

No. 13-172857- -00000-0000

Fecha: 2013-07-22 14:42:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 90

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

13.172857

54. TITULO: FLUIDOS PARA TRATAMIENTO DE CAMPOS PETROLÍFEROS

51. CLASIFICACION INTRNACIONAL C09K 8/12

71. SOLICITANTE: BAKER HUGHES INCORPORATED.

DOMICILIO: Texas, Estados Unidos de América.

74. APODERADO SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ

22. BOGOTÁ, D.C.



No. 13-172857- -00000-0000

Fecha: 2013-07-22 14:42:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 90

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/US2012/023323	Fecha 31 de Enero de 2012
Publicación Internacional No.		WO 2012/106336 A2	Fecha 09 de Agosto de 2012
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
<u>FLUIDOS PARA TRATAMIENTO DE CAMPOS PETROLÍFEROS</u>			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP) C09K 8/12		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN
BAKER HUGHES INCORPORATED.			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN: 2929 Allen Parway Suite 2100 Houston,		No. TELÉFONO:	
CIUDAD: Texas 77019-2118,		LUGAR DE CONSTITUCIÓN: Estados Unidos de América	
PAÍS DE RESIDENCIA: Estados Unidos de América			
7	INVENTOR (ES)		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1.GUPTA,		Satyanarayana, D.V.	Estadounidense
2.CHETTY,		Madhukar	Estadounidense
3.CARMAN,		Paul, Scott	Estadounidense
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
DIRECCIÓN		CIUDAD	ESTADO
1. 38 Webb Creek Place,		The Woodlands,	Texas 77382,
2. 3307 Almond Creek Dr.,		Houston,	Texas 77059,
3. 20907 Jessica Rose Lane,		Spring,	Texas 77379,
			Estados Unidos de América
			Estados Unidos de América
			Estados Unidos de América
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	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
LÓPEZ DÍAZ		SILVANA MARIA	C.C. 22.468.787 T.P. 147463 CSJ
DIRECCIÓN Cra. 11 No. 86 - 53, Piso 6		No. TELÉFONO	6181088
CIUDAD Bogotá, D.C.		CORREO	notificaciones@clarkemodet.com.co.
PAÍS Colombia		ELECTRÓNICO	
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO		
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO
Estados Unidos de América		US	13/019.375
			(32) FECHA AAA/MM/DD
			2011/02/02

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 ☐ 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 ☐ 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 ☐ 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 ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☐ 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.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	Nº 13-063555 // 13-070689	Fecha 27/06/2013 16/07/2013
16	FIRMA DEL APODERADO :		
SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ C.C. 22.468.787 T.P. 147463 CSJ			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
1. ☒ Descripción Nº de folios: 53		9. ☒ Poderes, si fuera el caso. y Sustitución	
2. ☒ Reivindicaciones Nº Reivindicaciones: 32		10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.	
3. ☒ Dibujos y/o figuras Nº folios: 20		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas	
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas	
7. ☐ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.	
8. ☐ Anexo formato digital.		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.	
		Universidades públicas o privadas	
		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación	
		Entidades sin ánimo de lucro	
		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.	
		☐ Hoja de información complementaria.	
		☐ Otros, especificar	
		14. ☒ 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. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.	
		P-3871	

FLUIDOS PARA TRATAMIENTO DE CAMPOS PETROLÍFEROS

ANTECEDENTES

5 [0001] La presente descripción se relaciona de manera general con un método para dar servicio a un pozo, y más particularmente con la viscosificación de un fluido para dar servicio a un pozo que utiliza polímeros que comprenden unidades de betaína en combinación con por lo menos un tensoactivo.

10 [0002] Es bien sabido en la técnica que se pueden elaborar fluidos de servicio de pozo mediante procesos de mezclado en tanda o procesos de mezclado al vuelo. Se pueden emplear procesos de mezclado en tanda cuando se necesitan tiempos más largos de
15 mezclado. En los procesos "al vuelo", el fluido de servicio del pozo se mezcla inmediatamente antes, o al mismo tiempo se bombea que el fluido al fondo del pozo. Para los procesos al vuelo, la mezcla generalmente ocurre durante un período de tiempo relativamente corto en comparación con los procesos de mezclado
20 por tanda.

[0003] Para que sea viable un proceso al vuelo, los ingredientes del fluido de servicio de pozo deben ser capaces de mezclarse rápidamente para proporcionar propiedades de fluido de
25 servicio de pozo deseadas. Por ejemplo, en algunos casos puede ser deseable que el fluido de servicio de pozo alcance una viscosidad objetivo antes de ser bombeado en el fondo del pozo.

000002

~~2~~

[0004] Con el fin de alcanzar las viscosidades deseadas, es bien conocido en la técnica el empleo de agentes de viscosificación. Por ejemplo, se describe el uso de polímeros que comprenden unidades de betaína para viscosificar fluidos de pozo de hidrocarburos por D.V. Satyanarayana Gupta et al, en la Publicación de la Solicitud de Patente Estadounidense copendiente No. 2010/0197530 ("la Solicitud 530"), publicada el 5 de agosto, 2010, cuya descripción se incorpora en la presente mediante referencia en su totalidad. La solicitud describe un fluido de servicio para uso en pozos de campo de gas natural o de petróleo. El fluido de servicio de pozo incluye un medio de solución salina acuosa y un polímero zwitteriónico. El polímero zwitteriónico se prepara mediante la polimerización de por lo menos un monómero, A_b, que comprende un grupo betaína y opcionalmente uno o más monómeros no iónicos, B_a.

[0005] Los polímeros zwitteriónicos de la Solicitud 530 se mezclan con soluciones salinas durante relativamente un largo periodo de tiempo antes que se alcance una viscosidad deseada. Por ejemplo, se describen las soluciones salinas que se mezclan durante aproximadamente 15 minutos a un cizallamiento constante en aproximadamente 700 RPMs con un tensoactivo, tal como sales de amonio de sulfato de éter de poliarilfenilo, hasta que se alcanza la viscosidad deseada del fluido.

25 [0006] Sería deseable reducir el tiempo que toma mezclar componentes de fluido de servicio de pozo, tal como polímeros zwitteriónicos de la Solicitud 530. El mezclado más rápido puede ahorrar tiempo y dinero. En algunos casos, también pueden

000003

~~3~~

proporcionar la capacidad de mezclar al vuelo fluidos de servicio de pozo. La capacidad de emplear ya sea procesos de mezclado en tanga o al vuelo incrementa la flexibilidad del proceso.

5 [0007] De acuerdo con lo anterior, subsiste la necesidad de fluidos de servicio de recinto de pozo mejorados que traten uno o más de los problemas discutidos anteriormente.

RESUMEN

10

[0008] Una realización de la presente descripción se dirige a un método para dar servicio a un pozo. El método comprende mezclar ingredientes para formar un fluido de servicio de pozo. Los ingredientes comprenden (i) por lo menos un tensoactivo seleccionado de etoxilados de alcohol, alcoholes primarios C_4 a C_{12} y alcoholes propoxilados etoxilados, (ii) un polímero zwitteriónico preparado mediante polimerización de emulsión inversa de por lo menos un monómero A_b que comprende un grupo betaína y opcionalmente uno o más monómeros no iónicos B_a , y

15

20 (iii) una solución acuosa con base en solución salina. El fluido de servicio de pozo se introduce en un pozo de hidrocarburos.

[0009] Otra realización de la presente descripción se dirige a una premezcla de tensoactivo. La premezcla de tensoactivo

25 comprende un primer tensoactivo seleccionado de etoxilados de alcohol; un segundo tensoactivo seleccionado de alcoholes primarios C_4 a C_{12} ; y un tercer tensoactivo seleccionado de alcoholes propoxilados etoxilados.

000004

X

[0010] Los métodos y composiciones de la presente solicitud pueden proporcionar una o más de las siguientes ventajas: tiempo de mezclado reducido, capacidad para permitir mezclado al vuelo en agua con alta salinidad, buena estabilidad reológica a altas temperaturas, propiedades mejoradas de suspensión de agente sustentante estático, buena estabilidad a una resistencia iónica relativamente alta y/o buena estabilidad en un medio relativamente salino, tal como una solución salina; buen poder de espesamiento para medios que comprenden una resistencia iónica relativamente alta, tal como medios salinos, que incluyen medios altamente salinos, y/o un poder de espesamiento a bajos contenidos de polímero.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0011] Las Figuras 1 a 19 ilustran datos de prueba para diversas mezclas, de acuerdo con realizaciones de la presente descripción.

[0012] Aunque la descripción es susceptible a varias modificaciones y formas alternativas, se han mostrado realizaciones específicas por vía de ejemplo en los dibujos y se describirán en detalle aquí. Sin embargo, se debe entender que la descripción no pretende limitar las formas particulares descritas. Más bien, la intención es cubrir todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que caen dentro del espíritu de la invención como se define por las reivindicaciones adjuntas.

000005

3

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0013] Una realización de la presente descripción se dirige a un método para dar servicio a un pozo que produce hidrocarburos.

5 El método comprende mezclar ingredientes para formar un fluido de servicio de pozo antes de o simultáneamente al introducir el fluido de servicio de pozo en el pozo. El fluido de servicio incluye (i) un polímero zwitteriónico preparado mediante polimerización de emulsión inversa de por lo menos un monómero A_b que comprende un grupo betaina y opcionalmente uno o más monómeros no iónicos B_a , (ii) por lo menos un tensoactivo seleccionado de etoxilados de alcohol, alcoholes primarios C_4 a C_{12} y alcoholes propoxilados etoxilados, y (iii) una solución acuosa con base en salina.

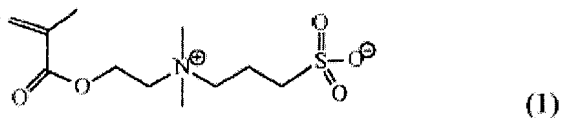
15

[0014] De acuerdo con la presente descripción, el monómero, A_b , se puede seleccionar de por lo menos uno de los siguientes monómeros:

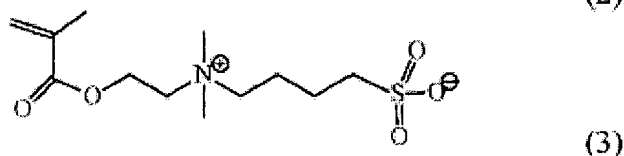
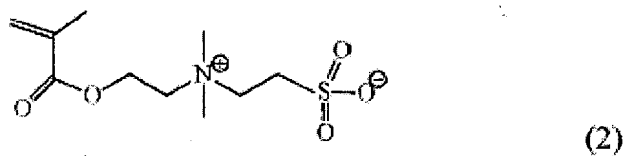
20 [0015] A) alquilsulfonatos sustituidos o no sustituidos o alquilfosfonatos de acrilatos de dialquilamonioalquilo, metacrilatos de dialquilamonioalquilo, acrilamidas de dialquilamonioalquilo, metacrilamidas de dialquilamonioalquilo, acrilatos de dialquilamonioalcoxialquilo, metacrilatos de
25 dialquilamonioalcoxialquilo, acrilamidas de dialquilamonioalcoxialquilo, y metacrilamidas de dialquilamonioalcoxialquilo, tales como:

000006

1) metacrilato de sulfopropildimetilamonioetilo,
vendido por Raschigunder con el nombre SPE (Fórmula 1):

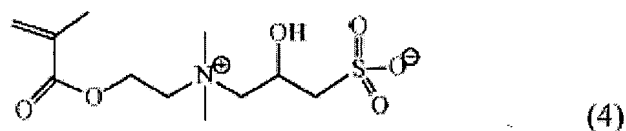


5 2) metacrilato de sulfoetildimetilamonioetilo
(Fórmula 2) metacrilato de sulfobutildimetilamonioetilo
(Fórmula 3):



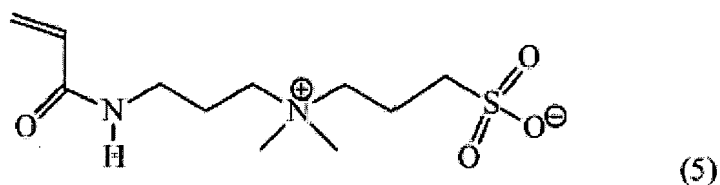
10 cuya síntesis se describe en el documento "Sulfobetaina
zwitterionomers based on n-butyl acrilato and 2-etoxiethyl
acrilato: monomer synthesis and copolymerization behavior",
Journal of Polymer Science, 40, 511-523 (2002)", cuya
descripción se incorpora aquí mediante referencia en su
15 totalidad.

3) metacrilato de sulfohidroxipropildimetilamonio
etilo (SHPE) (Fórmula 4):



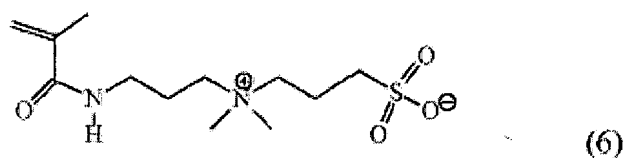
20 4) sulfopropildimetilamonioetilacrilamida (Fórmula
5):

000007

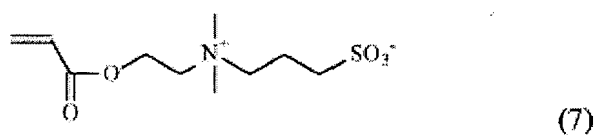


cuya síntesis se describe en el documento "Synthesis and solubility of the poly(sulfobetaine)s and the corresponding cationic polymers: 1. Synthesis and characterization of sulfobetaines and the corresponding cationic monomers by nuclear magnetic resonance spectra", Wen-Fu Lee and Chan-Chang Tsai, Polymer, 35 (10), 2210-2217 (1994), cuya descripción se incorpora aquí mediante referencia en su totalidad.

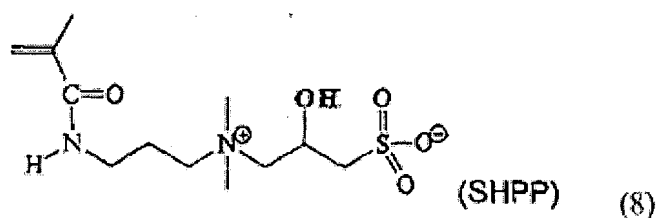
5) sulfopropildimetilamonioetanolpropilmetacrilamida, vendido por Raschig bajo el nombre SPP (Fórmula 6):



6) acrilato de sulfopropildimetilamonioetilo, vendido por Raschig bajo el nombre SPDA (Fórmula 7):

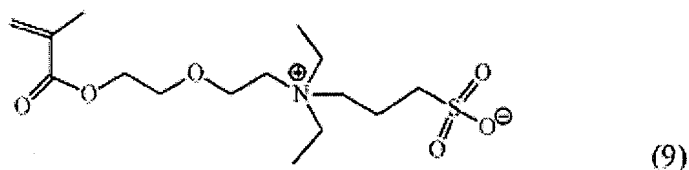


7) sulfohidroxipropildimetilamonioetanolpropilmetacrilamida ("SHPP") (Fórmula 8)



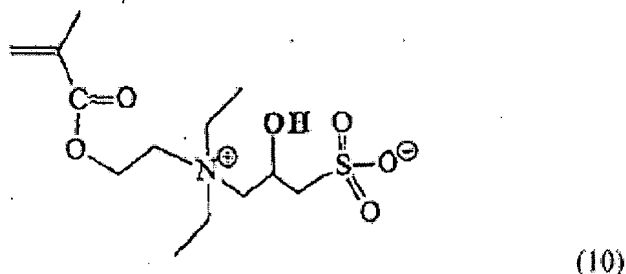
000008

8) metacrilato de sulfopropildietilamonioetoxietilo
(Fórmula 9)



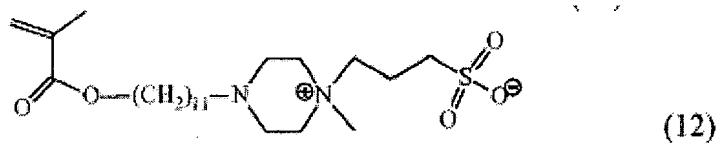
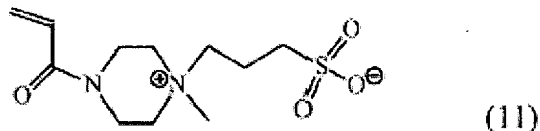
cuya síntesis se describe en el documento
"Poly(sulphopropylbetaines): 1. Synthesis and
characterization", V. M. Monroy Soto and J. C. Galin,
Polymer, 1984, Vol. 25, 121-128, cuya descripción se
incorpora aquí mediante referencia en su totalidad.

9) metacrilato de sulfhidroxipropildietilamonioetilo
(Fórmula 10)

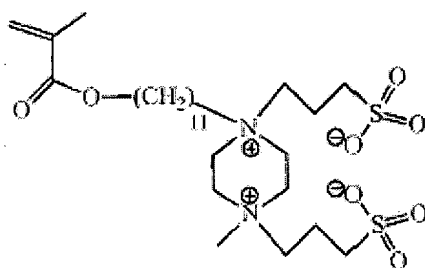


[0016] B) monómeros de betaína heterocíclicos sustituidos o no
sustituidos, tales como:

1) sulfobetainas derivadas de piperazina, cuyos
ejemplos incluyen compuestos de las Fórmulas 11, 12 y 13,



000009

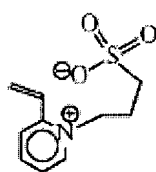


(13)

cuya síntesis se describe en el documento "Hydrophobically Modified Zwitterionic Polymers: Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts", P. Koberle and A. Laschewsky, *Macromolecules*, 27, 2165-2173 (1994), cuya descripción se incorpora aquí mediante referencia en su totalidad.

