR', or $RR'CO_3$ where R and R' can be the same or different. In some embodiments, R and R' are the same. In an embodiment, R and/or R' may be an organyl group; alternatively, a hydrocarbyl group. Herein, the term "organyl group" refers to an organic substituent group, regardless of functional type, having one free valence at a carbon atom. Herein, the term "hydrocarbyl group" refers to a univalent group formed by removing a hydrogen atom from a hydrocarbon. In embodiments, R and/or R' may be a C_1 to C_{20} organyl group; alternatively, a C_1 to C_{10} organyl group; alternatively, a C_1 to C_5 organyl group. In other embodiments, R and/or R' may be a C_1 to C_{20} hydrocarbyl group; alternatively, a C_1 to C_{10} hydrocarbyl group; alternatively, a C_1 to C_5 hydrocarbyl group. In some embodiments, R and/or R' may be selected from the group consisting of an alkylidene group, an alkyl group, a cycloalkyl group, a substituted cycloalkyl group, an aryl group, a substituted aryl group, a heteroaryl group and a substituted heteroaryl group. In an embodiment, the organic carbonate group may be part of a cyclic structure, or stated differently, a cyclic carbonate, for example ethylene carbonate, propylene carbonate, and glyceryl carbonate. A non-limiting example of an acyclic carbonate is diethyl carbonate. Many such suitable organic carbonates are available from Huntsman Corporation, The Woodlands, Texas under the trade name of JEFFSOL. In an embodiment, the organic carbonate utilized to produce the MBA comprises ethylene carbonate, trimethylene carbonate, dimethyl trimethylene carbonate, 3-ethyl-3-hydroxymethyl trimethylene carbonate, propylene carbonate, glyceryl carbonate, trimethylolpropane monocarbonate, glycerine carbonate, butylene carbonate, 4,6 dimethyl-1,3-propylene carbonate, 2,2-dimethyl trimethylene carbonate, 1,3-dioxepan-2-one, diethyl carbonate, derivatives thereof, and/or combinations thereof. The organic carbonate may be a solid or a liquid. In an embodiment, the organic carbonate is a solid and has a melting point of less than about the reaction temperature employed during formation of the modified biopolymer as will be described in greater detail later herein.

The carbonate functionality of the organic carbonate may be chemically reactive in the presence of suitable functional groups, such as for example, alcohols, thiols, carboxylic acids, carboxylic acid anhydrides, and/or amine groups. The type of products formed between compounds containing the above listed functional groups and an organic carbonate may depend on the reaction conditions. For example, in the presence of a base such as sodium hydroxide or a quaternary ammonium halide under aqueous conditions, the reaction between a compound

containing an alcohol (i.e. having hydroxyl groups) and an organic carbonate, for example ethylene carbonate, is a hydroxyethylation reaction, and not a transesterification reaction. The resulting hydroxyethylated products may show enhanced water solubilities. For example, insoluble cellulose may be hydroxyalkylated in this manner to form water soluble hydroxyethyl cellulose. On the other hand, using acidic (Lewis or Bronsted type) or weakly basic catalysts, the reaction between the compound containing alcohol groups and an organic carbonate is a transesterification reaction, wherein either one or both of the ester functionalities of the organic carbonate can undergo transesterification reactions. Such reactions typically employ solvents. These reactions are described in greater detail in Ind. Eng. Chem. Res, 2003, 42, 663-674 and in a technical bulletin entitled "JEFFSOL Alkylene Carbonates"; Huntsman Petrochemical Corporation: Austin, TX, 2001, both of which are incorporated by reference herein in their entirety.

In an embodiment, the organic carbonate is present in the reaction mixture for preparation of an MBA in an amount of from about 5 wt.% to about 25 wt.% based on total weight of the reaction mixture, alternatively from about 10 wt.% to about 25 wt.%, alternatively from about 15 wt.% to about 25 wt.%.

In an embodiment, a method of preparing an MBA of the type described herein comprises contacting a biopolymer of the type described herein (e.g., HEC) and an organic carbonate (e.g., ethylene carbonate) to form a reaction mixture. The reaction mixture may contain a weight ratio of biopolymer to organic carbonate in the range of from about 1:0.01 to about 1:0.5; alternatively from about 1:0.08 to about 1:0.20; alternatively from about 1:0.1 to about 1:0.15 to form a reaction mixture. In some embodiments, the biopolymer prior to contact with an organic carbonate may contain an undesirable level of moisture (e.g., water). In such embodiments, the biopolymer prior to reaction with the organic carbonate may be subjected to a dehydration process (e.g., thermal drying) to reduce the moisture content of the material to less than about 10 weight percent (wt.%) water, alternatively less than about 5 wt.%, alternatively less than about 1 wt.%.

In an embodiment, the reaction mixture excludes basic catalysts and/or quaternary ammonium compounds. Without wishing to be limited by theory it is thought that the exclusion of such compounds will prevent the organic carbonates and biopolymers from undergoing a hydroxyalkylation reaction resulting in a MBA of increased solubility when compared to the starting biopolymer.

In an embodiment, the reaction mixture excludes chemicals, for example solvents, containing reactive hydrogen atoms, e.g., those that contain free hydroxyl, mercapto, carboxylic acid, carboxylic acid anhydride, imido, and/or amido groups. In an embodiment, the reaction mixture excludes non-aqueous solvents.

In an embodiment, the reaction mixture comprises an organic carbonate that is a solid. In such embodiments, the reaction mixture may employ a non-aqueous solvent to facilitate solvation of the organic carbonate. In an embodiment, a solid organic carbonate and nonaqueous solvent is employed. In such an embodiment, the non-aqueous solvent does not contain groups reactive to hydrogen and the solid organic carbonate may have a mesh size comparable to those previously disclosed for the biopolymer reagent. Further in such embodiments, the methodology for preparation of the MBA may further comprise removal of the non-aqueous solvent prior to the reaction phase, for example prior to heating the mixture to the desired reaction temperature.

In an embodiment, the method of preparing an MBA further comprises exposing the reaction mixture to a temperature in the range of from about 100 °F (38°C) to about 250 °F (121°C); alternatively from about 120 °F (49°C) to about 200 °F (93°C); alternatively from about 140 °F (60°C) to about 180 °F (82°C) for a period of time in the range of from about 1 hr to about 36 hrs; alternatively from about 3 hrs to about 30 hrs; or alternatively from about 5 hours to about 24 hours. Exposure of the reaction mixture to the disclosed temperature may be performed by introducing the reaction mixture into a roller oven to ensure homogeneous blending of reaction components. The resulting material (i.e., MBA) may be used in a wellbore cementing composition without further processing. Alternatively, the MBA may be further processed to meet some user and/or process desired need before being utilized in the wellbore cementing composition.