2) sulfobetainas derivadas de piridinas sustituidas con vinilo, tales como 2-vinilpiridina y 4-vinilpiridina, cuyos ejemplos incluyen:

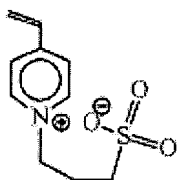
a) 2-vinil-1-(3-sulfopropil)piridinio betaína (2SPV o "SPV") (Fórmula 14), vendido por Raschig bajo el nombre SPV:



(14)

b) 4-vinil-1-(3 -sulfopropil)piridinio betaína ("4SPV") (Fórmula 15),

000010

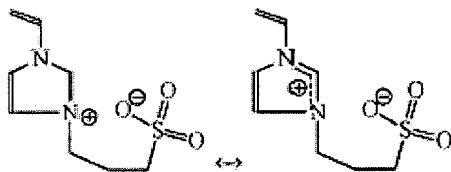


(15)

cuya síntesis se describe en el documento "Evidence of ionic aggregates in some ampholytic polymers by transmission electron microscopy", V. M. Castano and A. E. Gonzalez, J. Cardoso, O. Manero and V. M. Monroy, J. Mater. Res., 5 (3), 654-657 (1990), cuya descripción se incorpora aquí mediante referencia en su totalidad.

3) sulfobetainas derivadas de imidazoles, tales como:

a) 1-vinil-3-(3-sulfopropil)imidazolio betaína
(Fórmula 16)



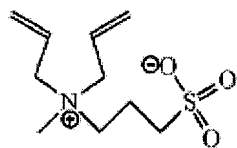
(16)

cuya síntesis se describe en el documento "Aqueous solution properties of a poly(vinyl imidazolium sulphobetaine)", J. C. Salamone, W. Volkson, A.P. Oison, S.C. Israel, Polymer, 19, 1157-1162 (1978), cuya descripción se incorpora aquí mediante referencia en su totalidad.

[0017] C) alquilsulfonatos sustituidos o no sustituidos o alquilsulfonatos de dialquilamonioalquilalilics, tales como:

1) sulfopropilmetildialilamonio betaína (17):

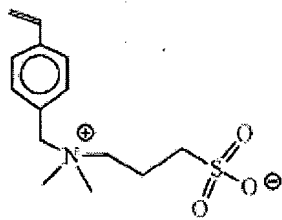
000011



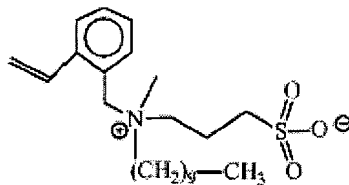
(17)

cuya síntesis se describe en el documento "New poly(carbobetaine)s made from zwitterionic diallylammonium monomers", Favresse, Philippe; Laschewsky, Andre, 5 Macromolecular Chemistry and Physics, 200(4), 887- 895 (1999), cuya descripción se incorpora aquí mediante referencia en su totalidad.

[0018] D) alquilsulfonatos sustituidos o no sustituidos o 10 alquilfosfonatos de dialquilamonioalquilestirenos, tales como los compuestos de las Fórmulas 18 y 19:



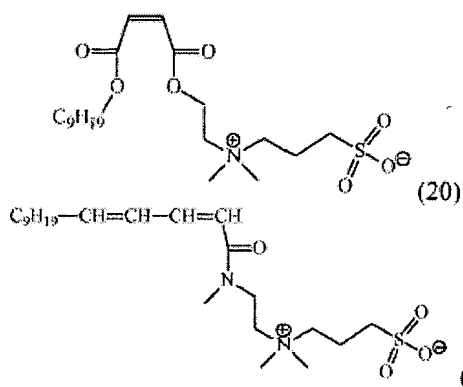
(18)



(19)

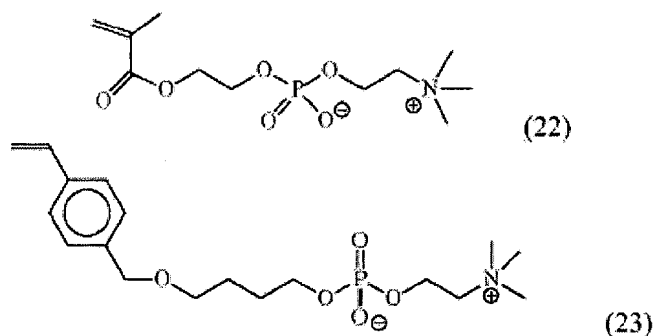
cuya síntesis se describe en el documento "Hydrophobically 15 Modified Zwitterionic Polymers: Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts", P. Koberle and A. Laschewsky, Macromolecules, 27, 2165-2173 (1994), cuya descripción se incorpora aquí mediante referencia en su totalidad.

20 [0019] E) betaínas sustituidas o no sustituidas que resultan de anhídridos etilénicamente insaturados y dienos, tales como los compuestos de las Fórmulas 20 y 21:



cuya síntesis se describe en el documento "Hydrophobically Modified Zwitterionic Polymers: Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts", P. Koberle and A. Laschewsky, *Macromolecules*, 27, 2165-2173 (1994), cuya descripción se incorpora aquí mediante referencia en su totalidad.

[0020] F) fosfobetainas sustituidas o no sustituidas, tales como los compuestos de la fórmula 22 ("MPC") y fórmula 23 ("VPC"):



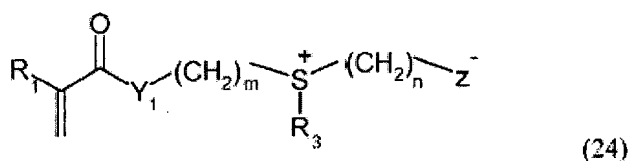
[0021] La síntesis de MPC y de VPC se describe en el documento EP 810 239 B1 (Biocompatibles, Alister et al), cuya descripción se incorpora aquí mediante referencia en su totalidad.

[0022] En las realizaciones donde se sustituyen los monómeros A_b descritos anteriormente, los sustituyentes se pueden seleccionar de cualesquier grupos adecuados que no serán

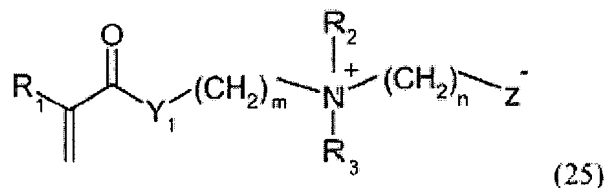
significativamente perjudiciales para una función deseada de estos compuestos, tales como la capacidad para proporcionar viscosificación de un fluido de servicio de recinto de pozo. Los sustituyentes se pueden unir a, por ejemplo, los grupos
 5 funcionales cíclicos y/o grupos funcionales de cadena de carbono lineales de los compuestos. Los Ejemplos de sustituyentes adecuados pueden incluir grupos hidroxilo, tales como en las fórmulas 4, 8 y 10 anteriores, así como también grupos alquilo C₁ a C₆.

10

[0023] En una realización, las betainas pueden ser monómeros de la fórmula 24:



o de la fórmula 25:



15

en la que:

R¹ es hidrógeno o metilo,

R² y R³, que son idénticos o diferentes, son hidrógeno o alquilos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono,

20

Y₁ es -O- o NR²,

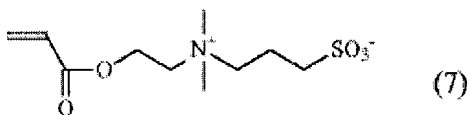
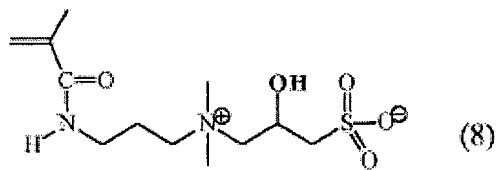
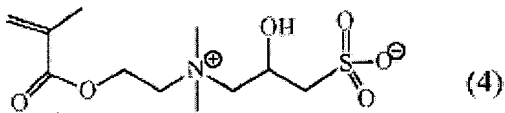
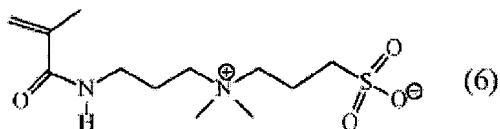
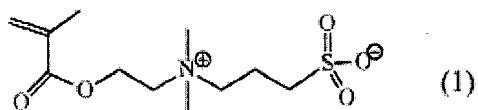
Z⁻ es SO₃

m es 2 o 3, y

n es 1-6.

[0024] En una realización, el monómero A_b se puede seleccionar de metacrilato de sulfopropildimetilamonioetilo (SPE), metacrilato de sulfoetildimetilamonioetilo, metacrilato de sulfobutildimetilamonioetilo, metacrilato de 5 sulfohidroxipropildimetilamonioetilo (SHPE), sulfopropildimetilamonioetilacrilamida, sulfopropildimetilamonioetilmetacrilamida (SPP), sulfohidroxipropildimetilamonioetilmetacrilamida (SHPP), acrilato de sulfopropildimetilamonioetilo (SPDA), metacrilato de 10 sulfopropildietilamonioetilo etilo, 2-vinil-1-(3-sulfopropil)piridinio betaína, 4-vinil-1-(3-sulfopropil)piridinio betaína, 1-vinil-3-(3-sulfopropil)imidazolio betaína, sulfopropilmetildialilamonio betaína.

15 [0025] En otra realización de ejemplo, el monómero A_b corresponde a una de las siguientes fórmulas:



[0026] El monómero no iónico hidrófilo B_a se puede seleccionar por ser uno o más de: acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y metacrilato de hidroxipropilo, acrilamida (AM), metacrilamida, N-metilolacrilamida, dimetilacrilamida, dimetilmecacrilamida, óxido de polietileno, óxido de polipropileno, copolímeros de óxido de polietileno/polipropileno (que pueden ser cualquier tipo adecuado de copolímero, tal como copolímeros de bloque o aleatorio), α -metacrilatos, alcohol vinílico o vinilpirrolidona.

10

[0027] En una realización, el monómero no iónico hidrófilo B_a es acrilamida (AM) y/o el monómero A_b incluye uno o ambos de metacrilato de sulfopropildimetilamonioetilo (SPE) y sulfopropildimetilamonioetilmecacrilamida (SPP). En una
15 realización, el monómero no iónico hidrófilo B_a es acrilamida (AM) y el monómero A_b es SPP.

20

[0028] Por lo tanto los polímeros se preparan mediante un proceso de polimerización inversa que comprende las siguientes
20 etapas: a1) preparación de la emulsión inversa, y a2) polimerización. En una realización, la etapa a1) se lleva a cabo mediante emulsificación de una mezcla que comprende la fase acuosa que comprende los monómeros, la fase externa y por lo menos un agente de emulsificación. La polimerización se lleva a
25 cabo al reunir los monómeros A_b y opcionalmente los monómeros B_a con un compuesto iniciador que puede generar radicales libres.

[0029] La temperatura empleada para la polimerización puede ser cualquier temperatura. Por ejemplo, la temperatura puede

variar desde aproximadamente temperatura ambiente hasta aproximadamente 75° C, dependiendo del sistema de iniciación seleccionado.

5 [0030] Se puede emplear cualquier concentración adecuada de monómeros en el proceso de polimerización. En una realización, la relación molar de los monómeros A_b con los monómeros B_a varía de aproximadamente 4:96 a aproximadamente 40:60, tal como de aproximadamente 7:93 a aproximadamente 30:70.

10

[0031] Como la fase externa, se puede emplear cualquier líquido hidrófobo inerte adecuado. Los Ejemplos de líquidos hidrófobos adecuados pueden incluir halocarbonos e hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como tolueno, xileno, o-
15 diclorobenceno, percloroetileno, hexano, heptano, queroseno, un aceite mineral e Isopar M (una sustancia del tipo isoparafina de alta pureza vendido por Exxon Corporation). Del mismo modo, se puede hacer uso de cualquier agente de emulsificación agua en aceite adecuado, tal como ftalato de sodio hexadecilo, monooleato
20 de sorbitán, monoestearato de sorbitán, mono- y diglicéridos, hexaoleato de sorbitol polietoxilatado, ftalato de sodio octilo o ftalato de sodio estearilo. En una realización, el agente de emulsificación es monooleato de sorbitán. Concentraciones de ejemplo del agente de emulsificación puede variar de
25 aproximadamente 0.5% a aproximadamente 10%, tal como de aproximadamente 1% a aproximadamente 5%, en peso de la emulsión.

[0032] La relación de la fase acuosa con la fase externa puede variar dentro de amplios límites. Por ejemplo, la emulsión agua

000017

1

en aceite puede comprender de aproximadamente 20% a aproximadamente 80%) de la fase acuosa y así de aproximadamente 80% a aproximadamente 20% de la fase de aceite, estos porcentajes se basan en el peso total de la emulsión agua en aceite. En una realización, a ratio de la fase acuosa a la fase de aceite es aproximadamente 70% a aproximadamente 75% de la fase acuosa a aproximadamente 30% a aproximadamente 25% de la fase de aceite, donde los porcentajes se basan en el peso total de la emulsión agua en aceite.

[0033] Como se discutió anteriormente, la polimerización se inicia por medio de un iniciador químico que comprende radicales libres. Se puede disolver este iniciador ya sea en la fase de aceite o en la fase acuosa, de acuerdo con sus características de solubilidad. Los Ejemplos de iniciadores solubles en agua pueden incluir ácido 4,4'-azobis[4-cianovalérico] (abreviado a ACVA), persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) e hidroperóxido de t-butilo. También se puede hacer uso de iniciadores solubles en agua del tipo redox, tal como iniciadores de bromato/bisulfito o metabisulfito (por ejemplo, $KBrO_3/NaHSO_3$ o $KBrO_3/NaS_2O_5$) o persulfato/bisulfito. Los Ejemplos de iniciadores solubles en aceite incluyen azobisisobutironitrilo (AIBN) y 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (ADVN).

[0034] La proporción de iniciador químico depende de diversos factores. Por ejemplo, si es necesario mantener un índice de reacción deseado, la proporción de iniciador se puede aumentar cuando cae la temperatura de reacción. Al ajustar la temperatura de reacción y la proporción de iniciador, puede ser posible

llevar a cabo la polimerización en un tiempo razonable y con una conversión razonable de monómero a polímero, que retiene las ventajas de una polimerización a bajas temperaturas.

5 [0035] Los polímeros zitteriónicos solubles en agua de la presente invención se pueden utilizar como agentes de viscosificación para soluciones acuosas sobre un amplio rango de salinidad y de temperatura y como agente para modificar superficeis de partículas en suspensiones acuosas. Para estos
10 usos/aplicaciones, se puede proporcionar el polímero en cualquier forma práctica. Por ejemplo, se puede proporcionar el polímero en una forma sólida seca o en una forma sectorizada, tal como en una solución, una emulsión o una suspensión. En una realización, se proporciona el polímero en la forma de una solución acuosa. En un
15 ejemplo, la solución acuosa puede comprender de aproximadamente 5 a aproximadamente 50% en peso, tal como de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso, del polímero.

[0036] La presente descripción también se relaciona con
20 métodos para reparar pozos que utilizan composiciones que comprenden el polímero. El polímero puede ayudar a incrementar la viscosidad de las composiciones. El polímero puede estar en la forma de una composición acuosa que comprende la emulsión inversa con la fase acuosa que comprende el polímero disperso en la forma
25 de gotitas en una fase externa hidrófoba y otros ingredientes seleccionados de un tensoactivo, una sal orgánica, una sal inorgánica, un detergente y un espesante.

000019

[0037] La composición acuosa puede comprender adicionalmente entidades inorgánicas, tales como sales inorgánicas o sales orgánicas, tales como sales de ácido, es posible para las sales exhibir una naturaleza de superficie activa o sin superficie activa. La composición puede ser una composición "salina". En una realización, el polímero puede hacer posible que se incremente la viscosidad de las composiciones que comprenden iones, tales como composiciones salinas, y en particular, de composiciones de resistencia iónica relativamente alta. Por ejemplo, el polímero puede hacer posible que se aumente la viscosidad de composiciones que comprenden cantidades relativamente grandes de sales, tales como composiciones basadas en agua de mar o en soluciones salinas, que incluyen el agua producida.

[0038] Puede variar la resistencia iónica de la composición, dependiendo de la aplicación. Se ha encontrado que el polímero puede ser efectivo como un agente espesante a una resistencia iónica relativamente alta. La resistencia iónica, por ejemplo, puede ser por lo menos aproximadamente de 0.7 mol/l o por lo menos aproximadamente 1 mol/l, o incluso mayor de 2 mol/l, después de saturación de la sal o mezcla de sales. En una realización, la composición puede comprender una concentración de sal de tal manera que la densidad del fluido es por lo menos 10.5 libras por galón. Otras concentraciones de ejemplo incluyen por lo menos 25 g/l de una sal (densidad de 11 libras por galón), tal como, por ejemplo, aproximadamente 35 g/l de una sal o más.

[0039] Se pueden emplear sales adecuadas en las composiciones de la presente solicitud. Las sales adecuadas incluyen sales

000020

monovalentes, divalentes y polivalentes. En una realización, las sales pueden incluir un catión seleccionado de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio, cationes de manganeso y zinc, y un anión seleccionado de aniones de haluros, óxidos, carbonatos, nitratos, sulfatos, acetatos y formatos. Por ejemplo, la sal puede ser cloruro de potasio, cloruro de sodio, bromuro de sodio, cloruro de calcio, bromuro de calcio, bromuro de zinc, formato de zinc, óxido de zinc y mezclas de estas sales.