In an embodiment, at least one of the components (e.g., biopolymer) used to prepare the MBA is in the solid state and the reaction is carried out as a solid-state reaction such that the product (i.e., MBA) is a material in the solid state. In an embodiment, the MBA as formed is substantially free of liquid wherein substantially free refers to less than about 1% of the MBA is in the liquid form, alternatively less than about 0.1%, alternatively less than about 0.01%. In an embodiment, the reaction mixture contains no solvent. Alternatively, the amount of solvent present in the reaction mixture is the minimum amount of solvent necessary to dissolve at least one of the components of the reaction mixture. In such embodiments, the resultant product

(i.e., MBA) is formed in a free-flowing, solid state. Without wishing to be limited by theory, the disclosed solid-state reaction methodology may avoid undesired chemical reactions that occur (or may prematurely occur) with chemicals containing active hydrogen atoms (e.g., solvents), especially under high pH conditions (that is, pH greater than 8). Reduction or absence of the undesired chemical reactions may facilitate the formation of an MBA that provides rheological and other characteristics useful in well treatments as will be described in more detail later herein. In addition, avoiding the use of solvents in the production of the MBA may provide economic advantages as well as prevent the introduction of undesirable solvents into a well treatment fluid, and subsequently into a well. Furthermore, obtaining the final reaction product directly as a solid at the end of the production phase may save the cost of removing and disposing of solvents.

Without wishing to be limited by theory, MBAs of the type described herein may be the product of an intra- and/or inter-molecular complex transesterification mechanism and not the product of a hydroxyalkylation reaction. The increased product viscosities for some MBAs may suggest the MBA has a molecular weight that is greater than that of the biopolymer starting reagent. Without being limited by theory, the organic carbonates may participate in intra-molecular transesterification reactions with alcohol groups on adjacent carbons, for example the C2 and C3 carbons of hexose rings, to form intra-chain carbonate groups. Alternatively, inter-molecular transesterification reactions between the alcohol groups on two different polymer chains may lead to the formation of inter-chain carbonate groups. Alternatively, both of the preceding transesterification reactions may occur at the same or similar times. The inter-chain carbonate formation is akin to cross-linking, which may lead to increased molecular weight and increased viscosities. The intra-chain carbonate formation may decrease the solubility of MBA, due to a decreased number of free hydroxyl groups resulting in a decreased ability to hydrogen-bond with water. The ratio of intra- to inter- chain carbonate formations appears to be dependent on monomer structure, polymer chain conformation in solid state, and/or the carbonate structure. From the reduced hydratability and solubility of the MBA, it is contemplated that the methodology disclosed herein involves reactions that do not proceed via hydroxyethylation as the hydroxyethylated polysaccharides show enhanced solubility. Without wishing to be limited by theory, it is believed that other carbonate analogues, such as cyclic carbamates and imidazolidones, and organic esters, may provide

similar benefits in the modification of polysaccharides as do the organic carbonates, and are therefore contemplated for use in the present disclosure.

In an embodiment, an MBA of the type described herein may be further characterized as being insoluble in water at room temperature. For example, the MBA may have a solubility in water in the range of from about 0.01% to about 2%, alternatively from about 0.05% to about 1%, alternatively from about 0.1% to about 1.0%, alternatively from about 0.1% to about 0.5% at room temperature (i.e., from about 20 °C to about 25 °C). In an embodiment, the biopolymer used for preparation of the MBA has a solubility in water at room temperature that is greater than the solubility of the MBA.

In an embodiment, an MBA of the type described herein is present in the cement slurry composition in an amount of from about 0.05% to about 5% by weight of cement, alternatively from about 0.1% to about 3% by weight of cement, alternatively from about 0.1% to about 2.5% by weight of cement, alternatively from about 0.15% to about 2.5% by weight of cement.

In an embodiment, the wellbore cementing composition comprises a cementitious material. Any cement suitable for use in subterranean well cementing operations may be included in the wellbore cementing compositions of this disclosure. In an embodiment, the cementitious materials comprise a hydraulic cement that sets and hardens by reaction with water. Examples of hydraulic cements include but are not limited to Portland cements (e.g., classes A, B, C, G, and H Portland cements), pozzolana cements, gypsum cements, phosphate cements, high alumina content cements, silica cements, high alkalinity cements, shale cements, acid/base cements, magnesia cements, fly ash cement, zeolite cement systems, cement kiln dust cement systems, slag cements, micro-fine cement, metakaolin, and combinations thereof. Other examples of cements suitable for use in this disclosure are described in U.S. Patent Nos. 6,457,524; 7,077,203; and 7,174,962, each of which is incorporated herein by reference in its entirety. In an embodiment, the cementitious material is present in the wellbore cementing composition in an amount of from about 50% to about 100% by total weight of solids, alternatively from about 60% to about 95%, alternatively from about 70% to about 85%.

In an embodiment, the wellbore cementing compositions comprise water. Water suitable for use in this disclosure include without limitation fresh water, salt water (e.g., water containing one or more salts dissolved therein), brine (e.g., saturated salt water, such as that produced from subterranean formations), or seawater. Generally, the water may be from any source provided that it does not contain an excess of compounds that adversely affect other

components in the wellbore cementing composition. In an embodiment, water is present in the wellbore cementing composition in an amount sufficient to meet some user and/or process desired need. For example, the wellbore cementing composition may have a water content of from about 35% to about 180% by weight of cement (bwoc), alternatively from about 40% to about 120% bwoc, alternatively from about 45% to about 110% bwoc.

In some embodiments, additives may be included in the wellbore cementing composition for improving or changing the properties thereof. Examples of such additives include but are not limited to, defoamers, foaming surfactants, weighting materials, latex emulsions, dispersants, vitrified shale and other fillers such as silica flour, sand and slag, formation conditioning agents, hollow glass or ceramic beads or combinations thereof. Other mechanical property modifying additives, for example, elastomers, carbon fibers, glass fibers, metal fibers, minerals fibers, and the like can be added to further modify the mechanical properties. These additives may be included singularly or in combination using any suitable methodology.

In an embodiment, the wellbore cementing composition comprises a cementitious material, water, an MBA and optional additives all of the type described previously herein. Such a composition is hereinafter termed an MBA-containing cement composition (MBAC). An MBAC may comprise, for example, from about 35% to about 70% cementitious material by total weight of solids, from about 25% to about 80% water bwoc, and from about 0.1 % to about 5% MBA bwoc. Alternatively, the MBAC may comprise from about 40% to about 70% cementitious material by total weight of solids, from about 30% to about 70% water bwoc, and from about 0.5% to about 1.5% MBA by total weight of the solids. It is contemplated that the MBAC may be prepared as a cement slurry which can be placed into a subterranean formation and set into a hard mass. In an embodiment, a methodology for the preparation of cementitious slurry of the type described herein (i.e., a MBAC) comprises contacting the components of the MBAC in any order compatible with the needs of the process. For example, the MBAC may be prepared by dry mixing the MBA and other solid materials to be included in the composition to form a dry mixture which may then be contacted with the liquid components of the MBAC. In the alternative, the MBA may be added to the liquid components of the MBAC prior to, concurrently with or subsequent to the other components of the MBAC. The components of the MBAC may be contacted using any mixing device compatible with the composition, for

example a batch mixer, or a recirculating cement mixer (RCM) having continuous feed lines for high volume cement production.

In an embodiment, the MBAC has a density of from about 6 ppg (720 kg/m^3) to about 23 ppg (2760 kg/m^3), alternatively from about 11 ppg (1320 kg/m^3) to about 18 ppg (2160 kg/m^3), or alternatively from about 12 (1440 kg/m^3) ppg to about 16 ppg (1920 kg/m^3). As used herein, "ppg" stands for pound per gallon.

In an embodiment, an MBAC of the type described herein exhibits a temperature dependent viscosity. Herein, viscosity refers to a measure of the resistance of a fluid which is being deformed by shear stress (i.e., the resistance of a liquid to flow) and may be measured using a FANN 35 viscometer. In an embodiment, an MBAC may, prior to being introduced to the wellbore formation, have some initial viscosity, designated v_0, wherein v_0 may be in the range of from about 5 centipose (cP) (0.005 Pa.s) to equal to or greater than about 100 cP (0.100 Pa.s), alternatively from about 7 cP (0.007 Pa.s)to about 100 cP (0.100 Pa.s), alternatively from about 9 cP (0.009 Pa.s) to about 100 cP (0.100 Pa.s), or alternatively from about 5 cP (0.005 Pa.s) to about 25 cP (0.025 Pa.s). Upon introduction to the wellbore, the temperature to which the MBAC is exposed increases as the MBAC encounters increasing formation depths resulting in an increase in the viscosity of the MBAC. This increasing viscosity as the MBAC moves to increasing depths of the formation is termed the transitional viscosity and designated v_t, wherein $v_t > v_0$. After the MBAC reaches some user and/or process desired depth the composition may be said to achieve its final viscosity, designated v_f wherein $v_f \geq v_t$. In an embodiment v_f may be greater than about 100 cp (0.100 Pa.s), alternatively greater than about 150 cP (0.150 Pa.s), alternatively greater than about 200 cP (0.200 Pa.s). Without wishing to be limited by the theory, as the MBAC is exposed to increasing temperatures a larger amount of the MBA becomes activated by hydrolysis and dissolution in the composition thereby increasing the viscosity of the composition (i.e., MBAC). For example, the MBA which is insoluble at the surface of the formation may have less than about 10%, alternatively less than about 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, or 1% of the MBA dissolved in the MBAC. However, at the desired location within the subterranean formation greater than about 90% of the MBA may become activated by hydrolysis and dissolution in the MBAC, alternatively greater than about 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, or 99% of the MBA may be dissolved in the MBAC. The fraction of MBA which becomes dissolved at any location may be roughly estimated by dividing the viscosity measured at a given time by final viscosity.

In some embodiments, the MBAC viscosity may be adjusted through the use of one or more encapsulated basic materials. Such materials may be employed so as to result in the release of the basic material into the MBAC after introduction of the composition to the subterranean formation. In an embodiment, an encapsulated basic material may designed so that the basic material is released from encapsulation and contacts the MBAC after it has reached a desired wellbore depth and/or has been placed into a desired area of the formation. It will be understood by one of ordinary skill in the art with the benefits of this disclosure that the MBAC will have achieved some transitional viscosity (v_t) and the introduction of the basic material to the MBAC will lead to even further viscosification of the composition such that $v_f > v_t$. Cement compositions which may benefit from the use encapsulated basic materials and an MBA may be those which in slurry exhibit a pH value of less than about 8. Nonlimiting examples of cements which in the slurry form typically display pH values of less than about 8 include aluminate cements, gypsum cements and cement compositions containing high levels of neutral pH fillers such as Class F flyashes.

In an embodiment, the basic material is a solid and is encapsulated by spray coating a variety of materials thereon, including but not limited to a wax, a drying oil such as tung oil and linseed oil, a polyurethane, a crosslinked partially hydrolyzed polyacrylic, a water-degradable compound or polymer such as EDPM rubber, polyvinyldichloride, nylon, waxes, fatty acid esters, or combinations thereof. In an embodiment, the basic material comprises an aqueous solution and is encapsulated in a particulate porous solid material that remains dry and free flowing after absorbing the aqueous solution and through which the aqueous solution slowly diffuses. Examples of such particulate porous solid materials include but are not limited to diatomaceous earth, zeolites, silica, alumina, metal salts of alumino-silicates, clays, hydrotalcite, styrenedivinylbenzene based materials, cross-linked polyalkylacrylate esters, cross-linked modified starches, and combinations thereof. To delay the reaction even longer, an external coating of a polymeric material through which an aqueous solution slowly diffuses can be placed on the porous solid material. In an embodiment, the basic material is encapsulated in a water soluble coating such that the coating comes in contact with water upon preparation (e.g., mixing) of a slurry, begins to degrade during the preparation and pumping phases of a cementing treatment. Encapsulation methods and their use in wellbore cementing operations are described in greater detail for example in U.S. Patent Nos. 6,989,354 and 7,642,223, each of which are incorporated by reference herein in its entirety.

In an embodiment, an MBAC of the type described herein displays reduced particle settling when compared with an otherwise similar composition lacking a biopolymer that has been modified as described herein (i.e., an MBA). The settling properties of the MBAC may be measured using any suitable technology. For example, the MBAC settling properties may be measured using a sedimentation test as described in Section 15.6 of ANSI/API Recommended Practice 10B-2 (Recommended Practices for Testing Well Cements), First Edition, July 2005, the relevant portions of which are incorporated herein by reference. Generally, in the sedimentation test a sample fluid (e.g., MBAC) is subjected to dynamic pre-conditioning in a consistometer at a bottom hole circulating temperature (BHCT) in a high-pressure/high temperature curing chamber; transferred to as a tube; allowed to cure under static conditions at wellbore pressure and temperature, and sectioned about equally into an upper, middle, and lower portion and the density of each portion determined. In an embodiment, an MBAC when set may display a vertical variation in density of from about 0.1 ppg (12 kg/m^3) to about 0.5 ppg (60 kg/m^3), alternatively from about 0.15 ppg (18 kg/m^3) to about 0.40 ppg (48 kg/m^3), alternatively from about 0.20 ppg (24 kg/m^3) to about 0.35 ppg (42 kg/m^3).

In an embodiment, MBACs of this disclosure may have a decreased fluid loss when compared to an otherwise similar composition lacking a biopolymer that has been modified as described herein (i.e., an MBA). Fluid loss may be measured in accordance with ANSI/API Recommended Practice 10B-2 (Recommended Practices for Testing Well Cements), First Edition, July 2005, the relevant portions of which are incorporated herein by reference. In an embodiment, the MBAC when set may display a fluid loss of from about 20 ml/30 min to about 150 ml/30 min, alternatively from about 25 ml/30 min to about 100 ml/30 min, alternatively from about 30 ml/30 min to about 60 ml/30 min.

The compositions disclosed herein may be used as wellbore cementing fluids to cement a well penetrating a subterranean formation. It is to be understood that "subterranean formation" encompasses both areas below exposed earth and areas below earth covered by water such as ocean or fresh water.