10 [0040] En una realización, Se puede formar la composición de agua de mar o una solución salina que comprende el polímero. En una realización, la composición es una solución salina que comprende iones divalentes, tales como aquellos iones formados a partir de la disociación de sales de metales alcalinotérreos, 15 tales como sales de calcio o magnesio, que incluyen CaCl_2 , CaBr_2 , MgCl_2 o MgBr_2 ; u otras sales que forman de iones divalentes, tales como sales de zinc (por ejemplo, ZnCl_2 o ZnBr_2). Puede variar la concentración de los iones divalentes en la solución salina. En un ejemplo, la solución salina puede comprender sales 20 divalentes en una cantidad mayor de aproximadamente 25% en peso de las sales totales en la solución salina.

[0041] En una realización, la composición puede comprender agua producida. El agua producida puede un contenido tener 25 relativamente alto de sólidos totales disueltos ("TDS"). Los ejemplos de contenido TDS pueden variar de aproximadamente 50.000 mg/l hasta saturación, tal como aproximadamente 100,000 mg/l hasta aproximadamente 300,000 mg/l, con base en el volumen total de la composición.

. 000021

[0042] Los elementos contenidos en el agua producida pueden variar significativamente dependiendo de la fuente del agua. En una realización, el agua producida puede comprender por lo menos una de calcio, potasio, hierro, magnesio, estroncio, sodio y cloruro. Los Ejemplos de concentraciones de calcio disueltas adecuadas pueden variar desde aproximadamente 5000 mg/L hasta saturación, tal como aproximadamente 10,000 o 15,000 mg/L hasta aproximadamente 50,000 mg/L. Los Ejemplos de concentraciones de potasio disueltas adecuadas pueden variar desde aproximadamente 1000 mg/L hasta saturación, tal como aproximadamente 2000 o 3000 mg/L hasta aproximadamente 10,000 mg/L. Los Ejemplos de concentraciones de hierro disueltas adecuadas pueden variar desde aproximadamente 2 mg/L hasta saturación, tal como aproximadamente 5 o 10 mg/L hasta aproximadamente 100 mg/L. Los Ejemplos de concentraciones de magnesio disueltas adecuadas pueden variar desde aproximadamente 5 mg/L hasta saturación, tal como aproximadamente 100 o 1000 mg/L hasta aproximadamente 2500 mg/L. Los Ejemplos de concentraciones de estroncio disueltas adecuadas pueden variar desde aproximadamente 5 mg/L hasta saturación, tal como aproximadamente 100 o 1000 mg/L a aproximadamente 2500 mg/L. Los Ejemplos de concentraciones de sodio disueltas adecuadas pueden variar desde aproximadamente 10,000 mg/L hasta saturación, tal como aproximadamente 25,000 o 50,000 mg/L a aproximadamente 100,000 mg/L. Los Ejemplos de concentraciones de cloruro disueltas adecuadas pueden variar desde aproximadamente 10,000 mg/L hasta saturación, tal como aproximadamente 50,000 o 100,000 mg/L hasta aproximadamente 300,000 mg/L.

[0043] Además de aquellos mencionados anteriormente, el agua producida puede incluir una variedad de otras especies. Los Ejemplos de dichas especies incluyen bario, boro, cobre, manganeso, molibdeno, fósforo, sílice, zinc, aluminio, sulfato, 5 carbonato y bicarbonato.

[0044] El composición de fluido de servicio de pozo puede comprender cualquier cantidad adecuada de agua producida. En una realización, el agua producida puede ser 50% en peso o más del 10 fluido de servicio. Por ejemplo, el agua producida puede variar desde aproximadamente 75% hasta aproximadamente 99.9%) en peso de la composición.

[0045] En una realización, el fluido de servicio de pozo 15 comprende por lo menos un tensoactivo seleccionado de etoxilados de alcohol, alcoholes C4 a C12 y alcoholes propoxilados etoxilados.

[0046] En una realización, los etoxilados de alcohol pueden ser 20 compuestos de la fórmula general: $R (OC_2H_4)_nOH$, en la que R es un grupo alquilo y n varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 10. Los ejemplos adecuados de alcoholes etoxilados incluyen compuestos de la fórmula $CH_3(CH_2)_xCH_2 (OCH_2CH_2)_nOH$, en donde x varía de 4 a 8; y n es un entero de 1, 2 o 3. Un ejemplo de un 25 etoxilado de alcohol disponible comercialmente es Etoxilado de Alcohol ALPHONIC® 810-2, disponible de Sasol North America Inc., con sede en Houston, Texas.

[0047] En una realización, los alcoholes primarios comprenden un alcohol C_2 a C_{12} lineal, tal como un alcohol C_6 lineal. Un ejemplo de un alcohol disponible comercialmente es ALFOL® 6, que es una hexanol disponible de Sasol North America Inc.

5

[0048] En una realización, los alcoholes propoxilados etoxilados son alcoholes lineales que tienen de 4 a 16 átomos de carbono, tales como alcoholes C_8 - C_{10} lineales propoxilados etoxilados. Un ejemplo de uno de dichos alcoholes disponibles comercialmente es

10 ANTAROX ® BL 240, disponible de Rhodia Inc., con sede en Norteamérica en Cranbury, New Jersey.

[0049] Se pueden emplear los anteriores tensoactivos en cualquier concentración adecuada que resultará en una viscosidad

15 deseada. Los Ejemplos de concentraciones adecuadas pueden variar desde aproximadamente 0.5 galones por mil ("gpt") o más, tal como aproximadamente 1 gpt a aproximadamente 20 gpt, o aproximadamente 2 gpt a aproximadamente 8 gpt.

20 [0050] El uno o más tensoactivos se pueden mezclar en cualquier orden adecuado con los otros ingredientes del fluido de servicio de pozo de pozo. Por ejemplo, los tensoactivos se pueden agregar a la mezcla ya sea de forma separada o juntos.

25 [0051] En una realización, los agentes tensoactivos pueden ser mezclados para formar una premezcla antes de formar el fluido de servicio de pozo de pozo. La premezcla puede comprender, por ejemplo, etoxilados de alcohol, alcoholes C_4 a C_{12} y los alcoholes etoxilados propoxilados. La premezcla se puede realizar en

000024

cualquier momento antes de formar el fluido de servicio de pozo de pozo.

[0052] Se puede emplear cualquier concentración adecuada en la premezcla. Por ejemplo, la premezcla puede comprender aproximadamente 50% a aproximadamente 90% en peso de alcoholes propoxilados etoxilados, tales como aproximadamente 65% a aproximadamente 85% en peso; aproximadamente 2% a aproximadamente 20% en peso de alcoholes C₄ a C₁₂ y aproximadamente 2% a aproximadamente 20% en peso de etoxilado de alcohol.

[0053] Al emplear uno o más de los tensoactivos descritos anteriormente, puede ser posible reducir el tiempo de proceso al mezclar los polímeros zwitteriónicos en los fluidos de servicio de pozo de pozo de la presente descripción, en comparación con el tiempo que se necesitaría para mezclar los polímeros sin tensoactivo. En una realización, se pueden reducir los tiempos de mezclado lo suficiente para permitir mezclado al vuelo. Los Ejemplos de tiempos de mezclado adecuados para procesos de mezclado al vuelo puede variar de aproximadamente 1 a 2 minutos o menos. Se pueden emplear tiempos de mezclado más largos cuando se utiliza procesos de mezclado por lotes, si se desea. Los tensoactivos de la presente solicitud pueden, en algunas formulaciones, permitir que los fluidos de servicio de pozo de pozo alcancen una viscosidad deseada relativamente rápido, tal como, por ejemplo, dentro de un tiempo de mezclado adecuado para procesos al vuelo. Por ejemplo, en algunos casos, puede ser posible aumentar la viscosidad desde un rango de aproximadamente 7 cP a aproximadamente 10 cP a condiciones ambiente a un rango de

aproximadamente 20 cP a aproximadamente 120 cP, dependiendo de la concentración de tensoactivo y el tipo de solución salina.

[0054] Aunque no se pretende estar limitado por la teoría, se
5 considera que las reducciones en tiempos de mezclado, al menos en parte, se puede deber a los tensoactivos de la presente solicitud que facilitan la inversión de las emulsiones de polímero de manera oportuna para asociar mejor el polímero con los iones de la solución salina durante mezclado. Por ejemplo, la fase externa
10 hidrófoba y la dispersión acuosa de la emulsión de polímero inversa pueden dar vuelta de tal manera que la fase hidrófoba se dispersa en la fase acuosa. Con el polímero en la fase externa acuosa, puede ocurrir más rápidamente mezclado de la emulsión de polímero con la solución salina acuosa. En una realización, el
15 fluido de servicio de pozo puede comprender cloruro férrico (FeCl_3), además de por lo menos un tensoactivo. Se ha encontrado que, en algunos casos, el cloruro férrico puede reducir el tiempo que se necesita para alcanzar una viscosidad adecuada. Puede ser que el cloruro férrico adicionalmente mejora el efecto de dar
20 vuelta a la emulsión, permitiendo de este modo que la inversión y el mezclado de la emulsión de polímero en la solución salina ocurra más rápido de lo que sería de otro modo ocurrir sin cloruro férrico.

25 [0055] Se puede incluir cloruro férrico en cualquier cantidad adecuada que proporcionará el efecto mejorado deseado. Una concentración de ejemplo de cloruro férrico en el fluido de servicio de pozo varía de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 150 ppm.

000026

[0056] También se pueden emplear otros agentes tensoactivos que son solubles en la solución salina o agua producida se utilizan en el fluido de servicio de pozo, además de o como una
5 alternativa a los enumerados anteriormente. Los Ejemplos de dichos agentes tensoactivos son las sales de amonio de sulfato de éter poliarilfenilo, tales como la sal de amonio de sulfato de etoxilato de triestirilfenol, que se vende bajo el nombre comercial SOPROPHOR 4 D 384, por RHODIA. También se pueden
10 emplear tensoactivos distintos a las sales con base en amonio.

[0057] En una realización, todo o una porción del tensoactivo se puede introducir en el fluido de servicio de pozo con la emulsión de polímero, que incluye tensoactivos utilizados durante
15 la preparación del polímero. En una realización, se puede agregar tensoactivo al fluido de servicio de pozo adicionalmente al tensoactivo empleado durante la preparación del polímero. Alternativamente, se puede agregar todo el tensoactivo de forma separada desde el polímero.

20

[0058] La cantidad total de tensoactivo incluido en la composición de fluido de servicio de pozo puede variar dependiendo del uso de la composición. Por ejemplo, la cantidad pueden variar desde los valores indicados anteriormente hasta
25 aproximadamente 20%, en peso, tal como de aproximadamente 5% a aproximadamente 15% en peso de tensoactivo con respecto al polímero.

000027

[0059] La cantidad en peso de polímero en las composiciones puede depender del comportamiento reológico deseado y/o de la resistencia al espesamiento deseada para las composiciones y de la posible presencia de otros compuestos, en particular, los compuestos iónicos, tales como sales. En una realización, la cantidad en peso puede ser mayor de aproximadamente 0.01% en peso, con respecto a la composición, por ejemplo mayor de aproximadamente 0.1%) en peso y a menudo mayor de o igual a aproximadamente 0.5% o aproximadamente 1% en peso. La cantidad generalmente será menor de o igual a aproximadamente 20% en peso, tal como aproximadamente 10%) en peso. Se pueden observar en algunos casos espesamientos ventajosos en concentraciones de polímero que varían de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 1% en peso, y/o de aproximadamente 1%) a aproximadamente 2% en peso, y/o de aproximadamente 2% a aproximadamente 3% en peso, y/o de aproximadamente 3% a aproximadamente 4% en peso, y/o de aproximadamente 4% a aproximadamente 5% en peso.

[0060] Como se discutió anteriormente, se pueden emplear composiciones de la presente solicitud como un fluido de servicio de recinto de pozo para pozos de petróleo y pozos de gas natural, que incluyen pozos submarinos. En una realización, se utilizan los polímeros zwitteriónicos y tensoactivos de la presente descripción como agentes de viscosificación en agua producida u otras formulaciones empleadas en recintos de pozos de petróleo y gas. Los Ejemplos de dichos fluidos incluyen: fluidos de perforación, fluidos de relleno de cascajo, fluidos de fracturamiento, fluidos de relleno de fracturamiento, fluidos de terminación y fluidos utilizados para pastillas de terminación.

[0061] Por lo tanto, la presente descripción se puede dirigir a un método para perforar un recinto de pozo de petróleo o gas natural, en el que se utilizan los fluidos de la presente solicitud como un fluido de perforación. En una realización, los fluidos de servicio de recinto de pozo de la presente descripción que comprende una solución salina acuosa, tal como agua producida u otras soluciones salinas, un polímero zwitteriónico y un tensoactivo, se pueden hacer circular a través de un recinto de pozo, ya que se perfora en una formación subterránea. El fluido de perforación puede llevar cortes de perforación creados por el proceso de perforación en una corriente de flujo de retorno de regreso a la plataforma de perforación de pozos. Se puede detener la circulación del fluido de perforación después de que finaliza la perforación. Luego, una sarta de tubería, tal como, por ejemplo, una carcasa de tubería anular, se puede deslizar en el recinto de pozo. En una segunda etapa opcional del proceso, el fluido de servicio de recinto de pozo de la presente solicitud de la presente solicitud luego se puede hacer circular a través del recinto de pozo para eliminar los cortes de perforación adicionales. Por ejemplo, el fluido de servicio de recinto de pozo se puede bombear hacia abajo a través del interior de la tubería y hacia arriba a través de un espacio anular, que se ubica entre el exterior de la tubería y las paredes del recinto de pozo, para retirar de este modo los cortes del recinto de pozo.

[0062] En una realización, el fluido de perforación utilizado durante la segunda etapa del proceso puede ser diferente del

000029

fluido de perforación utilizado durante la etapa de perforación. Por ejemplo, se pueden emplear fluidos de servicio de recinto de pozo de la presente descripción durante la etapa de perforación, mientras que se puede emplear un segundo fluido de perforación diferente de los fluidos de servicio de recinto de pozo de la presente descripción durante la segunda etapa, o viceversa.

[0063] Se pueden emplear fluidos de servicio de recinto de pozo de la presente solicitud como fluidos de relleno de cascajo.

En una realización, un fluido de servicio de recinto de pozo que comprende una solución salina acuosa, tal como el agua producida u otras soluciones salinas, un polímero zwitteriónico y un tensoactivo puede comprender adicionalmente cascajo suspendido allí. Como parte de proceso de relleno de cascajo, se puede colocar un tamiz permeable contra la cara de la formación subterránea, seguido al bombear el fluido de servicio de recinto de pozo que comprende el cascajo en el espacio anular del recinto de pozo de tal manera que el cascajo se convierte en relleno contra el exterior del tamiz.

[0064] También se pueden emplear fluidos de servicio de recinto de pozo de la presente solicitud como fluidos de fracturamiento. En una realización, un fluido de servicio de recinto de pozo de la presente descripción que comprende un polímero zwitteriónico, un tensoactivo y una solución salina acuosa, tal como agua producida u otras soluciones salinas, se pueden utilizar para fracturar una formación subterránea. El fluido de servicio de recinto de pozo se bombea en el recinto de pozo a un índice y presión suficiente para formar fracturas que

se extienden en la formación subterránea, proporcionando rutas adicionales a través de las cuales los fluidos que se producen pueden fluir en los recintos de pozo. En una realización, el fluido de servicio de recinto de pozo puede incluir un agente sustentante. Los agentes sustentantes bien conocidos utilizados en el fracturamiento incluyen arena gruesa, bauxita, o arena recubierta con resina, cualquiera de los cuales se puede suspender en el fluido de fracturamiento. El agente sustentante se llega a depositar en las fracturas y por lo tanto mantiene las fracturas abiertas después que se ha liberados de la presión ejercida sobre el fluido de fracturamiento.

[0065] Las composiciones de la presente descripción, cualquiera que sea el uso, pueden comprender partículas líquidas dispersas (gotitas emulsionadas) o partículas sólidas dispersas. Las partículas líquidas, por ejemplo, pueden ser aceites sintéticos (por ejemplo aceites de silicona) o aceites de origen vegetal o mineral. Las partículas sólidas pueden ser, en particular arena, partículas que modifican la densidad, desechos y/o partículas poliméricas. El polímero puede promover la suspensión de estas partículas durante el tiempo necesario para el uso de la composición y/o durante un tiempo de almacenamiento. También se puede contribuir alternativamente para un fácil transporte de partículas, con el fin de colocarlas en su posición en o para moverlas a un punto apropiado.

[0066] Los fluidos de la presente descripción pueden incluir ingredientes adicionales para modificar las propiedades reológicas y químicas del fluido. Se pueden incluir materiales

arcillosos tales como bentonita, atapulgita, sepiolita u otros materiales comúnmente utilizados en los fluidos de perforación para proporcionar lodos de perforación para lubricar sartas de perforación y suspender cortes de perforación. Los fluidos también pueden incluir agentes de amortiguación o aditivos de control de pH. Se pueden utilizar agentes de amortiguación en fluidos de servicio de recinto de pozo para mantener el pH deseado del fluido. Si el pH del fluido de mantenimiento de servicio de recinto de pozo se vuelve demasiado bajo, puede resultar una grave degradación de los polímeros incluidos, tales como los agentes de viscosificación. Los Ejemplos de agentes de amortiguación adecuados incluyen, pero no se limitan a: fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, hidróxido de sodio-ácido bórico, hidróxido de sodio-ácido cítrico, ácido bórico-bórax, bicarbonato de sodio, sales de amonio, sales de sodio, sales de potasio, fosfato dibásico, fosfato tribásico, cal, cal apagada, óxido de magnesio, carbonato de magnesio básico, óxido de calcio y óxido de zinc.