In an embodiment, the MBACs may be employed in well completion operations such as primary and secondary cementing operations. The MBAC may be placed into an annulus of the wellbore and allowed to set such that it isolates the subterranean formation from a different portion of the wellbore. The MBAC thus forms a barrier that prevents fluids in that subterranean formation from migrating into other subterranean formations. Within the annulus,

the MBAC also serves to support a conduit, e.g., casing, in the wellbore. In an embodiment, the wellbore in which the MBAC is positioned belongs to a multilateral wellbore configuration. It is to be understood that a multilateral wellbore configuration includes at least two principal wellbores connected by one or more ancillary wellbores.

In secondary cementing, often referred to as squeeze cementing, the sealant composition may be strategically positioned in the wellbore to plug a void or crack in the conduit, to plug a void or crack in the hardened MBAC (e.g., cement sheath) residing in the annulus, to plug a relatively small opening known as a microannulus between the hardened sealant and the conduit, and so forth. Various procedures that may be followed to use a sealant composition in a wellbore are described in U.S. Patent Nos. 5,346,012 and 5,588,488, which are incorporated by reference herein in their entirety.

The MBAC may be introduced to the wellbore to prevent the loss of aqueous or non-aqueous drilling fluids into loss-circulation zones such as voids, vugular zones, and natural or induced fractures while drilling. In an embodiment, the MBAC is placed into a wellbore as a single stream and activated by downhole conditions to form a barrier that substantially seals loss circulation zones. In such an embodiment, the MBAC may be placed downhole through the drill bit forming a composition that substantially eliminates the lost circulation. Methods for introducing compositions into a wellbore to seal subterranean zones are described in U.S. Patent Nos. 5,913,364; 6,167,967; and 6,258,757, each of which is incorporated by reference herein in its entirety.

The MBAC, after hardening, may form a non-flowing, intact mass with good strength and capable of withstanding the hydrostatic pressure inside the loss-circulation zone. Said MBAC may plug the zone and inhibit the loss of subsequently pumped drilling fluid thus allowing for further drilling. It is to be understood that, it may be desired to hasten the viscosification reaction for swift plugging of the voids. Alternatively, it may be desired to prolong or delay the viscosification for deeper penetration into the voids as described previously herein. For example, the MBAC may form a mass that plugs the zone at elevated temperatures, such as those found at higher depths within a wellbore.

In various embodiments, MBACs of this disclosure may provide desirable rheological and/or operational properties when compared to otherwise similar composition lacking a biopolymer that has been modified as described herein (i.e., an MBA). The delayed viscosity of the MBAC may enable the use of lower pump pressures and higher pump rates than possible

if unmodified biopolymer is to be used, which may advantageously prevent unintentional fracturing in fragile areas such as unconsolidated zones because of reduced equivalent circulating density (ECD) of the fluids during pumping. Herein, an ECD refers to the effective density exerted by a circulating fluid against the formation. ECD may be interpreted as the density of a hypothetical fluid, which in static conditions and at any depth produces the same pressure as a given drilling mud in dynamic conditions. It takes into account the pressure drop in the annulus above the point, for example the zone against which the cement is being placed. The ECD is calculated as: $d + \Delta P/0.052*D$, where d is the cement slurry density in ppg, ΔP is the pressure drop in the annulus between depth D and surface in psi, and D is the true vertical depth (feet). The ECD may be a significant factor in wellbore servicing operations, particularly in wells that have a narrow window between the fracture gradient and pore-pressure gradient. Excessive ECDs may result in fluid pressure exceeding the fracture gradient of the formation, resulting in formation fracture, which may also lead to loss of pumped fluid into induced fractures. For a given pipe geometry and fluid velocity, the pressure drop is directly proportional to a friction factor, at least for the case of fluids in laminar flow. The delayed viscosity MBAC fluids initially provide for fluids with low friction factors, thus for lower ECDs.

EXAMPLES

The following examples are given as particular embodiments of the disclosure and to demonstrate the practice and advantages thereof. It is understood that the examples are given by way of illustration and are not intended to limit the specification or the claims in any manner. In the following examples, a biopolymer in solid state was treated with the indicated organic carbonate simply by dropwise addition of the organic carbonate in liquid form with a pipette onto a thin, spread out layer of the solid biopolymer in a granular form with vigorous intermittent shaking of the solid during the addition in order to expose fresh solid surface, and to form a homogeneous liquid coating on the solid biopolymer. In the case where the organic carbonate is a solid, for example ethylene carbonate, the solid carbonate was finely ground to >40 mesh size (0.425 mm) prior to mixing with the solid biopolymer, and the resulting mixture is mixed thoroughly by shaking. In case the biopolymer had significant amounts of moisture adsorbed or retained, a dehydration step to reduce the moisture contents below 10% by weight of the polysaccharide, and most preferably below 1% by weight of the polysaccharide was included prior to exposure of the biopolymer to the organic carbonate.

EXAMPLE 1

An MBA of the type described herein was prepared and its effect on the rheological, physical, and mechanical properties of a cement composition investigated. Specifically, samples were prepared that contained an MBA comprising HEC and pulverized ethylene carbonate in a weight ratio of 1.0:0.1 HEC:ethylene carbonate or 1.0:0.15 HEC:ethylene carbonate. The solid samples were heated to 180 °F (82°C) and the product, designated MBA-1, were used in the preparation of cement slurries. For example, an MBA-1 was produced by reacting 10 gm of HEC with 1.0 gm of ethylene carbonate at 180 °F (82°C) for 6.0 hours. Thermogravimetric analysis (TGA) of the product, shown in Figure 1, indicated that all ethylene carbonate and unmodified HEC were consumed in the reaction and a new polymer product was formed.

Xanthan polymer was reacted with different organic carbonates under the conditions described above, and the resulting products were submitted for molecular weight measurements by gel permeation chromatography using 0.2M sodium nitrite as the carrier fluid. The results are presented in Table 1. The viscosities were measured of solutions of either xanthan or modified xanthan using a Brookfield PVT viscometer equipped with a #3 Spindle.

Table 1

Carbonate	Xanthan: Carbonate Wt ratio	Viscosity @ 1.5 rpm, cP [Pa.s]	Viscosity @ 6 rpm, cP [Pa.s]	Viscosity @ 30 rpm, cP [Pa.s]	Mol. Wt.	Polydispersity Index
None – Control	1.0 : 0.0	7300 [7.300]	2530 [2.530]	680 [0.680]	3.98e+6	1.25
Ethylene carbonate ("EC")	1.0 : 0.132	9200 [9.200] (Note 1)	4300 [4.300] (Note 1)	1640 [1.640] (Note 1)	5.889e+6	1.06
Propylene Carbonate ("PC")	1.0 : 0.132	11200 [11.200]	4100 [4.100]	1040 [1.040]	6.997e+6	1.32
Glyceryl Carbonate ("GC")	1.0 : 0.130	20000 [20.000]	7600 [7.600]	2200 [2.200]	6.929e+6	1.50
Butylene Carbonate ("BC")	1.0 :0.122	12000 [12.000]	4000 [4.000]	1040 [1.040]	4.435e+6	1.26
Diethyl Carbonate ("DEC")	1.0 : 0.122	12400 [12.400]	4000 [4.000]	1000 [1.000]	5.667e+6	1.24

Note 1: Hydrated at room temperature for 18 hours followed by hydration at 80 °C for 3 hours before submitting for molecular weight measurements. The material was still cloudy showing incomplete hydration.