20 [0067] La temperatura y la presión del fluido pueden variar de acuerdo con el uso que se hace del fluido y su entorno. El polímero puede permanecer efectivo para un rango de temperaturas relativamente amplio, que incluyen bajo condiciones que requieren temperaturas relativamente altas, en particular en los campos de extracción de petróleo y/o gas. Por ejemplo, la composición puede tener una temperatura que varía de aproximadamente 20° C a temperaturas relativamente altas, tales como mayor de o igual a 50° C, mayor de o igual a 70° C, mayor de o igual a 100° C, mayor de o igual a 150° C o mayor de o igual a 180° C. La presión puede

ser cualquier presión adecuada, tal como, por ejemplo, presión atmosférica o una mayor presión.

[0068] Una viscosidad específica reducida se puede medir al
5 disolver el polímero en un 20% por peso de solución acuosa de NaCl. Luego se puede obtener la viscosidad intrínseca η mediante extrapolación lineal de la viscosidad específica reducida a concentración cero de polímero. La pendiente de esta extrapolación es igual a $k'(\eta)^2$, k' es el coeficiente de Huggins.
10 Este método de cálculo de η se describe en detalle en la publicación Polymer Handbook (4ª edición), J. Brandrup, EH Immergut and E.A. Grulke, Wiley (1999), la descripción del cálculo de η en el Polymer Handbook se incorpora aquí mediante referencia en su totalidad. La viscosidad específica hace que sea
15 posible tener acceso indirecto a los pesos moleculares de más de aproximadamente 2000000, que no se pueden determinar directamente y experimentalmente. En una realización de la presente solicitud, los polímeros zwitteriónicos exhiben una viscosidad intrínseca de aproximadamente 600 ml/g o más, tal como aproximadamente 1.000
20 ml/g o más, en donde la viscosidad específica reducida se mide al disolver el polímero en un 20% en peso de solución acuosa de NaCl, como se describió anteriormente.

[0069] Otras características o ventajas de la invención serán
25 evidentes a la luz de los ejemplos que siguen, dados por vía de ilustración y sin naturaleza limitativa.

EJEMPLOS:

000033

Ejemplo 1 (comparativo) - Polimerización de solución-
poli(acrilamida/SPP) 90/10 mol/mol

Copolimerización:

5

[0070] Se agregan 82.4 g de 50% de acrilamida en agua, 18.8 g de SPP y 94.4 g de agua a un matraz de fondo redondo de tres cuellos de 500 ml equipado con una entrada de nitrógeno, un agitador mecánico (ancla), un condensador de reflujo y regulación de temperatura a través de un baño de aceite controlado de forma termostática. La temperatura del medio de reacción se lleva a 65° C mientras que se enjuaga con nitrógeno. Se agrega 0.3 g de persulfato de sodio disuelto en 5 g de agua a 65° C. La temperatura del medio de reacción se mantiene durante 24 h. La mezcla combinada se enfría posteriormente a temperatura ambiente. El producto final existe en la forma de un gel translúcido.

10

15

20

[0071] La masa molar del polímero obtenido se puede ajustar convencionalmente al modificar la cantidad de iniciador introducido, la temperatura de reacción o la adición de un agente de transferencia. Las concentraciones del iniciador y las masas molares correspondientes, determinadas mediante cromatografía de exclusión estérica (+CVG ref) se mencionan en la Tabla 1 adelante:

25

Tabla 1

Referencia	Concentración de iniciador con respecto a los monómeros	Pm por cromatografía (kg/mol)
Ejemplo 1-1	0.2% + agente de transferencia	63
Ejemplo 1-2	5%	370

Ejemplo 2 - Polimerización de emulsión inversa-
poli(acrilamida/SPP) 90/10 mol/mol

[0072] La síntesis tiene lugar en dos etapas: Preparación de
5 una emulsión que comprende los monómeros y los tensoactivo,
seguidos por copolimerización.

Preparación de una emulsión que comprende los monómeros y los
tensoactivos:

10

[0073] Se agregan 110.2 g de Shellisol D80 (Shell Chemicals),
18.5 g de G946 (ICI), 9.3 g de Rhodasurf LA- 3 (Rhodia) y 4.9 g
de Hypermer B261 (Uniquema) a un beaker de vidrio de 250 ml con
agitación magnética. Se mantiene la agitación hasta que se
15 obtiene una solución clara (Mezcla 1). Se agregan 199.8 g de 50%
de acrilamida en agua, 91.3 g de 50% de SPP en agua, 0.2 g de
Versene 100 (Dow) y 2.9 g de sulfato de sodio a un beaker de
vidrio de 500 ml con agitación magnética. Se mantiene la
agitación hasta que se obtiene una solución clara (Mezcla 2). La
20 mezcla 2 se introduce posteriormente en la Mezcla 1 con agitación
magnética. Se mantiene la agitación durante 5 min y luego se
agrega todo el líquido a un mezclador del tipo rotor/estator con
el fin de mezclar durante 10 s (6000 revoluciones/min). Se
obtiene así la emulsión estable.

25

Copolimerización:

[0074] Toda la emulsión preparada inmediatamente antes se
agrega a un reactor de vidrio enchaquetado de 1 litro equipado

000035

con una entrada de nitrógeno, un agitador mecánico, un condensador de reflujo y regulación de temperatura a través de un baño controlado de forma termostática. La temperatura del medio de reacción se lleva a 45° C mientras que se enjuaga con nitrógeno. Se agrega 0.2 g de Trigonox 25C75 (Akzo Nobel) a 45° C. Se agrega 0.2 g adicionales de Trigonox 25C75 4 horas después de esta adición. La temperatura del medio de reacción se lleva posteriormente a 55° C durante 3 h. La mezcla combinada se enfría a temperatura ambiente.

10

[0075] Existe la emulsión final en la forma de un líquido transparente y ligeramente coloreado que no es muy viscoso.

[0076] Al seguir el procedimiento descrito anteriormente, se producen polímeros de masas molares variables al modificar el nivel de iniciador. Sin embargo, para numerosas pruebas, las masas molares son con muy altas para ser medidas por cromatografía de exclusión estérica. Las masas molares son probablemente significativamente mayores de 3×10^6 g/mol. Adicionalmente, también se sintetizan los copolímeros con relaciones de acrilamida/SPP variables. Las características de los productos se mencionan en la Tabla 2 adelante:

Tabla 2

Referencia	Condiciones de operación	Pm por cromatografía (kg/mol)
Ejemplo 2-1	Iniciador de concentración =0.1% mol vs monómeros, T=65° C [Am]/[SPP] =90/10 mol/mol	2000

000036

Ejemplo 2-2	Iniciador de concentración =0.05 % mol vs monómeros, T=65° C [Am]/[SPP] =90/10 mol/mol	no medible
Ejemplo 2-3	Iniciador de concentración =0.05mol% vs monómeros, T=55° C [Am]/[SPP] =90/10 mol/mol	no medible
Ejemplo 2-4	Iniciador de concentración =0.1% mol vs monómeros, [Am]/[SPP] =90/10 mol/mol	no medible
Ejemplo 2-5	Iniciador de concentración =0.02 mol % vs monómeros, [Am]/[SPP] =90/10 mol/mol	no medible
Ejemplo 2-6	Iniciador de concentración =0.1% mol vs monómeros, [Am]/[SPP]=98/2 mol/mol	No medible
Ejemplo 2-7	Iniciador de concentración =0.1% mol vs monómeros, [Am]/[SPP]=95/5 mol/mol	no medible
Ejemplo 2-8	Iniciador de concentración =0.1% mol vs monómeros, [Am]/[SPP]=80/20 mol/mol	no medible
Ejemplo 2-9	Iniciador de concentración =0.1% mol vs monómeros, [Am]/[SPP]=70/30 mol/mol	no medible
Ejemplo 2-10	Iniciador de concentración =0.1% mol vs monómeros, [Am]/[SPP]=50/50 mol/mol	no medible

Ejemplo 3 - Evaluaciones

[0077] Se evalúan las viscosidades de las soluciones de
5 polímero utilizando un reómetro AR2000 (TA Instrument, Surrey,
Reino Unido) proporcionado con geometría del tipo Couette (radio
interno = 14 mm; radio externo = 15 mm y altura = 42 mm).

000037

Masas molares

[0078] La viscosidad contribuida por la disolución de un polímero se representa mediante su viscosidad intrínseca (la extrapolación lineal a concentración cero de viscosidad específica reducida $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$, donde η es la viscosidad de la solución que comprende el polímero, η_0 es la viscosidad del disolvente y c es la concentración de polímero.

10 [0079] La viscosidad intrínseca, para una composición química de polímero bajo condiciones de disolvente dadas, se relaciona con la masa molar mediante la relación Mark-Houwink. Véase Polymer Handbook (4ª edición), J. Brandrup, E.H. Immergut and E.A.Grulke, Wiley (1999), la descripción de la relación Mark-Houwink en polímero The Polymer Handbook se incorpora aquí
15 mediante referencia en su totalidad.

[0080] $[\eta] = KM^a$, con las constantes "K" y "a" que dependen de la composición química del polímero y del disolvente y temperatura.

20 [0081] Los polímeros de los Ejemplos 1 y 2 se purifican y secan y luego se disuelven en una solución de NaCl al 20% en peso en diferentes concentraciones de polímero. Las curvas de viscosidad específica reducidas como una función de la
25 concentración de polímero hacen posible determinar la viscosidad intrínseca dada en la Tabla 3 adelante.

Tabla 3

7000336

	Referencia	Pm por cromatografía (kg/mol)	Viscosidad intrínseca (ml/g)
Solución	Ejemplo 1-1	63	37
Solución	Ejemplo 1-2	370	112
Emulsión inversa	Ejemplo 2-1	2000	320
Emulsión inversa	Ejemplo 2-2	no medible	470
Emulsión inversa	Ejemplo 2-3	no medible	550
Emulsión inversa	Ejemplo 2-4	no medible	850
Emulsión inversa	Ejemplo 2-5	no medible	1100

Reología en Soluciones salinas

[0082] Se utilizan los copolímeros descritos en los Ejemplos 1 y 2 en las soluciones de salinidades variables descritas en la Tabla 4 adelante.

Tabla 4

Referencia	Composición (p de sal por 1 kg de solución)	Densidad	Viscosidad en 25° C (mPa·S)
ZnBr ₂ /CaBr ₂	ZnBr ₂ 550 g/CaBr ₂ 230 g	2.3	25.2
CaCl ₂ /CaBr ₂	CaCl ₂ 230g/CaBr ₂ 330 g	1.7	5.9
20% de NaCl	NaBr 446 g	1.5	1.48
45% de NaBr	NaCl 200 g	1.15	2.4
10% de NaCl	NaCl 100 g	1.07	1.2
5% de NaCl	NaCl 50 g	1.03	0
Agua purificada	/	0.99	0.95

[0083] Los polímeros se purifican y se secan. Los polvos obtenidos se disuelven a 10 g/l con agitación magnética. Las viscosidades se miden 72 h después de la preparación de las

muestras y los valores obtenidos se recolectan en la Tabla 5 adelante.

5 Tabla 5 - Viscosidad relativa a una concentración de polímero a 10 g/l (gradiente de 1 s⁻¹ a 25° C).

	Referencia	Viscosidad intrínseca (ml/g)	Viscosidad relativa : agua purificada	Viscosidad relativa : 5% de NaCl	Viscosidad relativa : 10% de NaCl	Viscosidad relativa: 20% de NaCl
Solución	Ejemplo 1- 1	37	1.3	1.5	1.3	1.4
Solución	Ejemplo 1-2	112	2.5	2.3	2.1	2.4
Emulsión inversa	Ejemplo 2- 1	320	14	10	9.2	11
Emulsión inversa	Ejemplo 2-2	470	16	18	19	22
Emulsión inversa	Ejemplo 2-3	550	51	60	72	82
Emulsión inversa	Ejemplo 2-4	850	59	98	102	108
Emulsión inversa	Ejemplo 2-5	1100	100	179	165	196

[0084] Estos resultados demuestran que la potencia de viscosificación de los polímeros de acuerdo con la invención aumenta cuando aumenta la masa molar (y la viscosidad intrínseca) y cuando aumenta la salinidad.

Dispersión directa

000040

[0085] Los polímeros del Ejemplo 2, sintetizados mediante polimerización de emulsión inversa con la composición AM/SPP (90/10), se dispersan directamente en las soluciones salinas.

5 [0086] Se agregan 5% en peso de tensoactivo Soprophor 4D384 (Rhodia) a la emulsión inversa 5 minutos antes de mezclado con las soluciones salinas. La cantidad necesaria para obtener 10 g/l de polímero se dispersa en las soluciones salinas. Estas preparaciones, en una primera etapa, se agitan vigorosamente a
10 mano durante unos pocos momentos y luego se agita con una barra magnética hasta que se utilizan.

[0087] Las viscosidades relativas en una concentración de polímero de 10 g/l se miden aquí 24 h después de la preparación
15 de las muestras (gradiente de 1 s^{-1} a 25° C) y los valores se recolectan en la Tabla 6 adelante.

Tabla 6

Referencia	Viscosidad intrínseca (ml/g)	Viscosidad relativa: NaBr	Viscosidad relativa: $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2$	Viscosidad relativa: $\text{ZnBr}_2/\text{CaBr}_2$
Ejemplo 2- 1	320	17	25	115
Ejemplo 2-2	470	59	110	529
Ejemplo 2-3	550	77	217	549
Ejemplo 2-4	850	114	437	797

20

[0088] Estos resultados demuestran que la potencia de viscosificación de los polímeros de acuerdo con la invención es muy alta en soluciones salinas con alta concentración de sal.

000041

Estabilidad a Alta Temperatura

[0089] Se preparan soluciones de polímeros que comprenden
5 niveles variables de SPP de acuerdo con el protocolo descrito en
el Ejemplo 2 en una concentración en peso de 0.5% en la solución
salina $\text{ZnBr}_2/\text{CaBr}_2$.

[0090] Las viscosidades de estas soluciones se miden después
10 de mezclado a temperatura ambiente y luego después de
envejecimiento en celdas presurizadas (bombas de digestión de
ácido - instrumentos Parr) en un horno de laminación a 160°C
durante 6 h.

15 [0091] Las soluciones envejecidas pueden exhibir residuos
sólidos; si es apropiado, estas soluciones se filtran a través de
una tela de $100 \mu\text{m}$. Las viscosidades luego se miden a 90°C y los
valores se recolectan en la Tabla 7 adelante.

20

Tabla 7

[0092] Viscosidad relativa a una concentración de polímero de
0.5% en peso (gradiente de 100 s^{-1} a 90°C).

	Nivel SPP (mol%)	Viscosidad relativa: solución homogénea	Viscosidad relativa: soluciones envejecidas a 160°C	
Ejemplo 2-6	2	51	1.0	Precipitado
Ejemplo 2-7	5	53	1.1	Precipitado

000042

Ejemplo 2-4	10	60	9.7	Solución homogénea
Ejemplo 2-8	20	33	8.8	Solución homogénea
Ejemplo 2-9	30	13.5	11.2	Solución homogénea
Ejemplo 2-10	50	5.5	4.8	Solución homogénea

[0093] Estos resultados demuestran que la estabilidad a alta temperatura de los polímeros de acuerdo con la invención disueltos en soluciones salinas se relaciona directamente con el nivel de SPP incorporado en el polímero. En este caso, es necesario un nivel mínimo de 10% mol para mantener la homogeneidad de la solución si la última se expone durante un largo tiempo a altas temperaturas.

10 Ejemplo 4 - Optimización de Relación Polímero-Tensoactivo:

[0094] Primero se disuelve un tensoactivo, SOPROPHOR 4 D 384, elaborado por Rhodia, en el polímero del Ejemplo 2-5 (concentración de polímero de 30% en peso), anterior, en concentraciones que varían de - 2% a 5% por volumen total. Luego, se prueba 40 gpt de cada mezcla en HyCal II (14.2 ppg de CaBr_2), NoCal II (11.0-12.5 ppg de NaBr), y HyCal III (19.2 ppg de ZnBr_2). Se agrega la mezcla de polímero/tensoactivo a las diferentes soluciones salinas y se dejan hidratar durante 15 minutos a un índice de cizallamiento constante de aproximadamente 700 RPM utilizando un mezclador Servodyne estándar. Después de eso, se prueban las muestras a 200° F utilizando un viscosímetro 5550 Chandler. A partir de los datos obtenidos, se determina que es óptima la concentración de tensoactivo al 5%. También se confirma que la concentración óptima es 5% de concentración de

000043

tensoactivo después de la prueba con 50 gpt de carga de polímero con concentración de tensoactivo al 4 y 5%. Ver las Figuras.

Ejemplo 5

5

[0095] Luego se prueba la mezcla de polímero/tensoactivo al 5% del Ejemplo 4, a diferentes temperaturas (150° F - 350° F) en cargas de 40 gpt a 50 gpt con todas las tres soluciones salinas (HyCal II (14.2 ppg de CaBr_2), NoCal II (11.0 a 12.5 ppg de NaBr) y HyCal III (19-2 ppg de ZnBr_2)). La mezcla de polímero se agrega a las diversas soluciones salinas y se deja hidratar durante 15 minutos. Las muestras se luego se prueban en las diferentes temperaturas utilizando un viscosímetro Chandler 5550. Los datos resultantes para HyCal II, NoCal II y HyCal III se muestran respectivamente en las Figuras 4, 5 y 6. A partir de los datos se determina que el agente de viscosidad de solución salina es estable hasta aproximadamente 350° C durante 1 hora. Todas las otras temperaturas muestran una estabilidad durante 3 horas. Los datos muestran que se alcanzan buenas viscosidades en las diversas temperaturas para las tres soluciones salinas.