The data in Table 1 demonstrates that the molecular weight of unmodified xanthan is increased by treatment with organic carbonates, which without wishing to be limited by theory results in the observed increased viscosities. Incomplete hydration/dissolution of the ethylene carbonate treated material may have resulted in inaccuracies in the molecular weight determinations of these materials.

EXAMPLE 2

Cement samples having a density of 12.5 ppg (1500 kg/m^3) were prepared and contained 300 grams of class G cement, 337 grams of water, and 3.0 grams (1.0% bwoc) of MBA-1. Comparative samples were prepared contained 300 grams of class G cement, 337 grams of water, and 3.0 grams (1.0% bwoc) of HEC. The viscosity of the slurry samples was determined using a FANN viscometer at the RPMs indicated in Table 2 at either room temperature (RT) or at 170 °F (77°C), as noted.

Table 2

RPM	Comparative base RT readings	Comparative base 170 °F (77°C) readings	MBA-1 base RT readings	MBA-1 base 170 °F (77°C) readings
600	284	176	16	234
300	220	148	9	210
200	200	115	7	154
100	160	78	5	113
6	38	22	3	30
3	24	12	2.5	20

The results in Table 2 demonstrate that the slurry viscosity for samples containing MBA-1 at room temperature is very low relative to the comparative samples (i.e., samples using an unmodified biopolymer). For example, at 6 0 rpm the samples containing MBA-1 have a FANN reading of 16 whereas the comparative sample has a FANN reading at 600 rpm of 284. In contrast, the viscosity at 170 °F (77°C) is higher in the case of MBA-1 containing

samples, indicating that MBA-1 dissolved at elevated temperature in the cement slurry. For example, at 600 rpm and 170 °F (77°C) the samples containing MBA-1 have a FANN reading of 234 while the comparative sample has a FANN reading at 600 rpm and 170 °F (77°C) of 176. In addition to dissolution of MBA-1 at elevated temperature, the viscosity of the slurry samples is expected to increase in part due to the higher molecular weight product produced as a result of reacting HEC with ethylene carbonate (MBA-1). The molecular weight increase after modification was shown for xanthan biopolymer in Table 1.

MBA-1 containing samples were also found to have reduced fluid loss. Comparative samples having an unmodified biopolymer had a fluid loss of 65 ml in 10 minutes (API fluid loss 225 ml/min) however for samples containing MBA-1 the fluid loss was 57 ml in 30 minutes (API fluid loss 114 ml/ min).

The effect of MBA-1 on particle settling in the cementitious samples was also investigated. Particularly, set cement samples containing MBA-1 were subjected to the sedimentation test as described previously herein. Samples containing MBA-1 exhibited a less than 5% density variation with densities of 12.20 ppg (1462 kg/m^3), 12.45 ppg (1491 kg/m^3), and 12.52 ppg (1500 kg/m^3) for the top, middle, and bottom portions, respectively. Further, compositions comprising MBA-1 displayed an increase in compressive strength when compared to the comparative samples. Specifically, the compressive strength after 48 hours for a sample containing MBA-1 was 800 psi (5.52 MPa) whereas the compressive strength of the comparative sample was 500 psi (3.45 MPa) indicating that presence of MBA-1 may facilitate compressive strength development. Despite the effects of MBA-1 on the various properties, the thickening time of samples containing MBA-1 desirably appears similar to that of the comparative as shown in Figure 2. The thickening time refers to the time required for the composition to achieve 70 Bearden units of Consistency (Bc). At about 70 Bc, the slurry undergoes a conversion from a pumpable fluid state to a non-pumpable paste.

EXAMPLE 3

An MBA of the type described in Example 1 and its effect on the rheological, physical, and mechanical properties of a cement composition investigated. The MBA was prepared by mixing 10 grams of hydroxyethylcellulose and 1.2 grams of ethylene carbonate (1:0.12 weight ratio) and heating the mixture for 20 hours at 180 °F (82°C) to produce an MBA, designated MBA-2. A cement slurry having a density of 15.8 ppg (1890 kg/m^3), comprising 400 grams of class H cement, 176 grams of water, and 4.4 grams of (1.1% bwoc) of MBA-2 was prepared.

Comparative samples were prepared using identical amounts of components but with unmodified biopolymer instead of MBA-2. The viscosity of the slurry samples was determined using a FANN viscometer at the RPMs indicated in Table 3 at either room temperature (RT) or at 170 °F (77°C).

Table 3

RPM	Comparative base RT readings	Comparative base 170 °F (77°C) readings	MBA-2 base RT readings	MBA-2 170 °F (77°C) readings
600	300+	300+	45	300+
300	300+	207	20	229
200	300+	153	14	164
100	272	86	7	93
6	39	12	3	12
3	25	9	2	10

The results in Table 3 demonstrate that there is a large difference in slurry viscosity between samples containing MBA-2 at room temperature and the comparative sample (i.e., having an unmodified biopolymer). For example, at 600 rpm and RT, the samples containing MBA-2 have a FANN reading of 45 whereas the comparative sample has a FANN reading at 600 rpm and RT of greater than 300. In contrast, the viscosity of the MBA-2 containing sample and comparative sample are comparable at 600 rpm and 170 °F (77°C). MBA-2 demonstrates a fluid loss comparable to that of the comparative sample at 56 ml in 30 minutes and 54 ml in 30 minutes for MBA-2 containing samples and the comparatives respectively. Despite the effects of MBA-2 on the various properties, the thickening time of samples containing MBA-2 desirably appears similar to that of the comparative as shown in Figure 3.

EXAMPLE 4

Cement Slurries of different densities containing an MBA comprising ethylene carbonate and HEC were prepared and their rheologies tested at room temperature (RT) and 190 °F (88°C). In the case of a high density cement slurry (density=18 ppg [2160 kg/m^3]) a comparative slurry was also tested. The results are given in Table 4.

Table 4

Density ppg [kg/m^3],	13.4 [1610]	14.5 [1740]	15.5 [1860]	18 [2160]	18 [2160]
Class H Cement (%bwoc)	100	100	100	100	100
Water (%bwoc)	81.3	61.2	48.31	52.9	52.9
MBA (%bwoc)	0.8	0.5	0.3	0.3	-
Hi dense No. 4 (%bwoc)	-	-	-	50	50
Unmodified Biopolymer (%bwoc)	-	-	-	-	0.3

Rheology	RT	190 °F (88°C)	RT	190 °F (88°C)	RT	190 °F (88°C)	RT	190 °F (88°C)	RT	190 °F (88°C)
3	2.5	27	4	24	9	29	11	21	45	20
6	3	40	6	42	13	39	15	34	69	31
30	4	94	7	92	17	76	32	78	142	72
60	5	122	9	131	20	104	39	112	200	106
100	6	154	11	162	23	130	44	142	252	136
200	9	202	15	216	30	185	59	214	300+	198
Rheology	RT	190 °F (88°C)	RT	190 °F (88°C)	RT	190 °F (88°C)	RT	190 °F (88°C)	RT	190 °F (88°C)
300	12	235	19	242	42	212	74	259	300+	252
600	22	280	33	300+	65	296	127	300+	300+	300+

Fluid loss at 190 °F (88°C) (ml)	98	106	102	Calculated FL: 180	Calculated FL: 216

The results in Table 4 show that with the use of an MBA of the type described herein, non-settling water-extended lightweight slurries, as well as high density slurries with good fluid loss characteristics can be designed with low surface viscosities. Further, the samples display increased viscosification when the slurry temperatures reach bottom hole temperatures, at

which thermal thinning and potential for particle settling is high, especially after slurry placement behind the casing.