Ejemplo 6 - Mezcla de Tensoactivos

[0096] Todos los fluidos de los Ejemplos 6 al 11 adelante se preparan mediante el siguiente procedimiento: se agrega 250 ml de solución salina base a un frasco de 16 oz. El frasco se coloca bajo un agitador superior a 1000 rpm. Una vez que se establece un vórtice, se agrega la concentración de BVP-1. Luego, se agrega la mezcla de tensoactivos. Por último, se agrega un interruptor si

000044

es necesario. La composición resultante se mezcla durante 1 minuto y luego se retira del agitador de de hélice para prueba. Las pruebas se realizan utilizando un viscosímetro OFITE M900 para mediciones a temperatura ambiente. Se utiliza un viscosímetro HPHT 5550 Chandler para las mediciones a alta temperatura.

[0097] Las siguientes 5 mezclas de tensoactivos se agregan cada una a una concentración de 4 gpt a una mezcla de 11 ppg de CaCl₂ y 50 gpt de BVP-1 de la forma descrita anteriormente. Los resultados de las pruebas se muestran en la Figura 7. Como se muestra por los datos, la Mezcla de 4 proporciona más alta viscosidad aparente de las mezclas probadas.

[0098] Todas las concentraciones en la Tabla 8 están en porcentaje en peso con base en el peso total de la mezcla de tensoactivo.

TABLA 8

Ingredientes de mezcla de tensoactivo	Concentración (% en peso)				
	Mezcla 1	Mezcla 2	Mezcla 3	Mezcla 4	Mezcla 5
ANTAROX BL-240	75%	75%	75%	75%	75%
ALFOL 8 10-2	15%	5%	17.5%	5%	10%
ALFOL 6	5%	15%	5%	17.5%	10%
Agua DI	5%	5%	2.5%	2.5%	5%

[0099] También se realizan pruebas similares para otros dos tipos de soluciones salinas: 13 ppg de CaCl₂/CaBr₂ y 12 ppg de

NaCl/NaBr. La Mezcla 4 proporciona la más alta viscosidad aparente en comparación con las otras mezclas para todas las soluciones salinas probadas.

5 Ejemplo 7 - Mezcla de Tensoactivo 4 es Solución Salina de CaCl_2

[00100] Las siguientes composiciones de fluido de servicio de pozo de ejemplo se preparan utilizando solución salina de CaCl_2 . Los Ejemplos 7A y 7B que emplean Mezcla de Tensoactivo 4, se muestran en la Tabla 8 anterior. Los Ejemplos 7C y 7D se preparan sin Mezcla de Tensoactivo 4 para proporcionar una comparación.

7A. 11 ppg de CaCl_2 ,
50 gpt de BVP1,
4 gpt de Mezcla de Tensoactivo 4

7B. 11 ppg de CaCl_2 ,
50 gpt de BVP1,
4 gpt de Mezcla de Tensoactivo 4
0.1 gpt de FeCl_3

7C. 11 ppg de CaCl_2 ,
50 gpt de BVP1,

7D. 11 ppg de CaCl_2 ,
50 gpt de BVP1,
0.1 gpt de FeCl_3

[00101] Las composiciones de los Ejemplos 7A, 7B y 7C se calientan a 200° F.

Luego se miden los datos de viscosidad aparente utilizando un Viscosímetro 5550 Chandler en un índice de cizallamiento de 100 s⁻¹. Los resultados se muestran en la Figura 8.

[00102] Se realiza prueba de viscosidad aparente a temperatura ambiente para los Ejemplos 7A a 7D utilizando un viscosímetro M900 OFITE. Los resultados se muestran en la Figura 9.

[00103] En ambas condiciones a alta temperatura y temperatura ambiente, la Mezcla de Tensoactivo 4 resulta en un aumento significativo en la viscosidad aparente. La adición de FeCl₃ resulta en menor viscosidad aparente y no proporciona ningún beneficio significativo en este caso.

Ejemplo 8 -Mezcla de Tensoactivo 4 en Solución Salina de NaCl/NaBr

20

[00104] Las siguientes composiciones de fluido de servicio de pozo de ejemplo se preparan utilizando solución salina de NaCl/NaBr. Los Ejemplos 8A y 8B que emplean Mezcla de Tensoactivo 4, se muestran en la Tabla 8 anterior. Los Ejemplos 8C y 8D se preparan sin Mezcla de Tensoactivo 4 para proporcionar una comparación.

8A. 12 ppg de NaCl/NaBr,
60 gpt de BVP1,

000047

4 gpt de Mezcla de Tensoactivo 4

8B. 12 ppg de NaCl/NaBr,

60 gpt de BVP1,

5 4 gpt de Mezcla de Tensoactivo 4

0.1 gpt de FeCl_3

8C. 12 ppg de NaCl/NaBr,

60 gpt de BVP1,

10

8D. 2 ppg de NaCl/NaBr,

60 gpt de BVP1,

0.1 gpt de FeCl_3

15 [00105] Las composiciones de los Ejemplos 8A, 8B y 8C se calientan a 225°F . Luego se miden los datos de viscosidad aparente utilizando un Viscosímetro 5550 Chandler en un índice de cizallamiento de 100 s^{-1} . Los resultados se muestran en la Figura 10.

20

[00106] Se realiza prueba de viscosidad aparente a temperatura ambiente para los Ejemplos 8A a 8D utilizando un viscosímetro M900 OFITE. Los resultados se muestran en la Figura 11. En ambas condiciones a alta temperatura y temperatura ambiente, la Mezcla de Tensoactivo 4 resulta en un aumento significativo en la viscosidad aparente. La combinación de FeCl_3 y la Mezcla de Tensoactivo 4 resulta en un aumento en la viscosidad aparente sobre la Mezcla de Tensoactivo 4 solo a temperatura ambiente, como se muestra en la Figura 11. Sin embargo, la adición de FeCl_3

000048

resulta en menor viscosidad aparente durante las primeras dos horas cuando se calienta la mezcla, como se muestra por la Figura 10. El cloruro de hierro no proporciona ningún beneficio significativo en este ejemplo.

5

Ejemplo 9 - Mezcla de Tensoactivo 4 en solución salina de $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2$

[00107] Las siguientes composiciones de fluido de servicio de pozo de ejemplo se preparan utilizando solución salina de $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2$. Los Ejemplos 9A y 9B que emplean Mezcla de Tensoactivo 4, se muestran en la Tabla 8 anterior. Los Ejemplos 9C y 9D se preparan sin Mezcla de Tensoactivo 4 para proporcionar una comparación.

15

9A. 13 ppg de $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2$,
40 gpt de BVP1,
4 gpt de Mezcla de Tensoactivo 4

20

9B. 13 ppg de $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2$,
40 gpt de BVP1,
4 gpt de Mezcla de Tensoactivo 4
0.1 gpt de FeCl_3

25

9C. 13 ppg de $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2$,
40 gpt de BVP1,

9D. 13 ppg de $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2$,
40 gpt de BVP1,

008049

0.1 gpt de FeCl_3

[00108] Las composiciones de los Ejemplos 9 A, 9B y 9C se calientan a 250°F . Luego se miden los datos de viscosidad
5 aparente utilizando un Viscosímetro 5550 Chandler en un índice de cizallamiento de 100 s^{-1} . Los resultados se muestran en la Figura 12A

[00109] Se realiza prueba de viscosidad aparente a temperatura
10 ambiente para los Ejemplos 9A a 9D utilizando un viscosímetro M900 OFITE. Los resultados se muestran en la Figura 13.

[00110] En ambas condiciones a alta temperatura y temperatura ambiente, la Mezcla de Tensoactivo 4 resulta en un aumento
15 significativo en la viscosidad aparente. La adición de FeCl_3 y la Mezcla de Tensoactivo 4 resulta en una mayor viscosidad aparente inicial a temperatura ambientes, como se muestra en la Figura 13. La adición de cloruro de hierro reduce marginalmente la viscosidad a alta temperatura del sistema sin afectar la
20 estabilidad del sistema.

[00111] La Figura 12B muestra los datos de viscosidad para el Ejemplo 9A, que se forma en 250°F y 1 minuto de mezclado. Esto se compara con una composición de $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2$ y BVP1 que se
25 mezcla en dos diferentes rpms (índices de cizallamiento) de 1000 y 1500. Los resultados muestran que sin el tensoactivo, incluso a alto cizallamiento, no se incrementa la viscosidad, donde a 1000 rpm con la adición de la mezcla de tensoactivo, se alcanza aumento de la viscosidad.

000050

Ejemplo 10 - Mezcla de Tensoactivo 4 en solución salina de CaBr₂

[00112] Las siguientes composiciones de fluido de servicio de pozo de ejemplo se preparan utilizando solución salina de CaBr₂. Los Ejemplos 10A y 10B que emplean Mezcla de Tensoactivo 4, se muestran en la Tabla 8 anterior. Los Ejemplos 10C y 10D se preparan sin Mezcla de Tensoactivo 4 para proporcionar una comparación.

10

10A. 14.2 ppg de CaBr₂,
40 gpt de BVP1,
4 gpt de Mezcla de Tensoactivo 4

15

10B. 14.2 ppg de CaBr₂,
40 gpt de BVP1,
4 gpt de Mezcla de Tensoactivo 4
0.1 gpt de FeCl₃

20

10C. 14.2 ppg de CaBr₂,
40 gpt de BVP1,

10D. 14.2 ppg de CaBr₂,
40 gpt de BVP1,
0.1 gpt de FeCl₃

25

[00113] Las composiciones de los Ejemplos 10A, 10B y 10C se calientan a 200° F. Luego se miden los datos de viscosidad aparente utilizando un Viscosímetro 5550 Chandler en un índice de

000051

cizallamiento de 100 s^{-1} . Los resultados se muestran en la Figura 14.

[00114] Se realiza prueba de viscosidad aparente a temperatura ambiente para los Ejemplos 10A a 10D utilizando un viscosímetro M900 OFITE. Los resultados se muestran en la Figura 15.

[00115] En ambas condiciones a alta temperatura y temperatura ambiente, la Mezcla de Tensoactivo 4 resulta en un aumento significativo en la viscosidad aparente. La adición de FeCl_3 resulta en una alta viscosidad aparente inicial a temperaturas ambientes sin afectar la estabilidad del sistema a altas temperaturas, como se muestra en la Figura 15.

Ejemplo 11 - Mezcla de Tensoactivo 4 en solución salina de ZnBr_2

[00116] Las siguientes composiciones de fluido de servicio de pozo de ejemplo se preparan utilizando solución salina de ZnBr_2 . Los Ejemplos 11A y 11B que emplean Mezcla de Tensoactivo 4, se muestran en la Tabla 8 anterior. Los Ejemplos 11C y 11D se preparan sin Mezcla de Tensoactivo 4 para proporcionar una comparación.

11A. 19.2 ppg de ZnBr_2 ,

40 gpt de BVP1,

4 gpt de Mezcla de Tensoactivo 4

11B. 19.2 ppg de ZnBr_2 ,

40 gpt de BVP1,

000052

4 gpt de Mezcla de Tensoactivo 4

0.1 gpt de FeCl_3

11C. 19.2 ppg de ZnBr_2 ,

5 40 gpt de BVP1,

11D. 19.2 ppg de ZnBr_2 ,

40 gpt de BVP1,

0.1 gpt de FeCl_3

10

[00117] Las composiciones de los Ejemplos 11A, 11B y 11C se calientan a 200° F . Luego se miden los datos de viscosidad aparente utilizando un Viscosímetro 5550 Chandler en un índice de cizallamiento de 100 s^{-1} . Los resultados se muestran en la Figura 15 16.

[00118] Se realiza prueba de viscosidad aparente a temperatura ambiente para el Ejemplos 7A a 7D utilizando un viscosímetro M900 OFITE. Los resultados se muestran en la Figura 17. Con esta 20 solución salina a alta densidad, la adición del Mezcla de Tensoactivo y cloruro de hierro proporciona mejora marginal a un sistema que ya proporciona viscosidad adecuada a condiciones ambiente.

25 [00119] La Figura 18 y 19 muestran una comparación de los datos de viscosidad para los ejemplos 7A, 8A y 9A anteriores. La comparación muestra que la adición de Mezcla de Tensoactivo 4 proporciona un aumento significativamente mayor en la viscosidad para soluciones salinas con base en CaCl_2 y $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2$ que para

000053

la solución salina de NaCl/NaBr en ambas pruebas a temperatura ambiente y a alta temperatura. Como se muestra en la Figura 19, la Mezcla de Tensoactivo 4 resulta en un aumento significativo en la viscosidad para todas las tres soluciones salinas en comparación con las composiciones de ejemplo sin la Mezcla de Tensoactivo 4.

[00120] Aunque se han mostrado y descrito diversas realizaciones, la presente descripción no se limita y se entenderá que incluye todas dichas modificaciones y variaciones como será evidente para el experto en la técnica.

LO QUE SE REIVINDICA ES:

1. Un método para dar servicio a un pozo, el método comprende:

mezclar ingredientes para formar un fluido de servicio de pozo, los ingredientes comprenden (i) por lo menos un tensoactivo seleccionado de etoxilados de alcohol, alcoholes primarios C_4 a C_{12} y alcoholes propoxilados etoxilados, (ii) un polímero zwitteriónico preparado mediante polimerización de emulsión inversa de por lo menos un monómero A_b que comprende un grupo betaína y opcionalmente uno o más monómeros no iónicos B_a , y (iii) una solución acuosa con base en salina; y

introducir el fluido de servicio de pozo en un pozo de hidrocarburos.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el tensoactivo comprende etoxilados de alcohol, alcoholes C_4 a C_{12} y alcoholes propoxilados etoxilados.

3. El método de la reivindicación 2, en donde los etoxilados de alcohol son compuestos de la fórmula general: $R(OC_2H_4)_nOH$, donde R es un grupo alquilo y n varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 10.

4. El método de la reivindicación 2, en donde los alcoholes primarios comprenden un alcohol C_6 lineal.

000055

5. El método de la reivindicación 2, en donde los alcoholes propoxilados etoxilados son alcoholes C₈-C₁₀ etoxilados propoxilados lineales.
- 5 6. El método de la reivindicación 2, en donde el tensoactivo se mezcla para formar una premezcla antes del mezclado de los ingredientes para formar el fluido de servicio.
7. El método de la reivindicación 1, en donde los ingredientes
10 comprenden adicionalmente cloruro férrico.
8. El método de la reivindicación 1, en donde los polímeros zwitteriónicos exhiben una viscosidad intrínseca de aproximadamente 320 ml/g o mayor en una solución de NaCl
15 acuosa al 20% en peso.
9. El método de la reivindicación 1, en donde los polímeros zwitteriónicos exhiben una viscosidad intrínseca de aproximadamente 600 ml/g o mayor de una solución de NaCl
20 acuosa al 20% en peso.
10. El método de la reivindicación 1, en donde por lo menos un monómero A_b se selecciona de sulfobetainas y fosfobetainas.
- 25 11. El método de la reivindicación 1, en donde por lo menos un monómero A_b es un compuesto sustituido o no sustituido seleccionado de alquilsulfonatos de acrilatos de dialquilamonioalquilo, alquilsulfonatos de metacrilatos de dialquilamonioalquilo, alquilsulfonatos de acrilamidas de

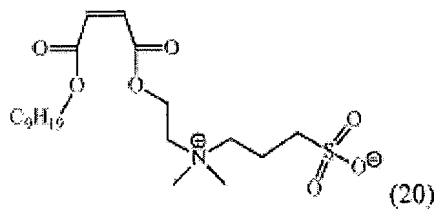
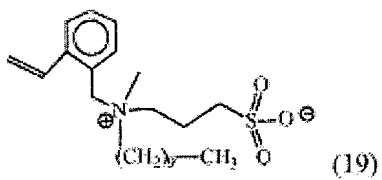
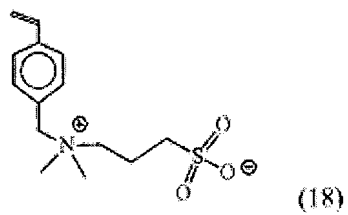
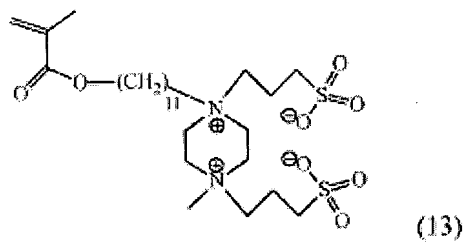
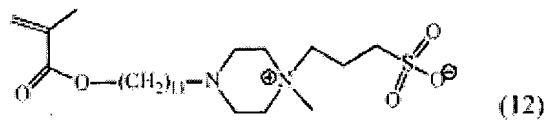
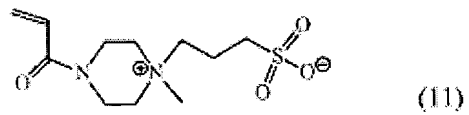
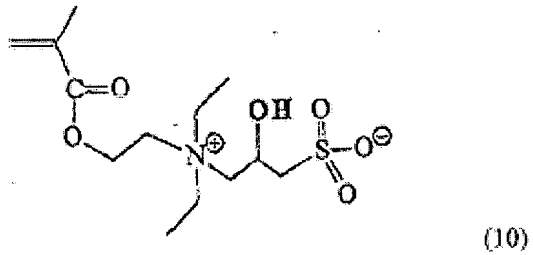
000056

dialquilamonioalquilo, alquifosfonatos de metacrilamidas de
 dialquilamonioalquilo, alquilosulfonatos de acrilatos de
 dialquilamonioalquilo, alquilosulfonatos de metacrilatos de
 dialquilamonioalquilo, alquilosulfonatos de acrilamidas de
 5 dialquilamonioalquilo, alquilosulfonatos de metacrilamidas
 de dialquilamonioalquilo, alquifosfonatos de acrilatos de
 dialquilamonioalcoxialquilo, alquifosfonatos de
 metacrilatos de dialquilamonioalcoxialquilo,
 alquifosfonatos de acrilamidas de
 10 dialquilamonioalcoxialquilo, alquifosfonatos de
 metacrilamidas de dialquilamonioalcoxialquilo,
 alquilosulfonatos de acrilatos de
 dialquilamonioalcoxialquilo, alquilosulfonatos de
 metacrilatos de dialquilamonioalcoxialquilo,
 15 alquilosulfonatos de acrilamidas de
 dialquilamonioalcoxialquilo, alquilosulfonatos de
 metacrilamidas de dialquilamonioalcoxialquilo, monómeros de
 betaína heterocíclicos, alquifosfonatos de
 dialquilamonioalquilalilicos, alquilosulfonatos de
 20 dialquilamonioalquilalilicos, alquifosfonatos de
 dialquilamonioalquilestirenos, alquilosulfonatos de
 dialquilamonioalquilestirenos, betaínas que resultan de
 anhídridos etilénicamente insaturados y dienos.

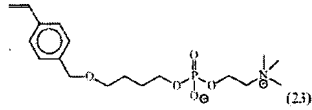
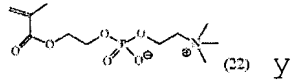
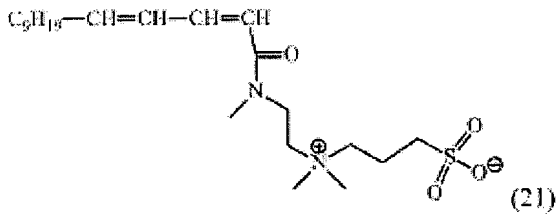
25 12. El método de la reivindicación 11, en donde por lo menos un
 monómero A_b es una betaína heterocíclica seleccionada de
 sulfobetainas derivadas de piperazina, sulfobetainas
 derivadas de piridinas sustituidas con vinilo, y
 sulfobetainas derivadas de imidazoles.

000057

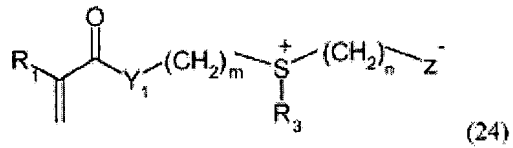
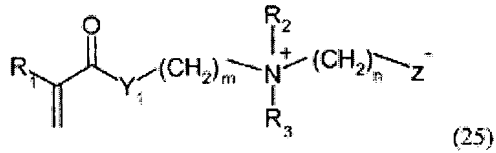
13. El método de la reivindicación 1, en donde por lo menos un monómero A_b se selecciona de compuestos de las Fórmulas 10, 11, 12, 13, 18, 19, 20, 21, 22 y 23:



000056



14. El método de la reivindicación 1, en donde por lo menos un monómero A_b se selecciona de compuestos sustituidos o no sustituidos de la fórmula 24 y 25:

 y 

en la que:

R¹ es hidrógeno o metilo,

R^2 y R^3 , que son idénticos o diferentes, son hidrógeno o alquilos que tienen de 1 a 6 átomos de carbono,

$$Y_1 \text{ es } -O- \text{ o } NR_2,$$
 Z^- es SO_3^- ,

m es 2 o 3, y

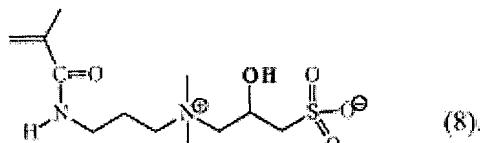
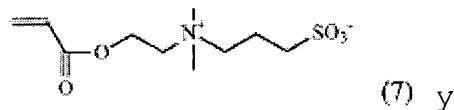
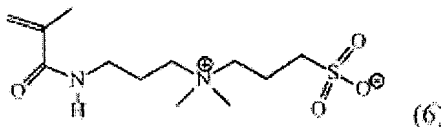
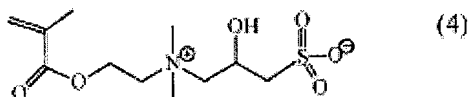
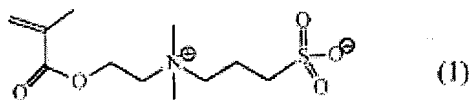
n es 1-6.

15. El método de la reivindicación 1, en donde por lo menos un monómero A_b se selecciona de: metacrilato de sulfopropildimetilamonioetilo, metacrilato de

006059

sulfoetildimetilamonioetilo, metacrilato de
sulfbutildimetilamonioetilo, metacrilato de
sulfohidroxipropildimetilamonioetilo,
sulfopropildimetilamoniopropilacrilamida,
sulfopropildimetilamoniopropilmetacrilamida,
sulfohidroxipropildimetilamoniopropilmetacrilamida,
metacrilato de sulfopropildiethylamonioetoxi etilo, 2-vinil-
1-(3-sulfopropil)piridinio betaína, 4-vinil-1-(3-
sulfopropil)piridinio betaína, acrilato de
sulfopropildimetilamonioetilo, 1-vinil-3-(3-
sulfopropil)imidazo um betaína y
sulfopropilmetildialilamonio betaína.

16. El método de la reivindicación 1, en donde por lo menos un monómero A_b se selecciona de compuestos de la fórmula 1, 4, 6, 7 y 8:



006060

17. El método de la reivindicación 1, en donde durante la polimerización, el monómero B_a es un monómero hidrófilo.
18. El método de la reivindicación 1, en donde el polímero
5 zwitteriónico se prepara mediante polimerización de emulsión inversa de por lo menos un monómero A_b y uno o más monómeros no iónicos B_a, en donde uno o más monómeros no iónicos B_a se seleccionan de acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de
10 hidroxipropilo, monometacrilato de glicerol, acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, dimetilacrilamida, dimetilmetacrilamida, óxido de polietileno, óxido de polipropileno, copolímeros de óxido de polietileno/polipropileno, α-metacrilatos, alcohol vinílico
15 y vinilpirrolidona.
19. El método de la reivindicación 18, en donde por lo menos un monómero A_b se selecciona de metacrilato de
20 sulfopropildimetilamonioetilo y sulfopropildimetilamoniopropilmetacrilamida y por lo menos un monómero B_a no iónico es acrilamida.
20. El método de la reivindicación 1, en donde la polimerización de emulsión inversa comprende:
25 preparar una emulsión inversa que comprende monómero A_b y monómero B_a en una fase acuosa dispersa en la forma de gotitas en una fase externa hidrófoba de una emulsión inversa; y

000061

después preparar la emulsión inversa, formar el polímero zwitteriónico mediante polimerización de por lo menos un monómero A_b y uno o más monómeros no iónicos B_a .

- 5 21. El método de la reivindicación 20, en donde preparar la emulsión inversa comprende mezclar por lo menos un agente de emulsificación, monómero A_b , monómero B_a , la fase acuosa y la fase externa hidrófoba.
- 10 22. El método de la reivindicación 1, en donde el polímero está en la forma de una composición acuosa que comprende la emulsión inversa con una fase acuosa que comprende el polímero disperso en la forma de gotitas en una fase externa hidrófoba y otros ingredientes seleccionados de un
- 15 tensoactivo, una sal orgánica, una sal inorgánica, un detergente y un espesante.
23. El método de la reivindicación 22, en donde la composición acuosa es una composición salina que tiene una densidad de
- 20 por lo menos 10.5 ppg.
24. El método de la reivindicación 1, en donde el fluido se emplea para fracturar el recinto de pozo.
- 25 25. El método de la reivindicación 1, en donde el fluido se emplea simultáneamente con perforación del recinto de pozo.

26. El método de la reivindicación 1, en donde el fluido comprende adicionalmente cascajo, el fluido que provoca que el cascajo sea cargado en el recinto de pozo.

5 27. Una premezcla de tensoactivo, que comprende:
un primer tensoactivo seleccionado de etoxilados de alcohol;
un segundo tensoactivo seleccionado de alcoholes primarios C_4 a C_{12} ; y
un tercer tensoactivo seleccionado de alcoholes propoxilados
10 etoxilados.

28. La premezcla de la reivindicación 27, en donde los etoxilados de alcohol son compuestos de la fórmula general: $R(OC_2H_4)_nOH$, donde R es un grupo alquilo y n es un entero que
15 varía de 1 a 10.

29. La premezcla de la reivindicación 27, en donde los alcoholes primarios comprenden un alcohol C_6 lineal.

20 30. La premezcla de la reivindicación 27, en donde los alcoholes propoxilados etoxilados son alcoholes C_8-C_{10} etoxilados propoxilados lineales.

31. La premezcla de la reivindicación 27, comprende
25 adicionalmente agua.

32. La premezcla de la reivindicación 27, comprende adicionalmente cloruro férrico.

000062

000063

FLUIDOS PARA TRATAMIENTO DE CAMPOS PETROLÍFEROS

Resumen:

Se describe un método para dar servicio a un pozo. El método
5 comprende mezclar ingredientes para formar un fluido de servicio
de pozo. Los ingredientes comprenden (i) por lo menos un
tensoactivo seleccionado de etoxilados de alcohol, alcoholes
primarios C₄ a C₁₂ y alcoholes propoxilados etoxilados, (ii) un
polímero zwitteriónico preparado mediante polimerización de
10 emulsión inversa de por lo menos un monómero A_b que comprende un
grupo betaina y opcionalmente uno o más monómeros no iónicos B_a,
y (iii) una solución acuosa con base en salina. El fluido de
servicio de pozo se introduce en un pozo de hidrocarburos.