EXAMPLE 5

A cement job modeling was carried using the OPTICEM software package (Herschel-Buckley model) to calculate the shear thinning index (n), consistency (κ), and loss due to friction (dp/dl) for samples containing MBA-1, MBA-2, a comparative sample for MBA-1, and a comparative sample for MBA-2. Each of these samples has been described in the previous experiments. OPTICEM software is a wellbore simulation program for simulating pumping and placing cement slurries in a wellbore, and is, commercially available from Halliburton Energy Services. Shear thinning index refers to the ratio of the viscosity at 1 rpm shear to the viscosity at 10 rpm, the consistency, κ, refers to the viscosity (or stress) at a shear rate of $1s^{-1}$, while the loss due to friction, dp/dl (psi/ft), is a measure of the local loss of internal friction due to changes in fluid rheology. The results of these calculations for room temperature rheologies are presented in Table 5. The corresponding calculations for rheologies at 170 °F (77°C) are provided in Table 6. For the OPTICEM software calculations, the following parameters are kept constant: pumping rate = 5 bpm (795 liters per minute), inner diameter of casing = 7.5 inch (19 cm); outer diameter of casing = 9.0 inch (23 cm); well depth = 20,000 ft (6100 meters).

Table 5

Sample	n	K (lbf s^n / ft^2) [$Pa.s^n$]	dp/dl (psi/ft) [kPa/m]
Comparative for MBA-1	0.39	0.2057 [9.8490]	0.5285 [12.9550]
MBA-1	1	0.0001 [0.0048]	0.0196 [0.4434]
Comparative for MBA-2	0.5	0.6695 [32.0558]	1.2367 [27.9749]
MBA-2	1	0.0004 [0.0192]	0.0416 [0.9410]

Table 6

Sample	n	K (lbf s^n / ft^2) [$Pa.s^n$]	dp/dl (psi/ft) [kPa/m]
Comparative for MBA-1	0.443	0.090 [4.309]	0.3156 [7.1391]
MBA-1	0.419	0.1446 [6.9235]	0.4373 [9.8920]
Comparative for MBA-2	0.811	0.0138 [0.6607]	0.4181 [9.4577]
MBA-2	0.849	0.0120 [0.5746]	0.4539 [10.2675]

Tables 5 and 6 clearly demonstrate the large differences in the shear thinning, consistency, and loss due to friction between samples containing MBA-1 or MBA-2 and the comparative samples. MBA-containing samples demonstrate a large increase in the consistency and loss due to friction with a substantive decrease in the shear thinning index while being pumped down the casing and up the annulus, and placement behind the casing.. In Table 5, room temperature rheologies of cement slurries containing an MBA and an unmodified biopolymer are compared. The results show that when both samples are in a modified state (MBA-1 and MBA-2) their rheologies at RT will be very low, and as a result they will behave like Newtonian fluids (n=1). On the other hand, for slurries containing

unmodified biopolymers (comparative for MBA-1 and comparative for MBA-2) the slurries will be viscous, and they will behave like shear thinning fluids (n<1). MBAs when heated at 170 °F (77°C) will dissolve, and viscosify the slurries, and as a result they will behave like shear thinning fluids (n<1) as shown in Table 6. The low friction loss values at room temperature (surface conditions) that increase with increase in temperature indicate that cement slurries can be pumped at faster rates using lower pump pressures at ECD values low enough not to exceed the fracture gradient of the formation.

While embodiments of the disclosure have been shown and described, modifications thereof can be made by one skilled in the art without departing from the spirit and teachings of the disclosure. The embodiments described herein are exemplary only, and are not intended to be limiting. Many variations and modifications of the disclosure disclosed herein are possible and are within the scope of the disclosure. Whenever a numerical range with a lower limit and an upper limit is disclosed, any number and any included range falling within the range is specifically disclosed. In particular, every range of values (of the form, "about a to about b," or, equivalently, "from approximately a to b," or, equivalently, "from approximately a-b") disclosed herein is to be understood to set forth every number and range encompassed within the broader range of values. Use of the term "optionally" with respect to any element of a claim is intended to mean that the subject element is required, or alternatively, is not required. Both alternatives are intended to be within the scope of the claim. Use of broader terms such as comprises, includes, having, etc. should be understood to provide support for narrower terms such as consisting of, consisting essentially of, comprised substantially of, etc. Also, the terms in the claims have their plain, ordinary meaning unless otherwise explicitly and clearly defined by the patentee.

Accordingly, the scope of protection is not limited by the description set out above but is only limited by the claims which follow, that scope including all equivalents of the subject matter of the claims. Each and every claim is incorporated into the specification as an embodiment of the present disclosure. Thus, the claims are a further description and are an addition to the embodiments of the present disclosure. The discussion of a reference herein is not an admission that it is prior art to the present disclosure, especially any reference that may have a publication date after the priority date of this application. The disclosures of all patents, patent applications, and publications cited herein are hereby incorporated by reference, to the

extent that they provide exemplary, procedural, or other details supplementary to those set forth herein.

INGLES
REIVINDICACIONES

CLAIMS

1. A method of cementing a wellbore comprising:

preparing a wellbore cementing composition comprising a cementitious material, water and a modified biopolymer additive, wherein the modified biopolymer additive is the reaction product of a process comprising contacting a biopolymer and an organic carbonate to form a reaction mixture and subjecting the reaction mixture to a temperature of from about 100 °F (38°C) to about 250 °F (121°C);

placing the wellbore cementing fluid in the wellbore; and

allowing it to set.

2. A method according to claim 1 wherein the biopolymer and organic carbonate when contacted are in the solid state.

3. A method according to claim 1 or 2 wherein the biopolymer comprises a gum, a polysaccharide, a derivative thereof or a combination thereof.

4. A method according to any preceding claim wherein the biopolymer comprises alginic acid, beta-glucan, carrageenan, chicle gum, dammar gum, gellan gum, guar gum, gum arabic, gum ghatti, gum tragachanth, karava gum, locust bean gum, mastic gum, psyllium seed husks, sodium alginate, spruce gum, tara gum, xanthan gum, hydroxypropyl guar, carboxymethyl hydroxypropyl guar, diutan or combinations thereof.

5. A method according to any preceding claim wherein the biopolymer comprises cellulose, derivatized cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, carboxymethyl cellulose, carboxymethylhydroxyethyl cellulose or combinations thereof.

6. A method according to any preceding claim wherein the biopolymer has a molecular weight (MW) of from about 100,000 Daltons to about 10,000,000 Daltons.

7. A method according to any preceding claim wherein the biopolymer is in the solid form and has a mesh size of from about 80 (0.180 mm) to about 200 (0.075 mm).

8. A method according to any preceding claim wherein the biopolymer is present in the reaction mixture in an amount of from about 75 wt.% to about 95 wt.% based on the total weight of the reaction mixture.

9. A method according to any preceding claim wherein the organic carbonate is characterized by the general formula ROCOOR' wherein each R and R' may independently be an alkyl group, a cycloalkyl group, a substituted cycloalkyl group, an aryl group, or a substituted aryl group a heteroaryl group; or a substituted heteroaryl group.

10. A method according to any preceding claim wherein the organic carbonate comprises ethylene carbonate, trimethylene carbonate, dimethyl trimethylene carbonate, 3-ethyl-3-hydroxymethyl trimethylene carbonate, propylene carbonate, trimethylolpropane monocarbonate, 4,6 dimethyl-1,3-propylene carbonate, 2,2-dimethyl trimethylene carbonate, and 1,3-dioxepan-2-one, propylene carbonate, glycerine carbonate, butylene carbonate, diethyl carbonate, derivatives thereof or combinations thereof.

11. A method according to any preceding claim wherein the organic carbonate is present in the reaction mixture in an amount of from about 5 wt.% to about 25 wt.% based on the total weight of the reaction mixture.

12. A method according to any preceding claim wherein the modified biopolymer additive has a solubility in water at room temperature of from about 0.01% to about 2.0%.

13. A method according to any preceding claim wherein the modified biopolymer additive is present in the wellbore cementing composition in an amount of from about 0.05% to about 5.0% by weight of cement.

14. A method according to any preceding claim wherein the wellbore cementing composition has an initial viscosity of from about 5 cP (0.005 Pa.s) to equal to or greater than about 100 cP (0.100 Pa.s).

15. A method according to claim 14 wherein the wellbore cementing composition has a final viscosity greater than the initial viscosity.

16. A method according to any preceding claim wherein the wellbore cementing composition has an effective circulation density that is reduced when compared to an otherwise similar composition lacking a modified biopolymer additive.

17. A method according to any preceding claim wherein the wellbore cementing composition has a fluid loss of from about 20 ml/30min to about 150 ml/30 min.

18. A method according to any preceding claim further comprising allowing the wellbore cementing composition to set and form a set cement.

19. A method according to claim 18 wherein the set cement has a vertical variation in density of from about 0.1 ppg (12 kg/m^3) to about 0.5 ppg (60 kg/m^3).

20. A wellbore cementing composition comprising a cementitious material, water, and a modified biopolymer additive, wherein the modified polymer additive is the product of a solid-state reaction of a biopolymer and an organic carbonate.

21. A composition according to claim 20 wherein the biopolymer comprises hydroxyethyl cellulose and the organic carbonate comprises ethylene carbonate.

22. A method of cementing a wellbore comprising:

contacting a modified biopolymer additive with a cementitious slurry to produce a wellbore cementing composition having an initial viscosity, v_0;

placing the wellbore cementing composition to a desired depth in a subterranean formation wherein the wellbore cementing composition has a transitional viscosity, v_t, during placement in the subterranean formation and a final viscosity, v_f, at the desired depth wherein $v_f \geq v_t > v_0$; and

allowing the wellbore cementing composition to set.

INGLES
RESUMEN

ABSTRACT

A method of cementing a wellbore comprising preparing a wellbore cementing composition comprising a cementitious materials and a modified biopolymer additive wherein the modified biopolymer additive is the reaction product of a process comprising contacting a biopolymer and an organic carbonate to form a reaction mixture and subjecting the reaction mixture to a temperature of from about 100 °F (38°C) to about 250 °F (121°C) and placing the wellbore cementing fluid in the wellbore. A method of cementing a wellbore comprising contacting a modified biopolymer additive with a cementitious slurry to produce a wellbore cementing composition having an initial viscosity, v_0; placing the wellbore cementing composition to a desired depth in a subterranean formation wherein the wellbore cementing composition has a transitional viscosity, v_t, during placement in the subterranean formation and a final viscosity, v_f, at the desired depth wherein $v_f \geq v_t > v_0$; and allowing the wellbore cementing composition to set.

INGLES
DIBUJOS

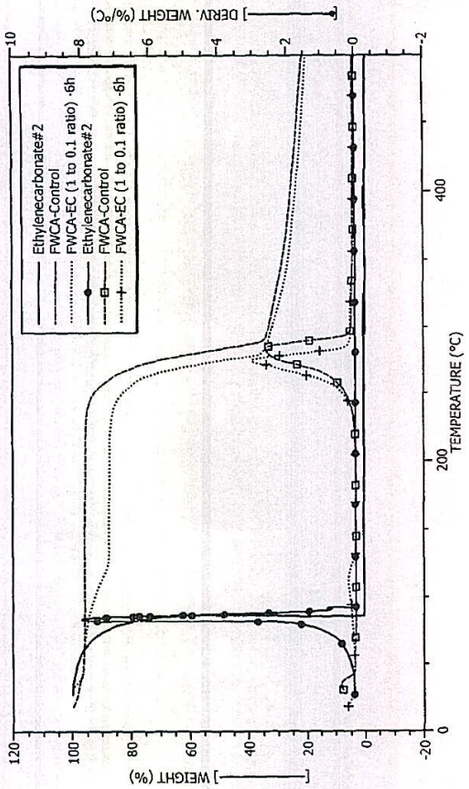

Ethylenecarbonate#2
FWCA-Control
FWCA-EC (1 to 0.1 ratio) -6h
Ethylenecarbonate#2
FWCA-Control
FWCA-EC (1 to 0.1 ratio) -6h
WEIGHT (%)
DERIV. WEIGHT (%/°C)
TEMPERATURE (°C)
120
100
80
60
40
20
0
-20
10
8
6
4
2
0
-2
0
200
400

FIG. 1

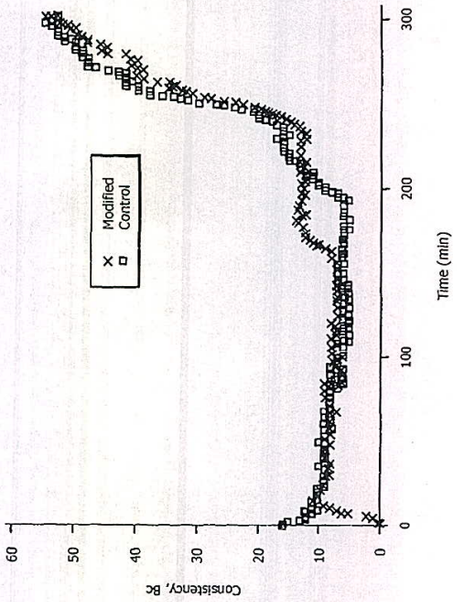

Modified
Control
Consistency, Bc
60
50
40
30
20
10
0
Time (min)
0
100
200
300

FIG. 2

FIG. 3

PCT/GB2011/001498 - 20-12-2011

PUBLICACION
INTERNACIONAL

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
26 April 2012 (26.04.2012)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2012/052712 A2

(51) International Patent Classification:
C09K 8/467 (2006.01) *C04B 24/38* (2006.01)
C09K 8/487 (2006.01) *C04B 28/02* (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/GB2011/001498

(22) International Filing Date:
18 October 2011 (18.10.2011)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
12/907,209 19 October 2010 (19.10.2010) US

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **HALLIBURTON ENERGY SERVICES, INC.** [US/US]; 10200 Bellaire Boulevard, Houston, Texas 77072 (US).