000064

1/20

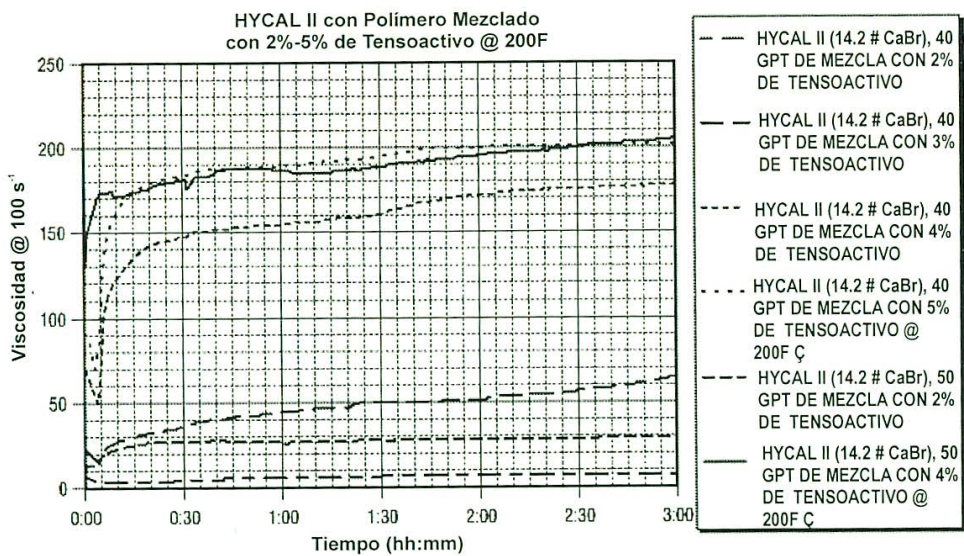


FIG. 1

000005

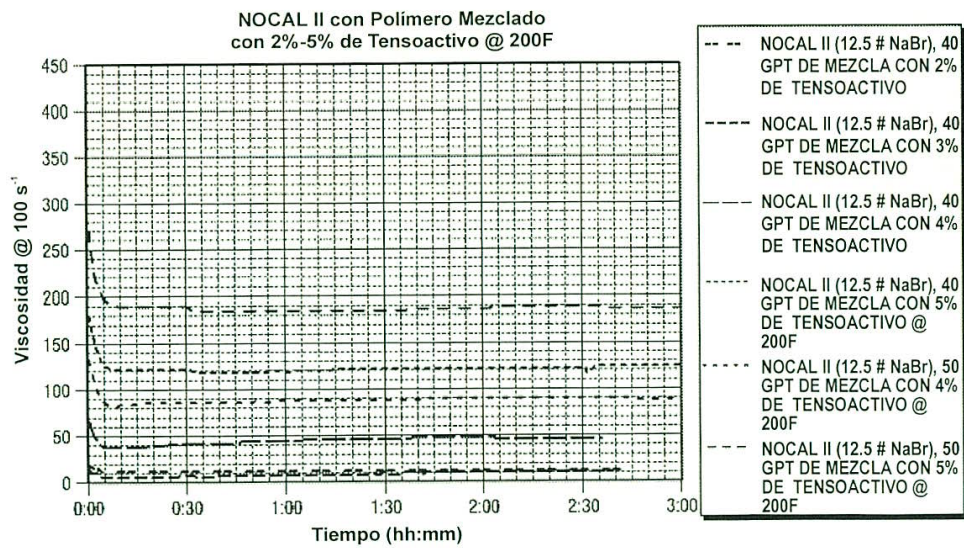


FIG. 2

3/20

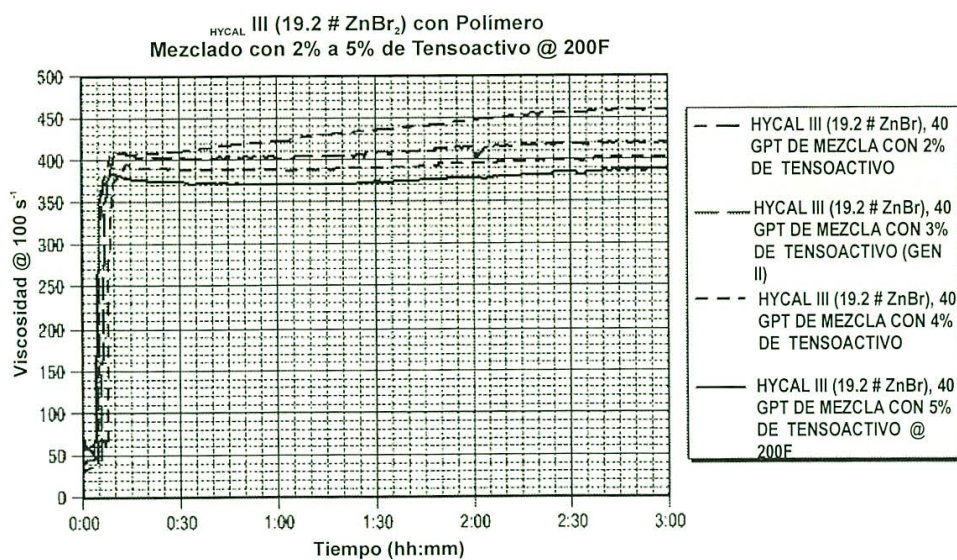


FIG. 3

000067

3/20

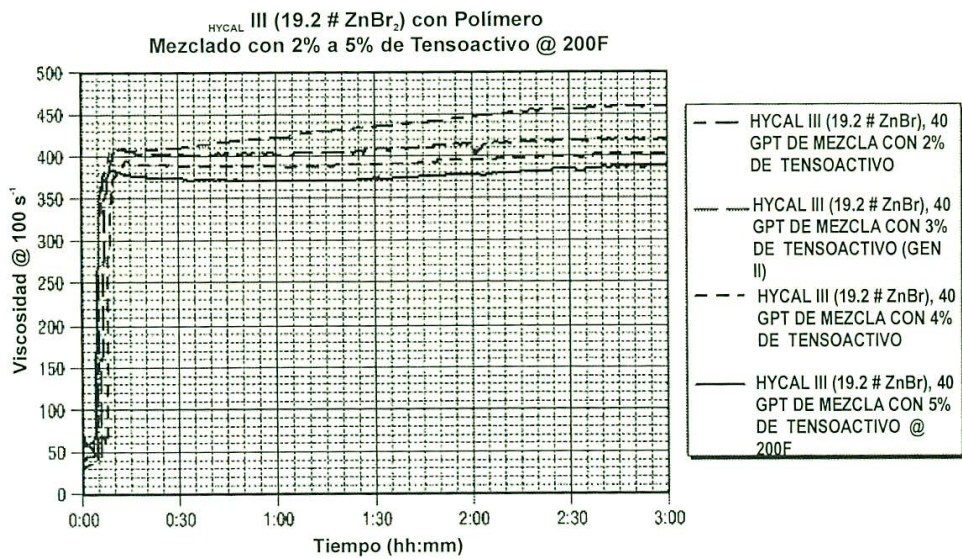


FIG. 3

000000

5/20

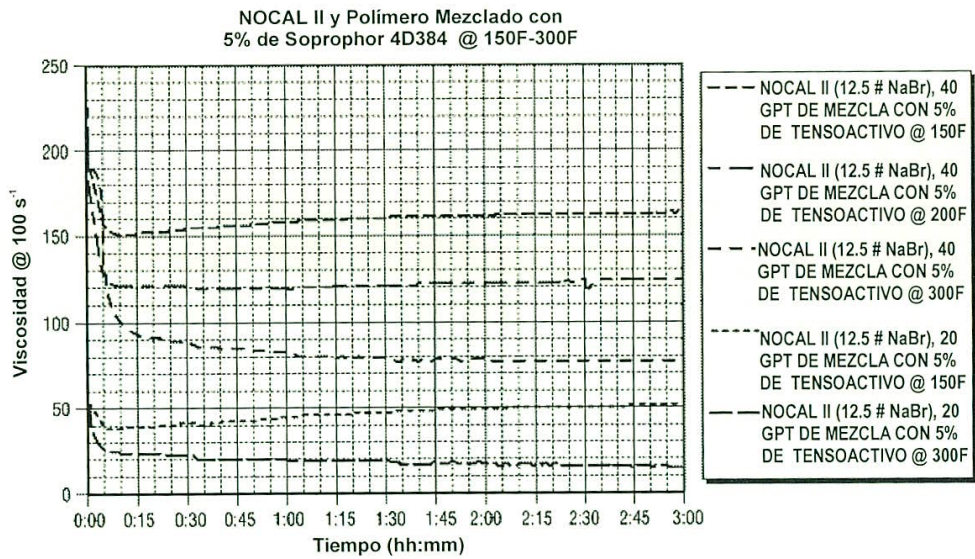


FIG. 5

000000

000070

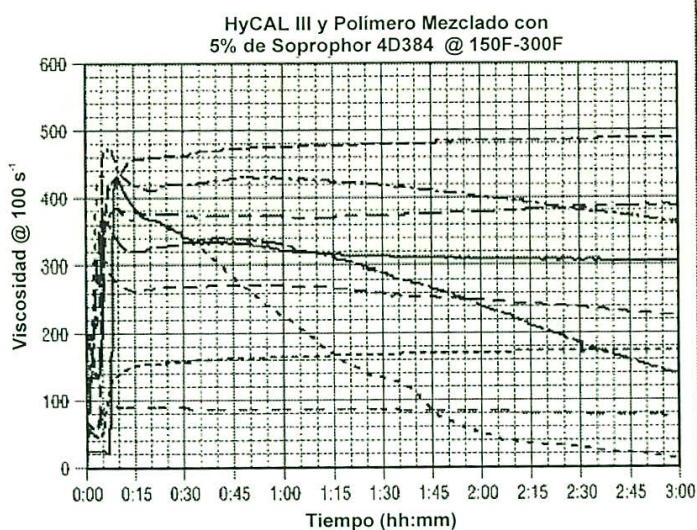


FIG. 6

- HYCAL III (19.2 # ZnBr), 20
GPT DE MEZCLA CON 5%
DE TENSOACTIVO @ 150F
- -- HYCAL III (19.2 # ZnBr), 20
GPT DE MEZCLA CON 5%
DE TENSOACTIVO @ 300F
- HYCAL III (19.2 # ZnBr), 40
GPT DE MEZCLA CON 5%
DE TENSOACTIVO @ 150F
- -- HYCAL III (19.2 # ZnBr), 40
GPT DE MEZCLA CON 5%
DE TENSOACTIVO @ 200F
- - - HYCAL III (19.2 # ZnBr), 40
GPT DE MEZCLA CON 5%
DE TENSOACTIVO @ 300F
- HYCAL III (19.2 # ZnBr), 50
GPT DE MEZCLA CON 4%
DE TENSOACTIVO @ 250F
- HYCAL III (19.2 # ZnBr), 50
GPT DE MEZCLA CON 4%
DE TENSOACTIVO @ 300F
- HYCAL III (19.2 # ZnBr), 50
GPT DE MEZCLA CON 4%
DE TENSOACTIVO @ 325F
- HYCAL III (19.2 # ZnBr), 50
GPT DE MEZCLA CON 4%
DE TENSOACTIVO @ 350F

11# CaCl2, 50 gpt de BVP-1 y 4 gpt de mezcla de tensoactivo a condiciones ambiente

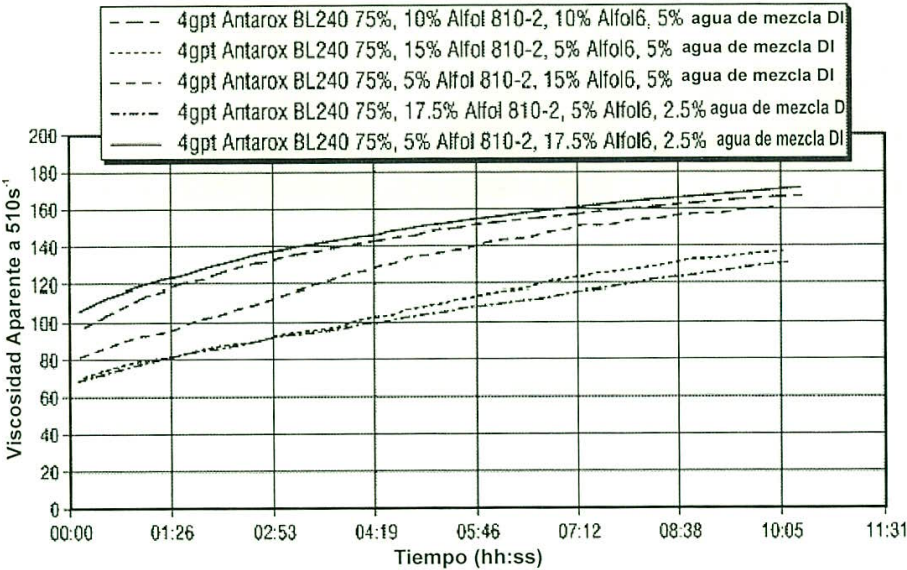


FIG. 7

000071

7/20

70

11 ppg CaCl2, 50 gpt de BVP-1 con mezcla de tensoactivo a 200F

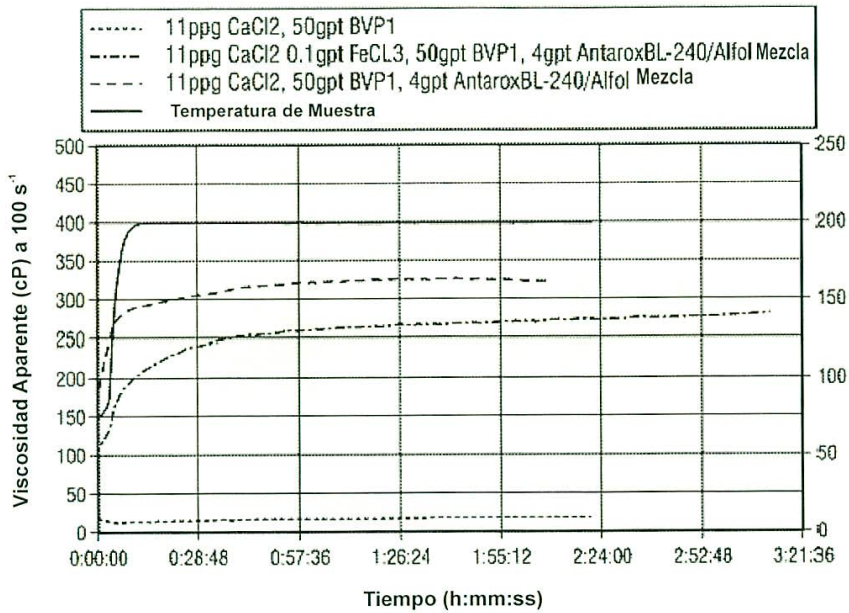


FIG. 8

11ppg CaCl2, 50 gpt de BVP-1 con mezcla de tensoactivo a condiciones ambiente

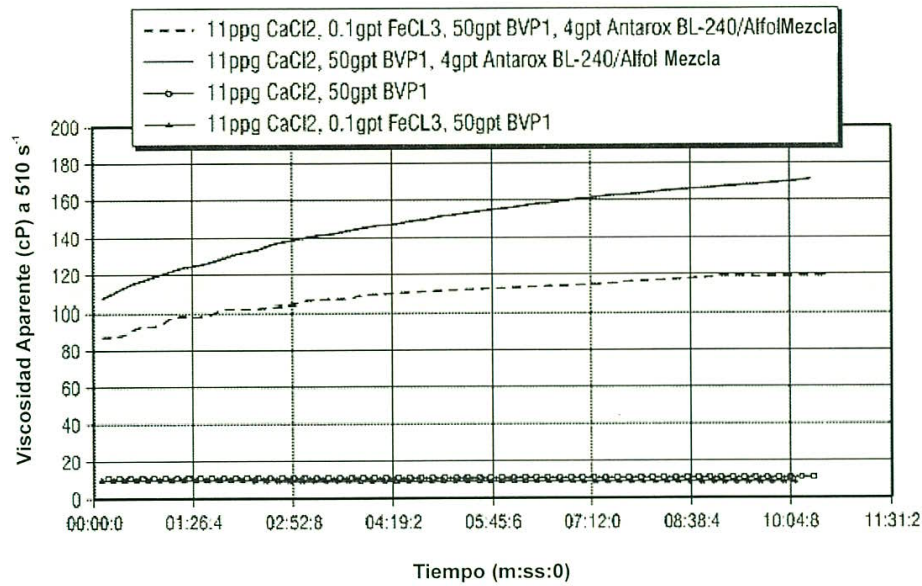


FIG. 9

12 ppg NaCl/NaBr, 60 gpt de BVP-1 con mezcla de tensoactivo a 225F

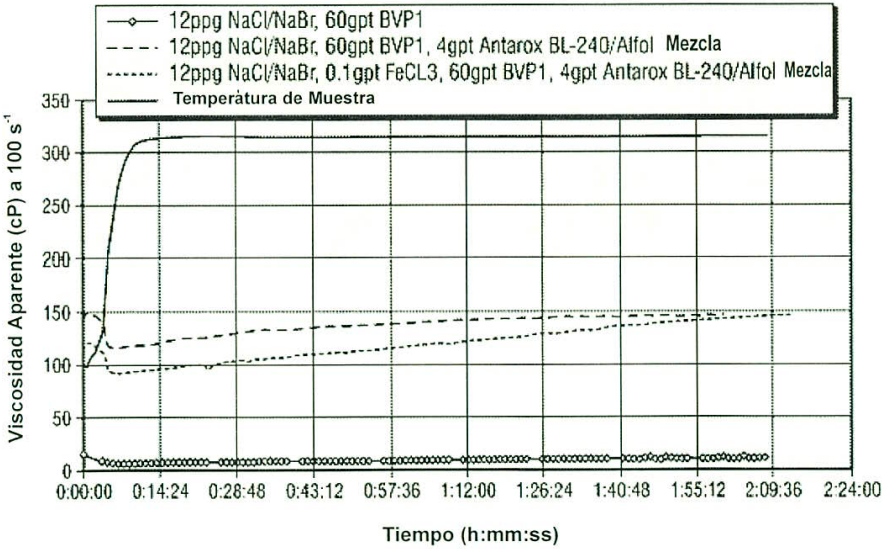


FIG. 10

12 ppg NaCl/NaBr, 60 gpt de BVP-1 con mezcla de tensoactivo a condiciones ambiente

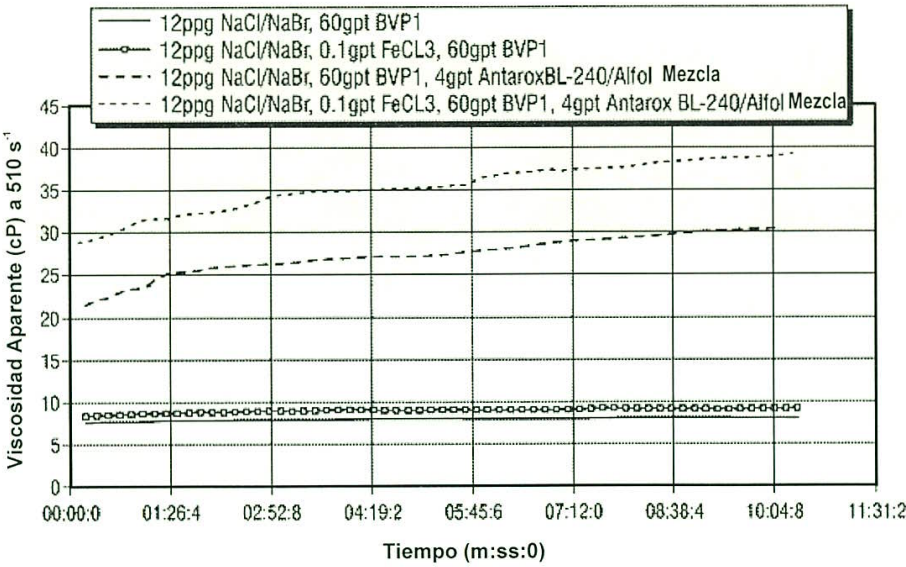


FIG. 11

000075

13 ppg CaCl₂/CaBr₂, 60 gpt de BVP-1 con mezcla de tensoactivo a 250F

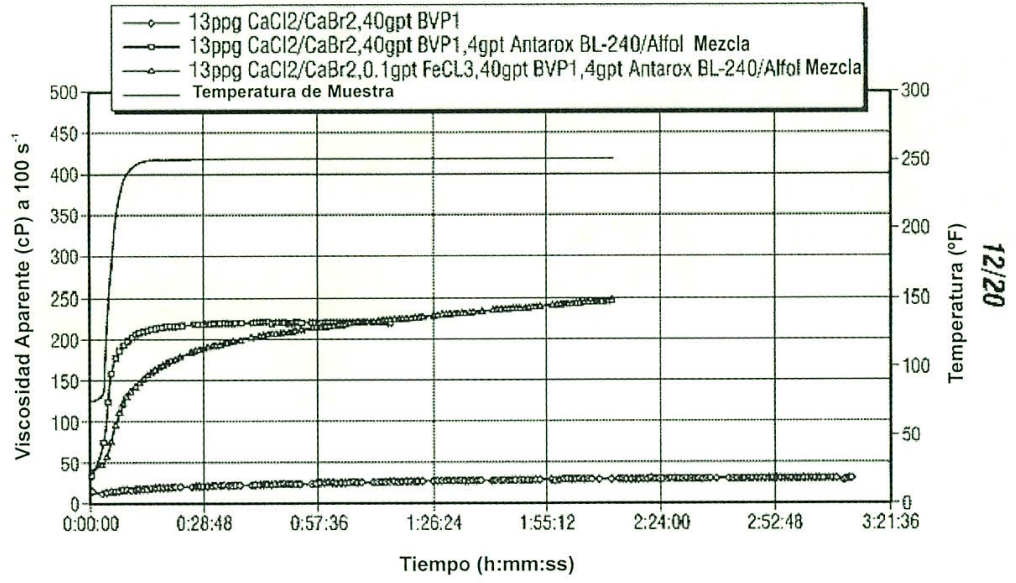


FIG. 12A

Mezcla Antarox Alfol con 13 ppg de Solución salina deCaCl₂/CaBr₂ a 250F
(Mezcla - 75% Antarox BL-240, 5% Anfol810-2, 17.5% Alfol6, 2.5% Agua DI

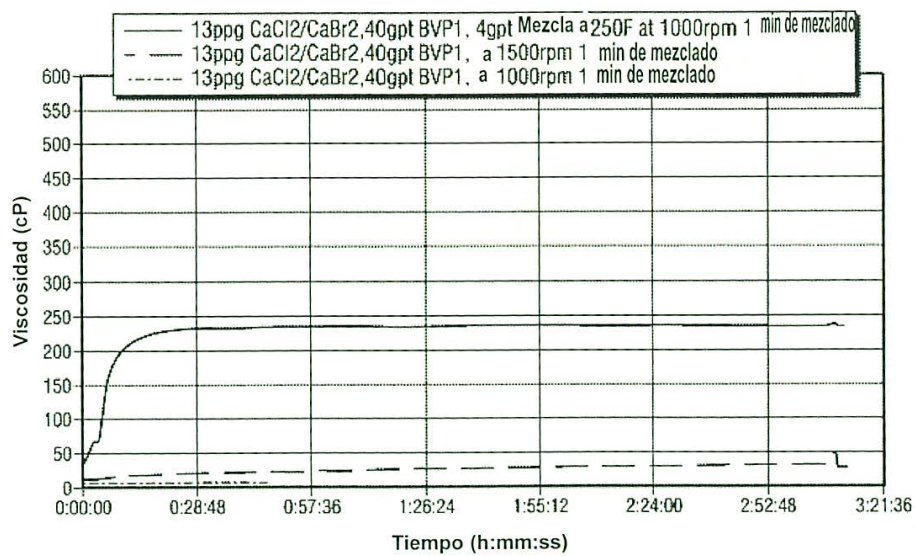


FIG 12R

13 ppg CaCl₂/CaBr₂, 40 gpt de BVP-1 con mezcla de tensoactivo a condiciones ambiente