(72) Inventor; and
(71) Applicant *(for MW only)*: **COTTRILL, Emily, Elizabeth, Helen** [GB/GB]; A.A. Thornton & Co, 235 High Holborn, London WC1V 7LE (GB).

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **REDDY, B, Raghava** [IN/US]; 2013 Waverly Drive, Duncan, Oklahoma 73533 (US). **PATIL, Rahul, Chandrakant** [IN/IN]; Tara Residency, Maharashtra, Pune 411038 (IN). **PATIL, Sandip** [IN/IN]; Gokulnagari, Maharashtra, Pune 411027 (IN).

(74) Agents: **COTTRILL, Emily Elizabeth Helen** et al.; A A Thornton & Co, 235 High Holborn, London WC1V 7LE (GB).

(81) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of national protection available)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *without international search report and to be republished upon receipt of that report (Rule 48.2(g))*

(54) Title: WELLBORE CEMENTING COMPOSITIONS AND METHODS OF MAKING AND USING SAME

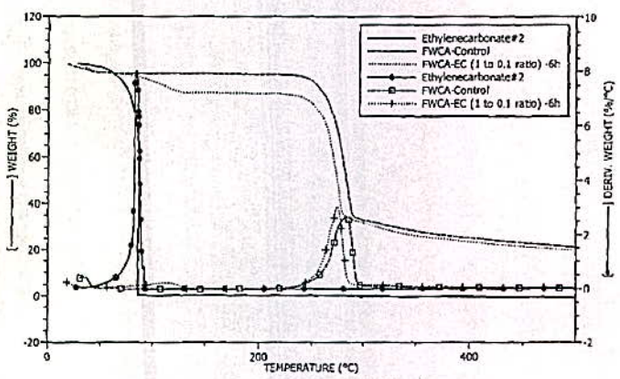
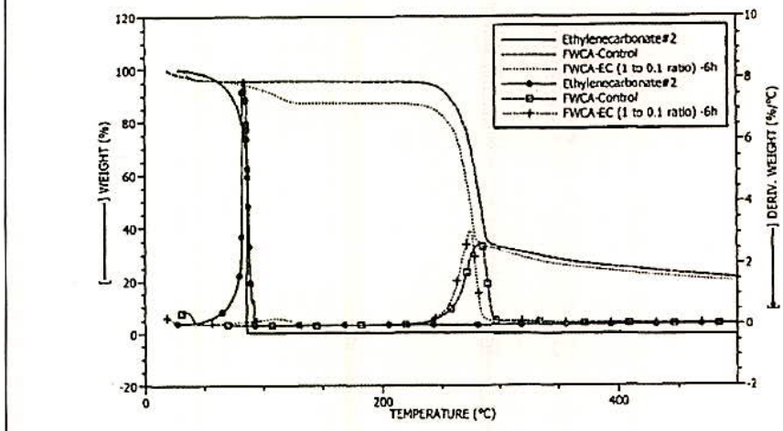
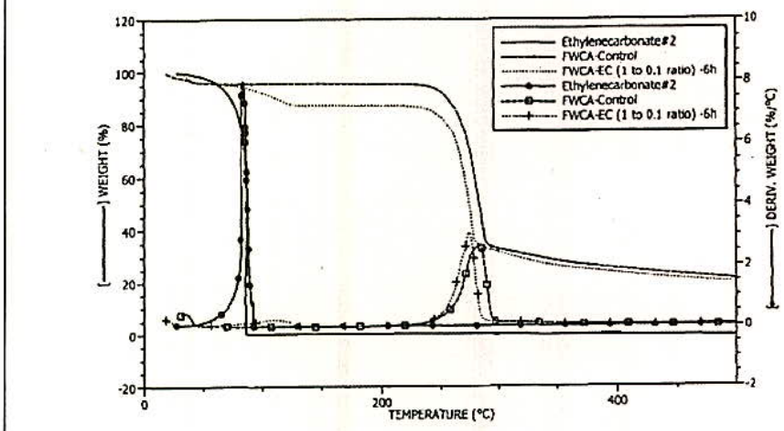


FIG. 1

(57) Abstract: A method of cementing a wellbore comprising preparing a wellbore cementing composition comprising a cementitious materials and a modified biopolymer additive wherein the modified biopolymer additive is the reaction product of a process comprising contacting a biopolymer and an organic carbonate to form a reaction mixture and subjecting the reaction mixture to a temperature of from about 100 °F (38°C) to about 250 °F (121°C) and placing the wellbore cementing fluid in the wellbore. A method of cementing a wellbore comprising contacting a modified biopolymer additive with a cementitious slurry to produce a wellbore cementing composition having an initial viscosity, v_0; placing the wellbore cementing composition to a desired depth in a subterranean formation wherein the wellbore cementing composition has a transitional viscosity, v_t, during placement in the subterranean formation and a final viscosity, V_f, at the desired depth wherein $V_f \geq V_t > v_0$; and allowing the wellbore cementing composition to set.

WO 2012/052712 A2


Ethylenecarbonate#2
FWCA-Control
FWCA-EC (1 to 0.1 ratio) -6h
Ethylenecarbonate#2
FWCA-Control
FWCA-EC (1 to 0.1 ratio) -6h
WEIGHT (%)
DERIV. WEIGHT (%/°C)
TEMPERATURE (°C)
120
100
80
60
40
20
0
-20
10
8
6
4
2
0
-2
0
200
400


Ethylenecarbonate#2
FWCA-Control
FWCA-EC (1 to 0.1 ratio) -6h
Ethylenecarbonate#2
FWCA-Control
FWCA-EC (1 to 0.1 ratio) -6h
WEIGHT (%)
DERIV. WEIGHT (%/°C)
TEMPERATURE (°C)
120
100
80
60
40
20
0
-20
10
8
6
4
2
0
-2
0
200
400

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

LISTA DE CHEQUEO
ADMISIÓN A TRÁMITE – NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCIÓN ☐ MODELO DE UTILIDAD ☐ Art 33 Decisión 486/00

- ☐ Indicación que se solicita una patente.
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Descripción de la invención
- ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCIÓN PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☐ Indicación que se solicita una PCT
- ☒ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
- ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
- ☒ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☒ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐ (Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita Diseño industrial
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que 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 ☐ (Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐ Incompleta ☐

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 13-116148- -00000-0000
Fecha: 2013-05-09 13:49:54 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 92