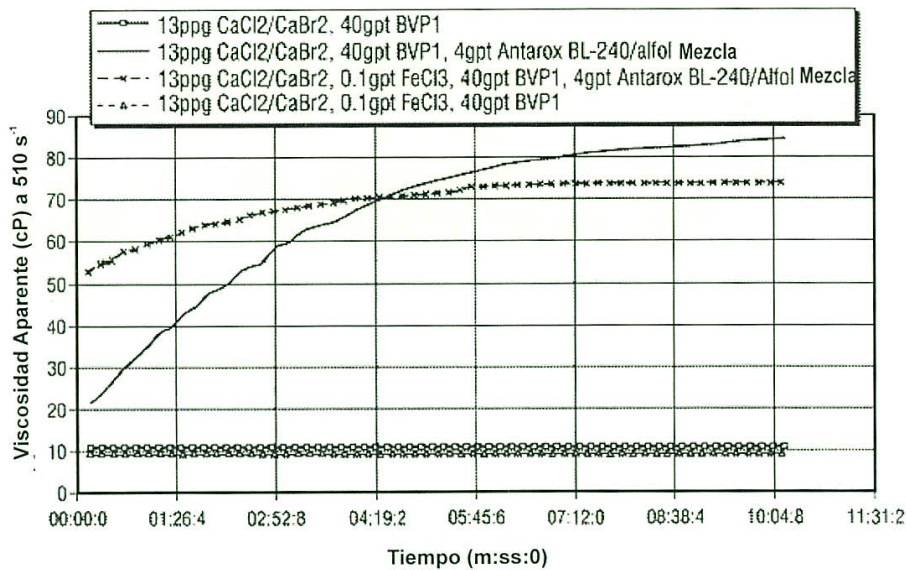


FIG. 13

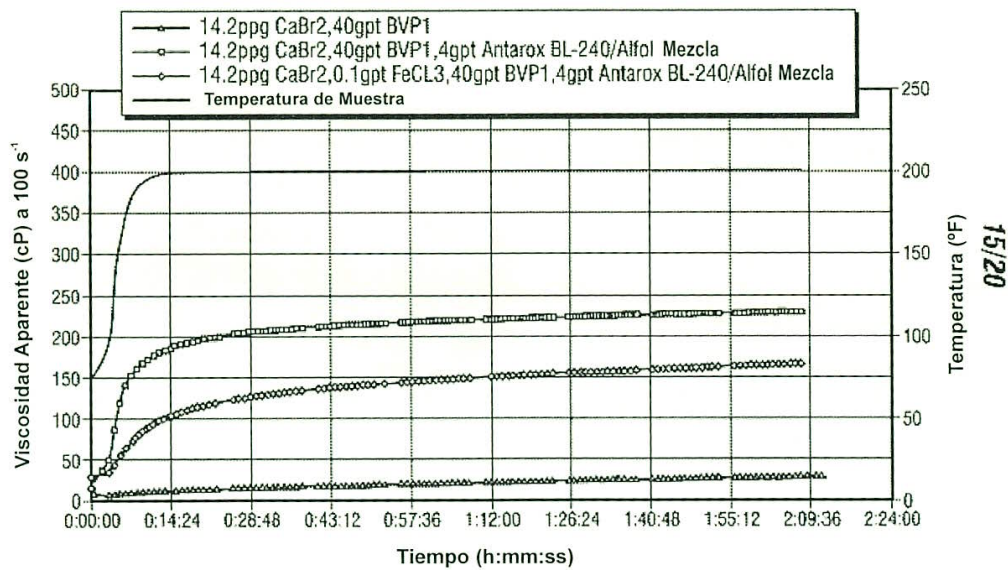


FIG. 14

000075

14.2 ppg CaBr₂, 40 gpt de BVP-1 con mezcla de tensoactivo a condiciones ambiente

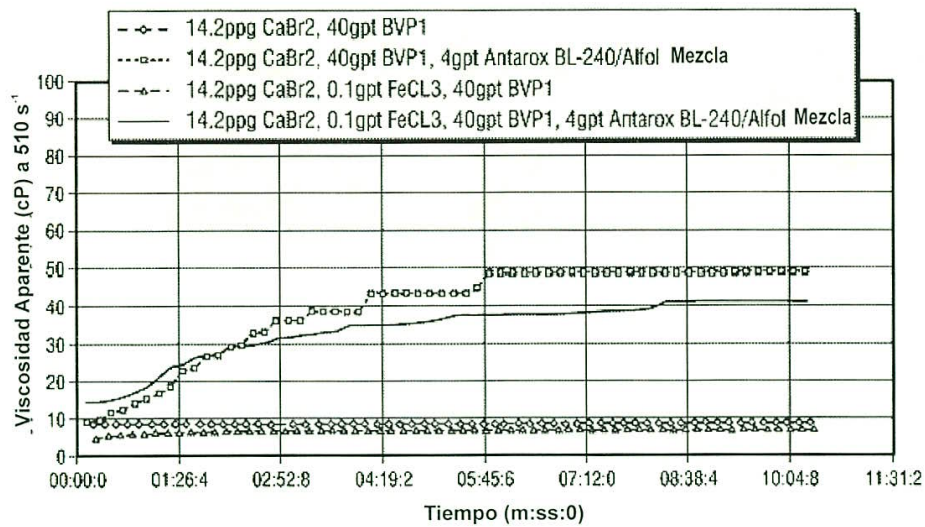


FIG. 15

19.2 ppg ZnBr₂, 40 gpt de BVP-1 con mezcla de tensoactivo a 200F

WO 2012/106336

PCT/US2012/023323

80

17/20

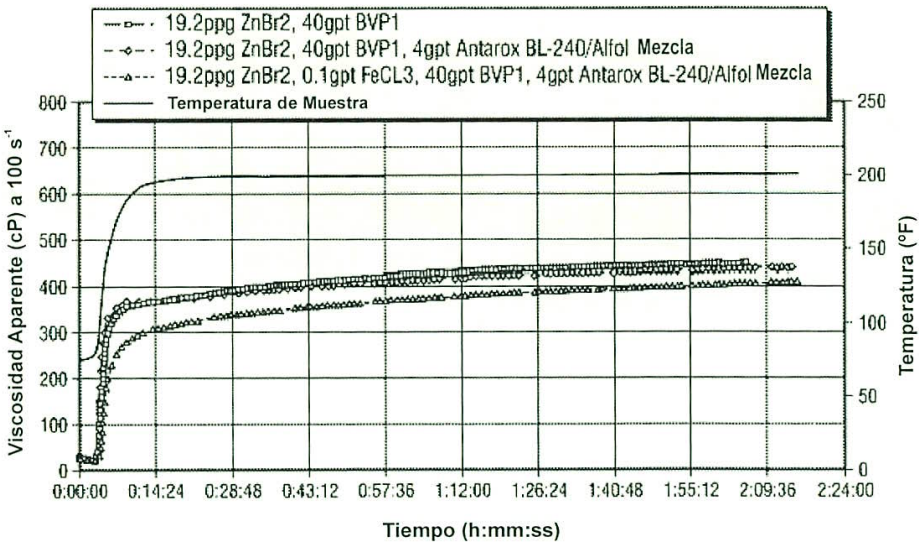


FIG. 16

000081

19.2 ppg ZnBr₂, 40 gpt de BVP-1 con mezcla de tensoactivo a condiciones ambiente

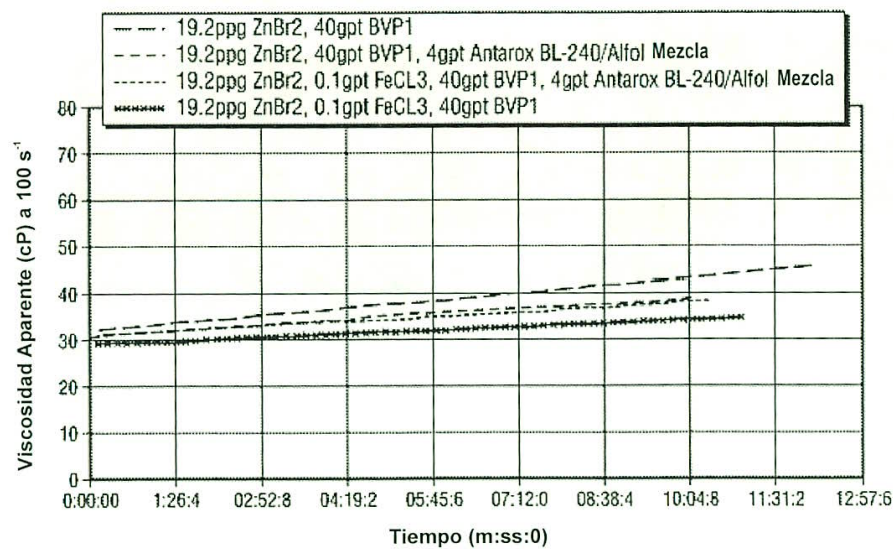


FIG. 17

Mezcla Antarox BL-240 con varias soluciones salinas a temperatura
(Mezcla - 75% Antarox BL-240, 5% Anfol810-2, 17.5% Alfol6, 2.5% Agua DI)

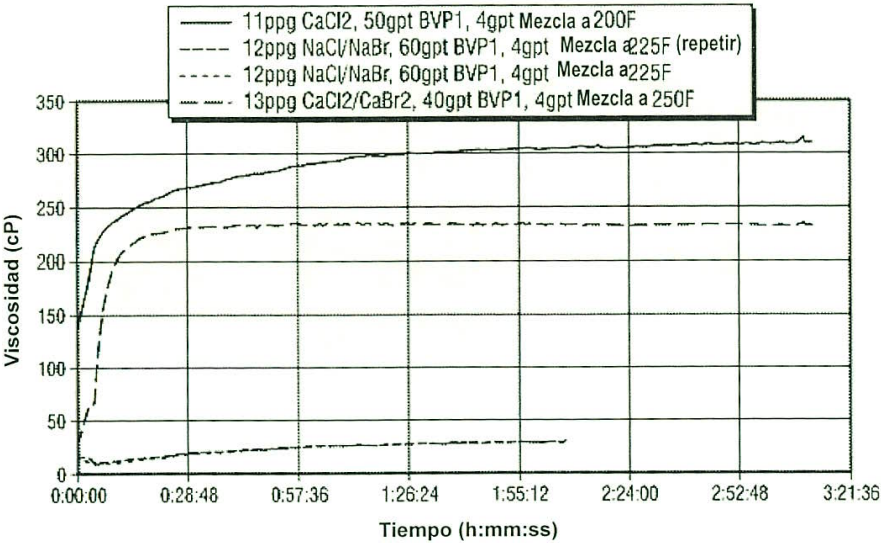


FIG. 18

Evaluación de desempeño de Mezcla Antarox BL-240 Alfol con varias soluciones salinas
a condiciones ambiente en Ofite M900 (510 s-1)
(Mezcla - 75% Antarox BL-240, 5% Anfol810-2, 17.5% Alfol6, 2.5% Agua DI)

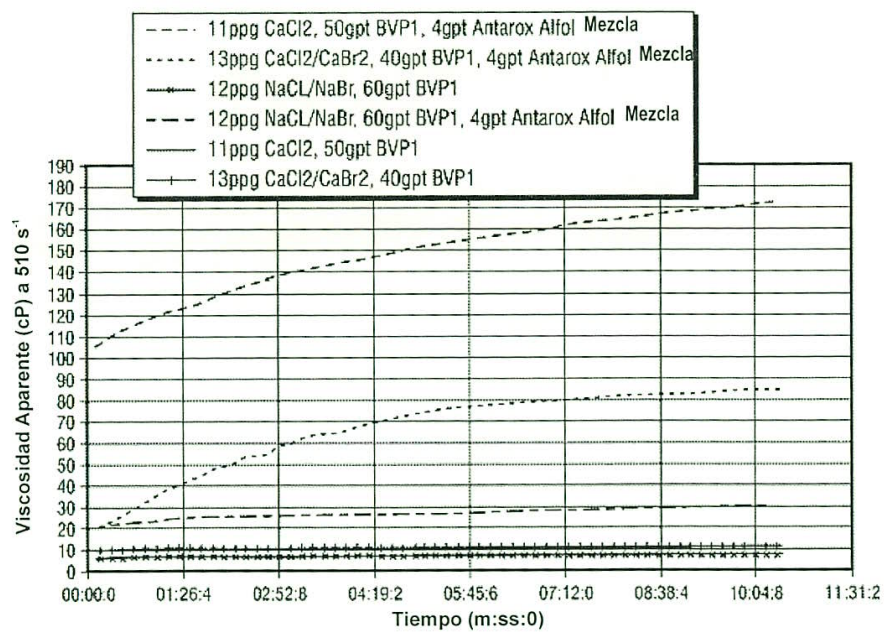


FIG. 19

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

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
9 August 2012 (09.08.2012)



(10) International Publication Number
WO 2012/106336 A2

(51) International Patent Classification:
C09K 8/12 (2006.01) B01F 17/00 (2006.01)
C09K 8/68 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2012/023323

(22) International Filing Date:
31 January 2012 (31.01.2012)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
13/019,375 2 February 2011 (02.02.2011) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **BAKER HUGHES INCORPORATED** [US/US]; 2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, TX 77019-2118 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **GUPTA, Satyanarayana, D.V.** [US/US]; 38 Webb Creek Place, The Woodlands, TX 77382 (US). **CHETTY, Madhukar** [US/US]; 3307 Almond Creek Dr., Houston, TX 77059 (US). **CARMAN, Paul, Scott** [US/US]; 20907 Jessica Rose Lane, Spring, TX 77379 (US).

(74) Agents: **JOHNSON, Rexford, A.** et al.; Parsons Behle & Latimer, 960 Broadway, Suite 250, Boise, ID 83706 (US).

(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).

[Continued on next page]

(54) Title: OIL FIELD TREATMENT FLUIDS

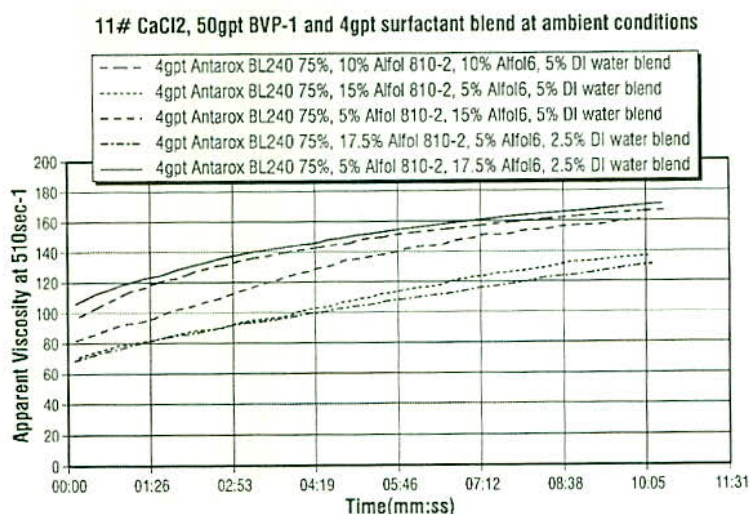


FIG. 7

(57) Abstract: A method of servicing a well is disclosed. The method comprises mixing ingredients to form a well servicing fluid. The ingredients comprise (i) at least one surfactant chosen from alcohol ethoxylates, C₄ to C₁₂ primary alcohols and ethoxylated propoxylated alcohols, (ii) a zwitterionic polymer prepared by inverse emulsion polymerization of at least one monomer A₆ comprising a betaine group and optionally one or more nonionic monomers B_n, and (iii) a saline based aqueous solution. The well servicing fluid is introduced into a hydrocarbon well.

000085

WO 2012/106336 A2



Published:

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

000086

COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 6181088 · Fax: (57 1) 6350824 · Email: info@clarkemodet.com.co

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de **BAKER HUGHES INCORPORATED.**

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en 2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, Texas 77019-2118 United States of America

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp 20824 y CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, con Cédula de Ciudadanía No. 40.017.374 de Tunja, y tp. 36448, con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos.

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y enseñanzas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 8) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en

a los días de

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

legal representative(s) of **BAKER HUGHES INCORPORATED.**

an organization existing under the laws of

and in present execution of its business activity, domiciled 2929 Allen Parkway, Suite 2100, Houston, Texas 77019-2118 United States of America

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp 20824 and CLAUDIA LUCIA CARO RAMIREZ, tp. 36448, identification card No. 40.017.374 of Tunja, residing in Bogotá, Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials, the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to, conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related object and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To ratify or not the officious agency.
- 8) I (we) hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.

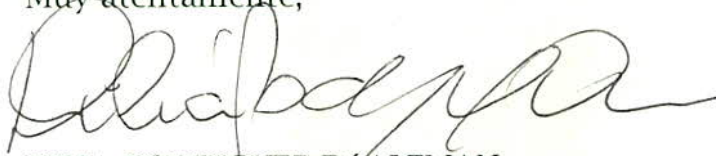
Granted and signed at

on this 18th day of September of, 2009

Firma / signature

Yo, **DILIA RODRÍGUEZ D´ALEMAN**, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53 Piso 6, Edificio Segovia Bogotá, Colombia, atentamente informo a usted que sustituyo el poder con que obro a la doctora **SILVANA MARÍA LÓPEZ DÍAZ**, domiciliada en Bogotá, identificada con la Cédula de Ciudadanía No. 22.468.787 y portadora de la tarjeta profesional No. 147.463 del CSJ, con las mismas facultades con que me fueron conferidas para este caso.

Muy atentamente,



DILIA RODRIGUEZ D´ALEMAN
C.C. 41.654.882 de Bogotá
TP 20824 CSJ

Acepto sustitución

SILVANA MARÍA LÓPEZ DÍAZ
C.C. No. 22.468.787
TP 147463 CSJ

000088

PRESENTACION PERSONAL

El anterior escrito fue presentado ante el

NOTARIO ONCE DEL CIRCUITO DE BOGOTÁ, D.C.

personalmente por Dilo Rodríguez

D. Alemon

quien exhibió la c.c. 41654882 de Bogotá

y Tarjeta Profesional No. 20824 C.S.J.

18 JUN 2013

Fecha

[Handwritten signature]

Guillermo Chávez Cristancho

NOTARIO



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

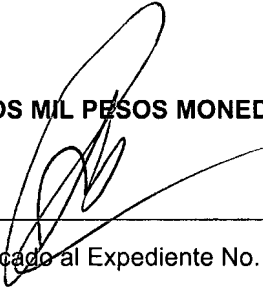
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 13 - 0063555
		Bogotá D.C., Junio 27 de 2013 - 11:43:41

RECIBIDO DE : CLARKE MODET NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	559956051	27/06/2013	74.410.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	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. 13-172857- -00000-0000

Fecha: 2013-07-22 14:42:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 90

000089

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



RECIBO DE CAJA

No. 13 - 0070689

Bogotá D.C., Julio 16 de 2013 - 14:54:26

RECIBIDO DE : CLARKE MODET NI 83.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	999999999	63461	27/06/2013		530.000.00
RECIBO DE CA	999999999	63508	27/06/2013		125.000.00
RECIBO DE CA	999999999	63549	27/06/2013		500.000.00
RECIBO DE CA	999999999	63612	27/06/2013		745.000.00
RECIBO DE CA	999999999	63613	27/06/2013		745.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
22 50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	30.000.00	660.000.00
			\$660.000.00

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

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-172857- -00000-0000

Fecha: 2013-07-22 14:42:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 90

000090

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Linea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Julio 16 de 2013 - 14:54:27



No. 13-172857- -00000-0000

Fecha: 2013-07-22 14:42:37 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 90

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE

☐

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 INVENCION 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 ☐